

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**  
**ESCUELA DE POSTGRADO**  
**FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA, MINERA**  
**Y METALURGICA**  
**MAESTRIA EN CIENCIAS MENCION INGENIERIA METALURGICA**



**ESTUDIO ELECTROQUIMICO SOBRE LA FORMACION**  
**DE COMPUESTOS DE PLATA DEPOSITADOS SOBRE**  
**ESPECIES SULFURADAS EN EL PROCESO DE**  
**LIXIVIACION DE CALCINAS DE ZINC**

**T E S I S**

**PARA OPTAR EL GRADO DE MAGISTER EN**  
**CIENCIAS ESPECIALIDAD**

**INGENIERIA METALURGICA**

**CESAR PAUL ORTIZ JAHN**

**LIMA - PERU**  
**1997**

## INDICE

	Página
INDICE.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	iii
PREFACIO.....	v
RESUMEN.....	vii
I. INTRODUCCION.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Característica del Trabajo.....	4
II. CONSIDERACIONES TEORICAS.....	7
2.1 ANTECEDENTES.....	7
2.1.1 Caracterización Mineralógica de los Productos de Lixiviación de Calcinas de Zinc.....	8
2.1.2 Aspectos Químicos y Metalúrgicos del Circuito de Lixiviación de Calcinas de Zinc.....	13
2.1.3 Estudios Preliminares sobre el Comportamiento Electroquímico de Sistemas Sulfurados.....	16
2.2 FUNDAMENTACION TEORICA .....	22
2.2.1 Interrelación Termodinámica de los	

Sistemas Involucrados.....	22
2.2.2 Aspectos Electroquímicos.....	23
2.2.2.1 Relación entre los Diagramas Eh-pH y la Electroquímica.....	23
2.3 DISCUSION TEORICA.....	34
III. METODOS EXPERIMENTALES.....	43
3.1 Plan de Investigación.....	43
3.2 Equipo.....	45
3.3 Fuente de Materiales.....	48
3.3.1 Materiales Sintéticos.....	48
3.3.2 Materiales Naturales.....	49
3.4 Preparación de los Electrodo de Trabajo.....	49
3.5 Métodos Generales de Experimentación.....	51
3.6 Plan Experimental.....	53
3.7 Presentación de Resultados.....	54
IV. RESULTADOS Y DISCUSION.....	56
a) Curvas de Polarización Electroquímica de lo Electrodo de Especies Sulfuradas en Electrolitos de $H_2SO_4$ y $Ag^+$ .....	57
b) Potenciales Mixtos para lo Electrodo de Especies Sulfuradas en Electrolitos de $H_2SO_4$ y $Ag^+$ .....	74
c) Discusión de los Resultados Obtenidos.....	97
V. CONCLUSIONES.....	138
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	144
ANEXOS.....	150
DETERMINACION DE PARAMETROS CINETICOS.....	151

## AGRADECIMIENTOS

El autor agradece infinitamente a la Empresa Minera del Centro del Perú (CENTROMIN PERU S.A.), especialmente al Departamento de Investigaciones Metalúrgicas (La Oroya, Perú), por haberme permitido desarrollar el presente trabajo en las instalaciones de la División Hidro Electrometalurgia de dicho Departamento. Mi gratitud al ex-Director del Departamento Ing. Julio Bonelli Arenas por darme la oportunidad de realizar y asesorarme en ésta Tesis. Al Ing. Ulises Palma, Jefe de la División Hidro Electrometalurgia, por su valiosa colaboración, guía y sus consejos técnicos. Al Ing. José Macassi y a todo el personal profesional y de apoyo técnico de la División mencionada, que sin su ayuda no hubiera sido posible concluir con el presente trabajo.

A la Universidad Nacional de Ingeniería, especialmente a los profesores de la Escuela de Post-Grado de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica quienes me impartieron sus enseñanzas y sabios consejos. Al

Ing. Pedro Pizarro, de la Facultad de Ingeniería Química de la UNI, quien me dió las bases y fundamentos en el manejo del "potenciostato. Al Ing. Oscar Silva, de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica, Profesor del Curso de Corrosión, quien me incentivó en el estudio de la electroquímica aplicada a la hidrometalurgia y revisó el presente trabajo. Al Ing. Edwilde Yoplac C., Profesor del Curso de Hidrometalurgia del Oro y la Plata, que también revisó y me dió valiosas sugerencias para concluir este trabajo.

A la Universidad Nacional del Centro del Perú, Facultad de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, lugar donde laboro, quienes permitieron poder realizar mis estudios de post-grado y la posibilidad de concluir con este trabajo.

A mi familia, especialmente a mi esposa Maya, mi hijo César y a mis padres, quienes en todo momento me dieron el apoyo y aliento durante mis estudios y para la consecución de este trabajo.

CESAR P. ORTIZ JAHN

## PREFACIO

El presente estudio nace como una iniciativa de la División Hidro Electrometalurgia del Departamento de Investigaciones Metalúrgicas de Centromín Perú S.A. (La Oroya), en el afán de profundizar sus conocimientos sobre el comportamiento de la plata en el Circuito de Lixiviación de Calcinas de Zinc, y de ese modo, obtener información confiable que ayude a incrementar la recuperación de la plata, a partir de los Residuos de Lixiviación de Zinc. En tal sentido, en este trabajo enfoca el estudio del comportamiento de la plata que acompaña a la calcina en el circuito de lixiviación de zinc interactuando con los sulfuros existentes en dicho material, empleando técnicas electroquímicas para determinar los mecanismos de las reacciones en los sistemas actuales de operación. Se espera esclarecer con el presente trabajo, algunos aspectos teóricos acerca del comportamiento de la plata en el sistema indicado, además contribuir en el establecimiento de aspectos prácticos que induzcan a una mejora económica del

circuito de lixiviación de Zinc de la Empresa Centromín Perú  
S.A.

CESAR PAUL ORTIZ JAHN

**T E S I S**

TITULO                    ESTUDIO ELECTROQUIMICO SOBRE LA FORMACION DE  
                                  COMPUESTOS DE PLATA DEPOSITADOS SOBRE ESPECIES  
                                  SULFURADAS EN EL PROCESO DE LIXIVIACION DE  
                                  CALCINAS DE ZINC

PRESENTADO POR            CESAR PAUL ORTIZ JAHN

**RESUMEN**

El entendimiento del comportamiento del ión plata en diferentes sistemas hidrometalúrgicos es de importancia relevante para su recuperación metalúrgica, así como su rol catalizando sistemas de lixiviación, especialmente de especies sulfuradas.



En el circuito de lixiviación de calcinas de zinc, la plata existente ( $\text{Ag}^\circ$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), se solubiliza en su forma iónica  $\text{Ag}^+$ , el cual al interactuar con los sulfuros existentes, principalmente el  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{PbS}$ , que en la etapa de tostación no han llegado a convertirse en óxidos, precipitan a la plata ya sea en forma metálica o como  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Estos precipitados se reportan en los residuos de lixiviación de zinc, los cuales son recuperados más adelante como concentrados sulfurados. La recuperación de este elemento va a depender de la naturaleza del precipitado formado sobre la superficie de los sulfuros como capa de  $\text{Ag}$  metálica fuertemente adherida o que precipite libremente como  $\text{Ag}_2\text{S}$  en forma de partículas muy finas del tipo coloidal que se mezclan finalmente con el azufre y la sílica gel formados con el ácido sulfúrico en la fase ácida del proceso de lixiviación .

En éste estudio se hace un análisis de la formación y estabilidad de los depósitos de  $\text{Ag}_2\text{S}$  ó  $\text{Ag}^\circ$ , el comportamiento de los iones  $\text{Ag}^+$  frente a las especies sulfuradas como el  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{PbS}$ , así como la estabilidad de los mismos en el medio lixivante ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), con la finalidad de establecer los mecanismos de reacción y la interacción entre las especies sólidas y los iones en solución.

Para el efecto, el método experimental empleado es el electroquímico, utilizando el análisis cualitativo y cuantitativo de las curvas de polarización potenciodinámicas en los sistemas mencionados, para lo cual se han usado como electrodos de trabajo, materiales sintéticos y naturales, las soluciones electrolíticas han sido preparadas con sustancias químicamente puras. El equipo empleado es el sistema de medición para corrosión modelo 331-3 (PARC), constituido por el potencióstato/galvanostato, programador, graficador, celda de corrosión y el cableado necesario.

La discusión de los resultados incluye el análisis de las curvas de polarización individuales obtenidas para efectos específicos sobre un electrodo de trabajo; así como la interacción entre las curvas producidas en cada espécimen que darán como resultado los potenciales mixtos de los sistemas incluidos. Dichos resultados serán contrastados finalmente con datos termodinámicos para sistemas similares.

## I. INTRODUCCION

### 1.1 Antecedentes

El comportamiento de la plata en el circuito hidrometalúrgico de zinc ha sido caracterizado por investigadores como J.E. Dutrizac y T.T. Chen, fundamentalmente desde un punto de vista mineralógico y químico (14,15).

Varios investigadores como M. E. Wadsworth, J. B. Hiskey, E. Peters, F. Crundwell, entre otros(9,10,11,12,19), han demostrado la evidencia que existen mecanismos electroquímicos que gobiernan las reacciones hidrometalúrgicas .

En años recientes, se han presentado trabajos de investigación concernientes al comportamiento de la plata en diferentes sistemas hidrometalúrgicos, básicamente, para analizar su comportamiento catalítico en la lixiviación de

otros minerales como la chalcopirita (1,2) y en la activación del FeS por  $\text{Ag}^+$  en circuitos de flotación(3). Una importante contribución al entendimiento de los aspectos electroquímicos del sistema Ag - S -  $\text{H}_2\text{O}$  es el presentado por G.W.Warren y colaboradores(3), donde establecen una relación entre el diagrama de Pourbaix, para el sistema Ag - S -  $\text{H}_2\text{O}$  y la oxidación y reducción electroquímica del  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Adicionalmente, existen otros estudios (4,5,6,7,8) que inciden en el análisis del comportamiento electroquímico de la plata metálica, en sistemas como: dimetil sulfóxido-haluro, medio alcalino con ión acetato presente, cloruro, thiourea.

## 1.2 Objetivos :

Para definir los objetivos del presente trabajo es necesario indicar que el fenómeno a ser estudiado se ubica dentro del Circuito Electrolítico de Zinc, específicamente en Centromín Perú (La Oroya). Los concentrados de zinc que son tratados en el mencionado circuito contienen cierta cantidad de plata (aprox.137 g Ag/t).

El circuito convencional consta de una primera etapa de tostación oxidante a muerte, donde siempre es posible observar cierta cantidad de azufre remanente en la calcina obtenida. Del análisis químico de la calcina, se tiene 3% de

azufre total y 1.6% de azufre como sulfuro, indicándonos que el 1.4% estaría como sulfato. La formación de sulfatos es principalmente debida al cambio de condiciones termodinámicas, especialmente esto se realiza en la etapa de enfriamiento de la calcina. La presencia de sulfuros en la calcina se debe a que ciertas partículas del concentrado no han tenido el tiempo de retención suficiente dentro del reactor o debido a las características mineralógicas de dichas partículas.

Como se podrá observar más adelante, la plata presente en la calcina se reporta principalmente como sulfato y plata metálica. Posteriormente, en la etapa de lixiviación neutra, la plata pasa a solución en forma de sulfato (en los primeros minutos del proceso), la cual precipitará ya sea como sulfuro o en estado metálico; el conocimiento del mecanismo de dicha precipitación es uno de los objetivos principales de este estudio. La solución lixiviada, al final del proceso no reporta plata disuelta, es decir todo pasa a formar parte del residuo de lixiviación.

En vista que el comportamiento de la plata en el circuito de lixiviación de calcinas de zinc es comprendido desde el punto de vista mineralógico y químico, además que dichos resultados no dan una explicación convincente acerca de los mecanismos que ocurren en cuanto a la precipitación

de la plata o sulfuro de plata; se hace necesario complementar dicho conocimiento.

En tal sentido, se propone estudiar las características de precipitación de la plata, para lo cual se usan diferentes electrodos de materiales sulfurados que son introducidos en soluciones ácidas conteniendo iones plata en solución, de tal forma que simulan las condiciones de operación. La aplicación de potenciales externos sobre dichos electrodos (polarización) permite comprender los fenómenos y mecanismos de las reacciones catódicas y anódicas, en un rango de potencial amplio, y bajo condiciones de acidez específicas (pH). La naturaleza de los compuestos que se forman puede ser entendida con la ayuda de los diagramas de Pourbaix. El conocimiento de la interacción galvánica o potenciales mixtos formados entre los diferentes materiales sulfurados y las condiciones de precipitación de los materiales de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$  y/o Ag Metálica), pueden permitir mejorar las condiciones operativas industriales y de esta forma incrementar las recuperaciones de este elemento valioso.

### **1.3 Característica del Trabajo**

En base a los objetivos presentados, este trabajo de investigación consiste en el análisis electroquímico de las reacciones en que el intervienen especies sólidas

involucradas en el proceso de lixiviación de calcinas de zinc, las cuales están constituidas por los sulfuros que no han sido eficientemente tostados en la etapa anterior. Es decir, se trata de comprender el proceso de precipitación de la plata, a partir de los iones  $\text{Ag}^+$  en solución en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ya sea como  $\text{Ag}_2\text{S}$  ó  $\text{Ag}$  metálica, partiendo de las observaciones de trabajos preliminares (14,15). En tal sentido, se usan electrodos de trabajo de especies como el  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , empleando materiales naturales o sintéticos tratando que sean los más puros posibles. A estos especímenes, se les sometió a sobre-potenciales (polarización), en electrolitos que asemejan las condiciones de operación convencional. Para el logro de este fin, se usa un sistema de medición de corrosión Modelo 331-3, constituido por un potencióstato/galvanostato, programador, graficador y celda electroquímica. Con este sistema, se obtienen las curvas de polarización (Potencial (E) vs. log. de densidad de corriente ( $\log i$ )), que nos sirven para predecir los mecanismos de las reacciones de los procesos, cuyo análisis se realiza con el auxilio de la termodinámica de soluciones, (Diagramas de Pourbaix ó Eh-pH). Independientemente del análisis individual de cada sistema, se estudian los sistemas combinados para diferenciar y observar los efectos galvánicos o potenciales mixtos ocasionados por la presencia de diferentes minerales sulfurados.

Además, el sistema de celda electroquímica permite la observación de los procesos, en forma macroscópica, al tratarse de electrodos puros de tamaño relativamente grande; de esta forma, es también una ayuda adicional para el estudio los mecanismos de reacción .



## II. CONSIDERACIONES TEORICAS

### 2.1 ANTECEDENTES

En la presente sección se revisan ciertos antecedentes bibliográficos que nos permitirán comprender mejor la problemática planteada. Se ha creído conveniente analizar estudios anteriores sobre el tema, como también la secuencia operativa en el circuito de lixiviación de calcinas de zinc donde se ubica el problema, así como criterios termodinámicos y de estudios electroquímicos sobre el tema, con la finalidad de fundamentar este estudio.

En primer lugar revisamos el artículo de J. E. Dutrizac (14) "Comportamiento de la Plata en Circuitos Hidrometalúrgicos de Zinc", y en el de T. T. Chen y J. E. Dutrizac (15) "Caracterización Mineralógica de Concentrados de Plata Producidos a partir de Residuos de Lixiviación Neutra de Zinc", en los cuales se hacen un análisis acerca de las características mineralógicas de las especies presentes durante los procesos que se llevan a cabo en el circuito indicado. Posteriormente se incluyen los datos

publicados por la Empresa Centromin Perú (13) "Operaciones Metalúrgicas de la Oroya", en este caso se describen las características operativas del circuito hidrometalúrgico del zinc y el seguimiento del contenido de plata en los diversos procesos.

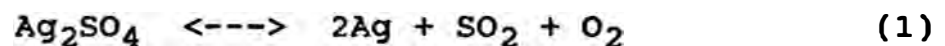
Un trabajo importante, que también es revisado es el publicado por G. W. Warren y otros (3) "Relacionamientos entre el Diagrama de Pourbaix para el Sistema Ag - S - H<sub>2</sub>O y la Reducción Electroquímica del Ag<sub>2</sub>S", donde se hacen ciertas comparaciones entre la termodinámica y la cinética electroquímica. Como antecedentes al presente trabajo, también analizamos los trabajos de D. W. Price y G. W. Warren (2) "La Influencia del Ión Plata en la Respuesta Electroquímica de la Chalcopirita y Otros Electroodos de Minerales Sulfurados en Acido Sulfúrico" y el de R. A. Narasaguodar y otros (18) "La Disolución Anódica de Electroodos de ZnS en Soluciones de Acido Sulfúrico"; en estos tres últimos trabajos se emplean técnicas potencioestáticas y analizan las curvas  $\log i$  vs E, que en nuestro caso será también la metodología a seguir.

### **2.1.1 Caracterización Mineralógica de los Productos de Lixiviación de Calcinas de Zinc.**

En los trabajos realizados por J.E. Dutrizac(14), al analizar el comportamiento de la plata en circuitos

hidrometalúrgicos de zinc, el estudio de microscopía clásica de secciones pulidas indica que la plata se encuentra en los concentrados de zinc en forma de inclusiones finamente discretas, como minerales de tetraedrita  $((\text{CuAg})_{12} \text{Sb}_4\text{S}_{13})$  ó Acantita  $(\text{Ag}_2\text{S})$  ó galena conteniendo plata. Ciertos estudios sugieren que 1500 ppm de Ag puedan encontrarse en forma de solución sólida en la esfalerita.

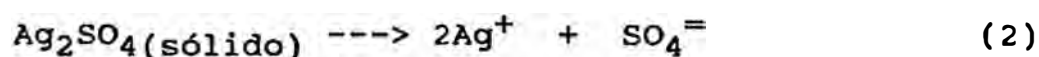
A  $1200^\circ\text{K}$  ( $927^\circ\text{C}$ ) y  $p_{\text{O}_2} \approx p_{\text{SO}_2} \approx 0.1$  atm, durante la tostación, la plata del concentrado se transforma en Ag metálica ó  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , dependiendo de las condiciones de operación y de la reacción reversible:



El  $\text{Ag}_2\text{S}$  puede existir encerrado en partículas de ganga o en los centros de los granos grandes, donde la oxidación es incompleta. Después de la tostación, la plata puede reportarse como Ag,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , AgCl y posiblemente  $\text{Ag}_2\text{S}$ . La mayor parte de la plata se reporta como  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , además de la Ag metálica, impregnada en el ZnO - Ferritas y algunos granos de silicatos. El sulfato de plata es fácilmente soluble en soluciones de lixiviación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , principalmente en altas concentraciones de este ácido.

Exámenes mineralógicos, empleando microscopía electrónica, de los residuos de lixiviación neutra, de los

residuos de lixiviación en alta acidez y concentrados de flotación preparados a partir de estos residuos, sugieren que la mayor parte de la plata es solubilizada en la etapa de lixiviación neutra y subsecuentemente precipitada ya sea como sulfuro, sobre la superficie de la esfalerita, o como un compuesto del tipo jarosita. Se conoce que la plata reacciona con esfalerita finamente dividida.



El sulfuro Ag Pb puede precipitarse sobre la superficie de la esfalerita en forma de capa porosa. Otra forma de ocurrencia de la plata en los residuos de lixiviación es una masa tipo gel, conteniendo Ag asociada a un hueco o rajadura; en algunos granos grandes, la gel puede estar formada por  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ó  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

En concentrados de flotación, a partir de residuos de lixiviación altamente ácidos, ocurre la plata: Ag, S y Se junto con pequeñas cantidades de sílica y hierro. En esos concentrados, también se observan inclusiones esféricas de azufre elemental - jarosita que pueden ser originados por la presencia de iones férricos:

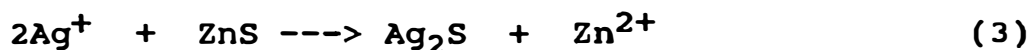


La plata fue identificada en esas inclusiones, como constituyente de la jarosita o como partículas discretas de sulfuro de plata conteniendo selenio.

En otro trabajo, realizado por T. T.Chen y J. E. Dutrizac<sup>(15)</sup>, se presenta una caracterización mineralógica de concentrados de flotación de plata, producidos a partir de residuos de lixiviación neutra de Zinc.

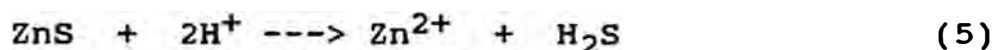
La presencia del  $\text{Ag}_2\text{S}$  en este tipo de concentrado es considerablemente menor; las capas no están extensivamente desarrolladas. El sulfuro de plata parece haber sido formado por reemplazo de la esfalerita y no es simplemente precipitado sobre la superficie de la esfalerita. Las capas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  no son más gruesas que  $1\mu\text{m}$ .

Se sugiere que el desplazamiento sistemático del Zn de la estructura de la esfalerita, y en un proceso el cual esencialmente resulta en un pseudomorfo del grano de esfalerita por  $\text{Ag}_2\text{S}$ , que puede ser representado por la siguiente reacción:



Adicionalmente a la ocurrencia discontinua de capas sobre la esfalerita, la plata también está presente como

granos aislados o como masa de partículas individuales sobre la esfalerita ( $<1\mu\text{m}$  de  $\text{Ag}_2\text{S}$ ); se observan ubicados en varios lugares activos durante la lixiviación neutra; colectivamente forman masas nebulosas porosas de  $\approx 10\mu\text{m}$ . La plata está difusamente presente y esto indica que la masa está compuesta de numerosos granos diminutos individuales de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Aunque el mecanismo de reacción de la precipitación no es conocido, podría incluirse el ión liberado de sulfuro por ataque localizado de la esfalerita.



Pequeñas cantidades de ácido podrían ser encapsuladas en los poros de la esfalerita en el circuito de lixiviación neutra y retenido allí lo suficiente para generar la cantidad necesaria de  $\text{H}_2\text{S}$  disuelta para precipitar la Ag.

El  $\text{Ag}_2\text{S}$  también ocurre como partículas discretas no asociadas con la esfalerita ( $\approx 10\mu\text{m}$ ). A pesar de la presencia de un número de granos de  $\text{Ag}_2\text{S}$  y bordes de  $\text{Ag}_2\text{S}$  o precipitados sobre la esfalerita, la mayor ocurrencia de la plata en los concentrados bajos en plata parecen ser las inclusiones diminutas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  en azufre elemental y/o sílica gel.

### 2.1.2 Aspectos Químicos y Metalúrgicos del Circuito de Lixiviación de Calcinas de Zinc.

En esta parte, se hace un análisis de un circuito hidrometalúrgico convencional, para la obtención del Zinc metálico. La Planta de Zinc de Centromín Perú<sup>(13)</sup>, ubicada en la Oroya - Perú, consta de un circuito de Tostación - Lixiviación - Purificación - Electrodeposición. Los datos operativos nos indican los siguientes análisis químicos para la plata en diferentes etapas:

a) Concentrado de Zinc (Alimento a Tostación):

$$\frac{\text{Ag(g/TM)}}{137}$$

b) Calcina de Zinc (Alimento a Lixiviación):

$$\frac{\text{Ag(g/TM)}}{207}$$

c) Residuo de Lixiviación (Sólidos Lixiviados):

$$\frac{\text{Ag(g/TM)}}{480}$$

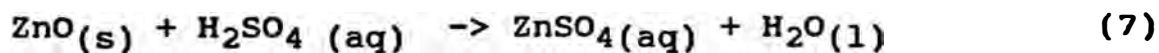
En los otros productos de dicho circuito, como los residuos de purificación, solución pura, electrolito de zinc, electrolito gastado y el zinc moldeado, no se reporta Ag en los análisis químicos, lo cual indica que la mayor

parte de la plata se encuentra en los residuos de lixiviación, esta afirmación está respaldada por el trabajo de J.E. Dutrizac<sup>(14)</sup> y también por análisis químicos.

Una observación importante puede realizarse, en base a los análisis anteriores; el contenido de plata se va incrementando, desde el momento que ingresa el concentrado, hasta cuando se obtiene el residuo; considerando que dicho incremento se realiza en fase sólida.

La secuencia operativa de la lixiviación neutra de la calcina de zinc es la siguiente :

- a) Cargado del Spent, el cual debe tener 150g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l y un p.e. = 1200.
- b) Agregado de una primera carga de calcina, cuya operación dura 30 minutos; en la cual debe producirse la siguiente reacción<sup>(21)</sup> :

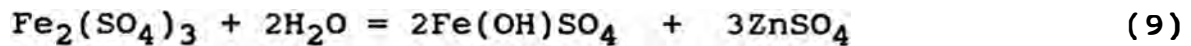
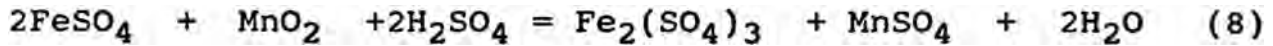


El proceso es exotérmico  $\Delta H = 21,590 \text{ Cal/molg}$ , aumentando la temperatura hasta 45 - 50°C.

- c) Adición del mineral de manganeso, con la finalidad de oxidar al hierro ferroso a hierro férrico como Fe(OH)SO<sub>4</sub>

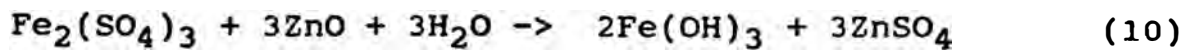


el cual posteriormente es hidrolizado a hidróxido férrico; las reacciones posibles son:



La primera reacción es posible cuando se encuentra en un medio ácido y la segunda es solamente posible al final de la lixiviación, cuando se ha consumido todo el ácido y la solución se encuentra prácticamente neutra; juntamente con el hierro precipitado se elimina el arsénico y el antimonio, es por esta razón que se necesita una cierta cantidad de hierro presente en la solución para eliminar estas impurezas.

- d) Agitación durante 120 minutos hasta que la acidez alcance 40g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /l. Es importante hacer notar que la acidez disminuye bruscamente en los primeros 5 minutos hasta 10g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /l, donde al final, alcanza aproximadamente los 5g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /l.
- e) Agregado de una segunda carga de calcina, cuya operación dura 15 minutos ; ésta se realiza con la finalidad de precipitar el sulfato férrico, en forma de hidróxido férrico, mediante la reacción siguiente:



Es aquí donde se eliminan las otras impurezas como el arsénico, antimonio, germanio, silice en forma de sales básicas.

f) Adición de mineral de manganeso.

g) Agitación durante 60 minutos.

h) Bombeo a planta de separación de sólidos.

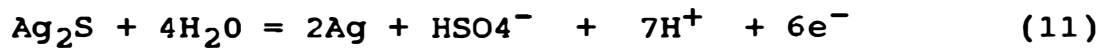
La importancia de esta descripción radica en la comprensión del proceso de lixiviación de zinc y establecer los parámetros importantes para el trabajo experimental.

### 2.1.3 Estudios Preliminares Sobre el Comportamiento Electroquímico de Sistemas Sulfurados

Uno de los trabajos más importantes realizados en esta investigación, es el presentado por G. W. Warren y colaboradores<sup>(3)</sup> quienes relacionan los diagramas de Pourbaix para el sistema Ag - S - H<sub>2</sub>O y la oxidación y reducción electroquímica del Ag<sub>2</sub>S. En primer lugar, desarrollan el diagrama Eh - pH, calculado a partir de los

datos termodinámicos disponibles para 25°C. Dichos diagramas presentan la dependencia del equilibrio electroquímico sobre la concentración de  $[Ag^+]$  y el azufre total disuelto.

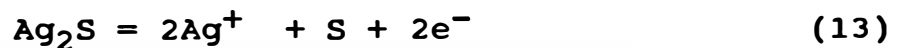
El circuito abierto o potencial de reposo de los electrodos de  $Ag_2S$ , preparados artificialmente, se ha encontrado ser dependiente del  $Ag^+$  y del sulfato total disuelto. El potencial de reposo es independiente del pH. Las siguientes reacciones pueden ser propuestas como reacciones determinantes de potencial en soluciones ácidas:



$$E = 0.408 + 0.010 \log [HSO_4^-] - 0.069pH \quad (11a)$$



$$E = 0.799 + 0.059 \log [Ag^+] \quad (12a)$$

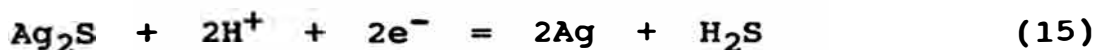


$$E = 1.008 + 0.059 \log [Ag^+] \quad (13a)$$

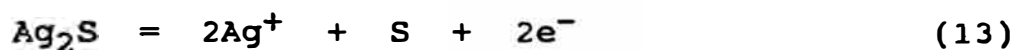


$$E = 0.506 + 0.007 \log [Ag^+]^2 [HSO_4^-] - 0.052 pH \quad (14a)$$

Los balances de masa realizados en potenciales reductores sugieren la reacción.



con la competente reacción de evolución de hidrógeno. La reacción del hidrógeno llega a ser menos importante a medida que la superficie llega a cubrirse más completamente con plata elemental debido al gran sobrevoltaje de hidrógeno sobre la plata. Similares experimentos anódicos han presentado, que al menos una parte del mineral reacciona de acuerdo a :



La otra parte se oxida a  $\text{SO}_4^{=}$  ó  $\text{HSO}_4^-$ . La precipitación de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sobre la superficie del  $\text{Ag}_2\text{S}$  durante el barrido de potencial anódico tiene un efecto pasivante sobre la corriente. Esto ocurre igual para electrolitos en los que la concentración de Ag en el bulk es menor que la saturación del  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . En este trabajo se demuestra que existe relación entre los resultados experimentales usando técnicas electroquímicas con las predicciones termodinámicas (diagramas de Pourbaix).

En otro trabajo experimental, D. W. Price y G. W. Warren (2) analizan la influencia del ión plata sobre la respuesta electroquímica de la chalcopirita y otros electrodos de minerales sulfurados en ácido sulfúrico. En el cual después de un cuidadoso análisis de la voltametría cíclica para electrodos de  $\text{CuFeS}_2$  en la presencia de ión

plata, se indica la formación de  $\text{Ag}_2\text{S}$  y  $\text{Ag}$  metálica sobre la superficie de la chalcopirita y que la voltametría cíclica para el  $\text{CuFeS}_2$  en solución conteniendo  $\text{Ag}^+$ , es una integración de las respuestas electroquímicas para el  $\text{CuFeS}_2$  y el  $\text{Ag}_2\text{S}$ . La formación del  $\text{Ag}_2\text{S}$  puede deberse a:



Con una reacción de regeneración :



La formación de la plata metálica puede ser debida a la reacción:



Las adiciones de  $\text{Ag}^+$  sobre un óptimo aproximado de  $10^{-3}$  M dan como resultado corrientes anódicas más altas para los electrodos de  $\text{CuFeS}_2$ . Concentraciones de  $10^{-2}$  M, y más grandes, causan un decremento en la corriente, el cual es atribuido a la precipitación del  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Se cree que la aparente catálisis ocurre a través de un cambio en la morfología o conductividad de la capa de azufre normalmente protectora la cual se forma sobre la chalcopirita a través de las reacciones que incluyen  $\text{Ag}_2\text{S}$  ó  $\text{Ag}$  elemental.

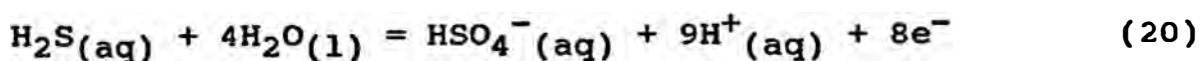
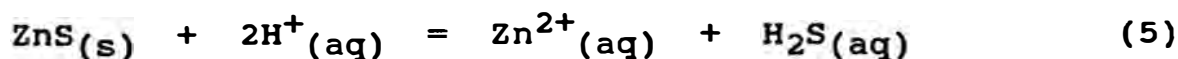
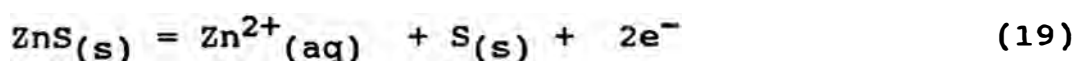
Con fines de comparación se realizaron experimentos exploratorios, para determinar los efectos de la plata sobre electrodos de ZnS y PbS. Antes de que las pruebas electroquímicas sean corridas, se sumergieron muestras de esfalerita en 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conteniendo 1 - 2 M Ag<sup>+</sup>, durante 20 minutos. Después de este tratamiento, pequeños lunares de cristales coloreados de plata fueron visibles sobre la superficie de la esfalerita, los cuales fueron identificados como plata elemental por difracción de rayos X Guinier. En el caso de la galena, no pudo ser observada la plata directamente, pero la difracción de rayos X indicó la presencia de plata elemental.

En ambos casos, ninguna otra especie de plata, como el Ag<sub>2</sub>S pudo ser detectada sobre la superficie del mineral. La disolución anódica del ZnS en la ausencia de plata disuelta es atribuída a la siguiente reacción :



En las regiones de potencial más altas, un incremento en la concentración de Ag<sup>+</sup>, incrementa debilmente la densidad de corriente, lo cual puede indicar un incremento de la velocidad de disolución del ZnS. Un fenómeno similar se observa en los electrodos de PbS.

En el trabajo presentado por Ram A. Narasagoudar y colaboradores<sup>(18)</sup>, se discute la disolución anódica de electrodos de ZnS en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los estudios de polarización presentaron que el Zn<sup>2+</sup> y el S fueron producidos en soluciones ácidas. Los electrodos fueron fabricados presionando mezclas de ZnS más brea (5 - 15%) y sinterizados a 800°C en una atmósfera de N<sub>2</sub>. Los potenciales a circuito abierto fueron considerados como potenciales mixtos, resultando como una consecuencia de la disolución anódica del ZnS y la reducción catódica del S ó O<sub>2</sub>. Las eficiencias de corriente y las proporciones Zn<sup>2+</sup>/S fueron determinados en 0.5 y 0.85 V vs SHE. Los resultados indicaron la ocurrencia de pasos de disolución electroquímica y química también como una posterior oxidación del H<sub>2</sub>S, como sigue:



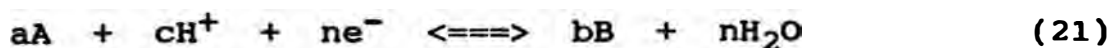
La disolución total parece estar limitada por la transferencia de masa, probablemente ya sea por la difusión del Zn<sup>2+</sup> a través de la capa reactante al bulk de la solución o la disolución del precipitado Zn(OH)<sub>2</sub> en la capa reactante por la difusión del H<sup>+</sup> dentro de la capa.

## 2.2 FUNDAMENTACION TEORICA

### 2.2.1 Interrelación Termodinámica de los Sistemas Involucrados

.. Una de las mejores formas de describir la termodinámica de los sistemas acuosos (Ej. S - H<sub>2</sub>O, MS - H<sub>2</sub>O, etc.) es el diagrama Eh-pH o diagrama de Pourbaix, los cuales representan la estabilidad de determinadas fases que están presentes en dichos sistemas y dependiendo de la forma como se llegue a dicho estado es posible alcanzar una mejor representación. También es necesario anotar que existen anomalías frente a observaciones hidrometalúrgicas comunes<sup>(19)</sup> donde se puede ver que es función del tiempo, a tiempos más largos mejor concordancia, para tiempos cortos es inadecuado. Es decir las zonas de predominancia, a veces no se ubican conforme a lo hallado prácticamente. Sin embargo el diagrama puede ser corregido para representar pseudomorfos adecuados.

Las reacciones en soluciones acuosas pueden ser estudiadas <sup>(23)</sup> en términos de reacciones electroquímicas, la ecuación general escrita en forma de reducción es :





Y la ecuación que relaciona el Eh y el pH es:

$$Eh = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b}{a_A^a} - 2.303 \frac{RT}{nF} c \text{ pH} - \frac{RT}{nF} m \ln a_{H_2O} \quad (22)$$

donde  $Eh = \phi - \phi_{ref}$  (22)

y

$$\Delta G^\circ = -a\mu^\circ_A - (c-n)\mu^\circ_{H^+} - n/2\mu^\circ_{H_2} + b\mu^\circ_B + m\mu^\circ_{H_2O} \quad (24)$$

Para una mejor comprensión es necesario establecer los relacionamientos termodinámicos del ión plata respecto a las especies involucradas en el sistema de lixiviación de zinc, respecto a otras especies mineralógicas.

En tal sentido, presentamos los diagramas de Pourbaix en las condiciones de operación considerados y previstos de acuerdo al esquema experimental propuesto. Consideramos los diagramas de Ag, Zn, Fe, Pb, S, H<sub>2</sub>O; Figs. 1 al 5.

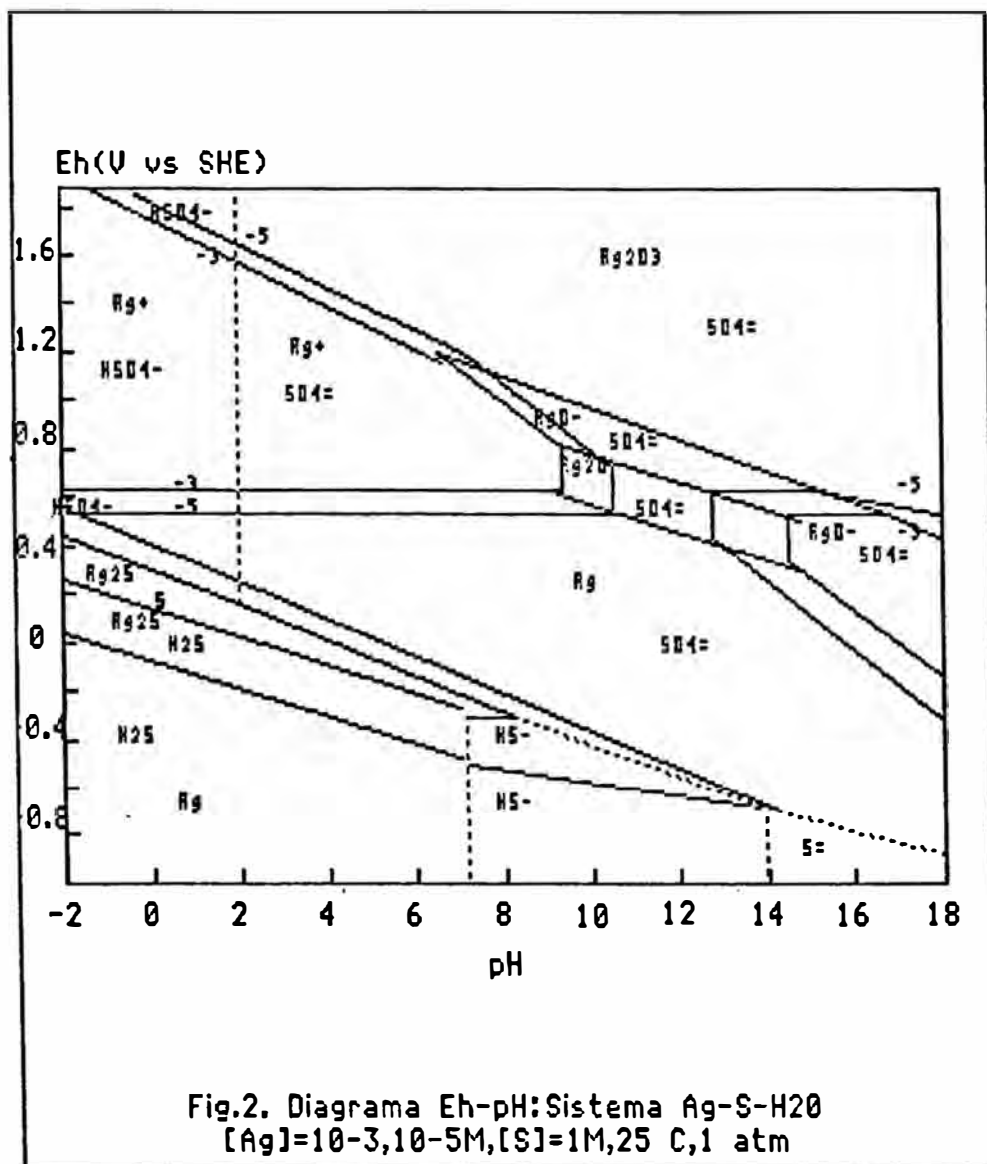
### 2.2.2 Aspectos Electroquímicos

#### 2.2.2.1 Relación entre los Diagramas Eh-pH y la Electroquímica.

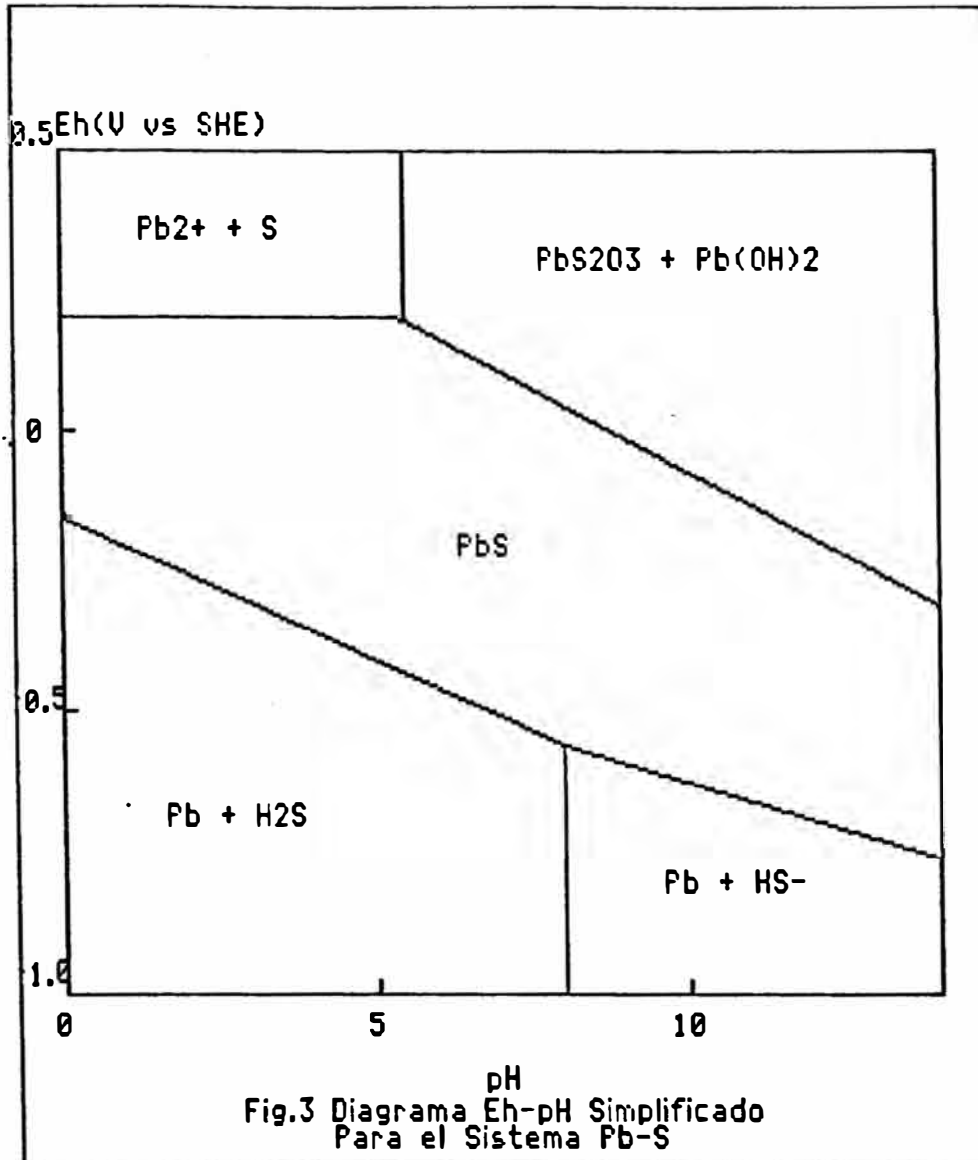
Para fundamentar este aspecto nos vamos a referir a los artículos publicados por E. Peters<sup>(19)</sup> y por D. C. Silverman<sup>(22)</sup>. El primero indica que los diagramas Eh - pH

no solamente expresan las propiedades termodinámicas de los compuestos, iones y fases que se presentan en los sistemas acuosos. Ellos también reflejan un modelo electroquímico de lixiviación. Se presume que un mineral sulfurado en condiciones lixiviantes dá electrones a un oxidante. Si esto es así el potencial del mineral es gobernado por la cinética electroquímica, tanto del proceso anódico (oxidación del mineral) y del proceso catódico (reducción del oxidante). Una consecuencia importante de un mecanismo de lixiviación electroquímico es que la velocidad de lixiviación está completamente determinada por la naturaleza física y





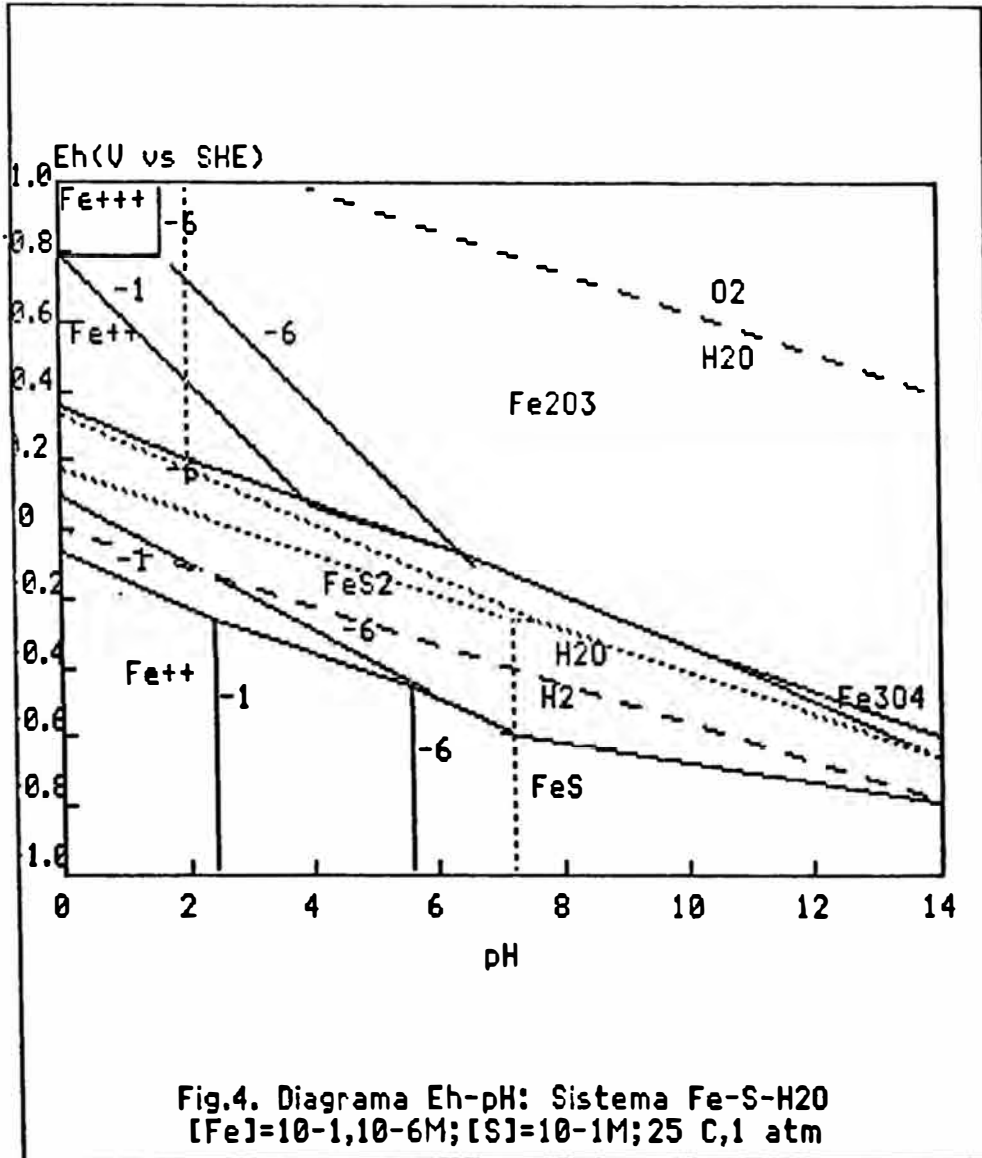
Sin embargo, el potencial será determinado en el mayor número de los casos por un proceso de estado estacionario de la interacción de las reacciones anódicas y catódicas. Si este potencial de estado estacionario puede



ser duplicado sobre la superficie del mineral sin la presencia del agente oxidante, la superficie del mineral debe de comportarse exactamente como en la lixiviación, ambos con respecto a los cambios físicos y químicos y con respecto a la velocidad.

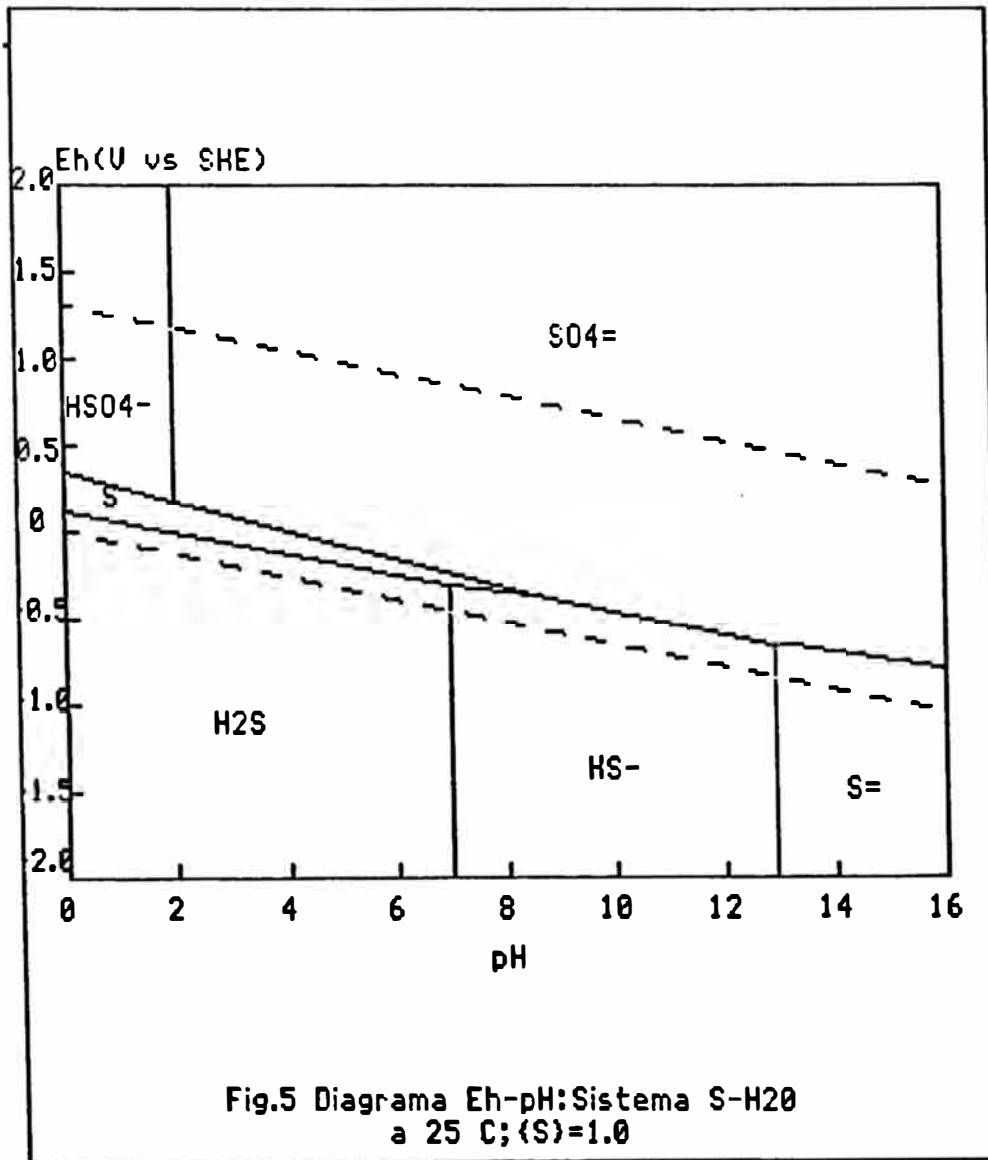
Este potencial no puede ser más alto que el potencial reversible del oxidante que realmente está absorbiendo electrones desde la superficie, ni puede ser más

bajo que el potencial bajo el cual, el mineral es estable termodinámicamente.



D.C.Silverman(22) hace una aplicación de los diagramas Eh - pH para predecir la corrosión. Indica que estos diagramas son útiles para el ingeniero en corrosión debido a que el pH es una medida de la acidez y el potencial es una medida del poder oxidante. En este trabajo el autor

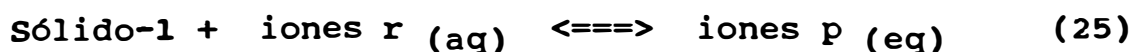
presenta el propósito del uso de estos diagramas en conjunción con la medición del pH en términos de molalidad y el potencial de corrosión que puedan ayudar en el diagnóstico de problemas de corrosión reales, corriendo pruebas experimentales preliminares.



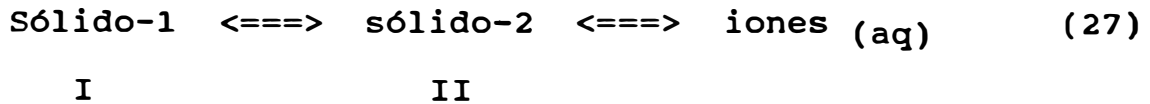
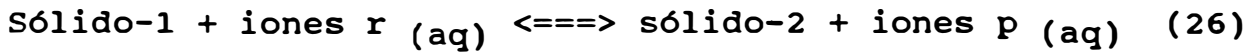
J.B.Hiskey y M.E.Wadsworth<sup>(11)</sup> indican que un problema inherente con la directa aplicación de los

diagramas tipo Pourbaix en sistemas cinéticos es la posible formación de fases intermedias metaestables. Esas fases frecuentemente resultan y pueden ser atribuidas a la lentitud en las fases de transición sólidas y a la cinética química lenta asociada con los productos de reacción. Mientras que las fases metaestables pueden ser descritas en los diagramas de Pourbaix, si los datos termodinámicos son conocidos, aquí no hay forma de predecir su presencia en un sistema cinético, a partir de solamente consideraciones termodinámicas. Mientras que los factores cinéticos explican la formación de fases metaestables, esas fases desarrollan potenciales, los cuales resultan en la formación de sólidos intermedios en secuencia, progresando desde estados de potencial más bajo hacia aquellos de potenciales más altos. La formación de estados metaestables en sistemas hidrometalúrgicos es de importancia práctica ya que el producto final pueda ser metaestable, como en el caso de la formación de azufre elemental.

M. E. Wadsworth<sup>(9)</sup>, al hacer el análisis de las reacciones en la lixiviación de sulfuros y metales, indica que las reacciones que representan la disolución de tales compuestos frecuentemente pueden ser caracterizados por uno o más de los siguientes tipos de reacciones de superficie:







donde iones  $r$  son los iones reactantes y iones  $p$  son los iones producto. Los productos intermedios o finales formados pueden ser capas de sólido, que requieren de una difusión en fase sólida para que proceda la reacción, o iones en solución que puedan influir la cinética por control del potencial mixto del sólido.

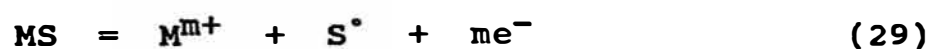
El potencial directamente puede afectar la cinética de la reacción, si descargas lentas son incluidas, y puede también servir para estabilizar fases sólidas intermedias. Las reacciones de transferencia de carga interfaciales son importantes en sistemas hidrometalúrgicos en los que se incluyen la conducción de electrones en sólidos. En sistemas cortocircuitados internamente (sin aplicación externa de voltaje), el sólido asume un potencial mixto determinado por procesos anódicos y catódicos separados espacialmente. En el potencial mixto, la suma de todas las corrientes anódicas,  $\Sigma I_a$ , es igual a la suma negativa de todas las corrientes catódicas, tal que:

$$\Sigma I_a = - \Sigma I_c \quad (28)$$

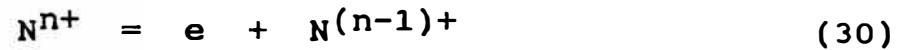
donde  $I_a = i_a A_a$  y  $I_c = i_c A_c$ , los términos  $A_a$  y  $A_c$  son las áreas anódica y catódica respectivamente;  $i_a$ ,  $i_c$  son las respectivas densidades de corriente. Como sucede en los procesos de corrosión, pueden ser operativos dos tipos de regímenes de potenciales mixtos (es decir celdas locales y pares galvánicos). El tipo de celda local incluye una fase simple teniendo a las regiones anódicas y catódicas sobre su superficie, tal que el área superficial del sólido es igual a la suma de las áreas anódica y catódica .

Un par galvánico es operativo donde dos o más fases sólidas están en contacto eléctrico. En esta unión cada sólido asume su comportamiento anódico o catódico y tiene su propia área superficial separada para la reacción.

La predisposición electroquímica para la transferencia de carga en reacciones reversibles simples pueden ser expresados cuantitativamente por la ecuación de Butler - Volmer. Esta ecuación fundamental de la electródica relaciona la densidad de corriente en una interfase solución sólido para un sobre potencial establecido. Para las reacciones de semicelda (para un proceso simple de transferencia de electrones ).



y



Es decir cuando un sulfuro metálico está en contacto con un oxidante en solución acuosa, resultará en un par de corrosión que incluyen reacciones anódicas y catódicas netas, en cuál se establecerá un potencial mixto de estado estacionario. Las expresiones de Butler - Volmer para las densidades de corriente anódica,  $i_a$ , y catódica,  $i_c$  son :

$$i_a = Z_a F K_a \exp[\beta_a n_a FE/RT] - Z_a^a F K_a (M^{m+}) \exp[-(1-\beta_a) n_a FE/RT] \quad (31)$$

y

$$i_c = Z_c F K_c [N^{(n-1)+}] \exp[\beta_c n_c FE/RT] - Z_c F K_c [N^{n+}] \exp[-(1-\beta_c) n_c FE/RT] \quad (32)$$

Cuando están en contacto eléctrico los minerales conductores o semi conductores, están sujetos a lixiviación simultánea en el mismo proceso, pueden ocurrir interacciones galvánicas lo que puede causar un mejoramiento en la corrosión de uno o más miembros del régimen mineral operados electroquímicamente y la protección catódica de otros de los miembros minerales.

Los minerales con el más bajo potencial de "reposo" reaccionarán anódicamente, mientras que, el comportamiento catódico (pasivación) puede ser impuesto sobre el mineral con el más alto potencial de reposo incluido en el proceso.

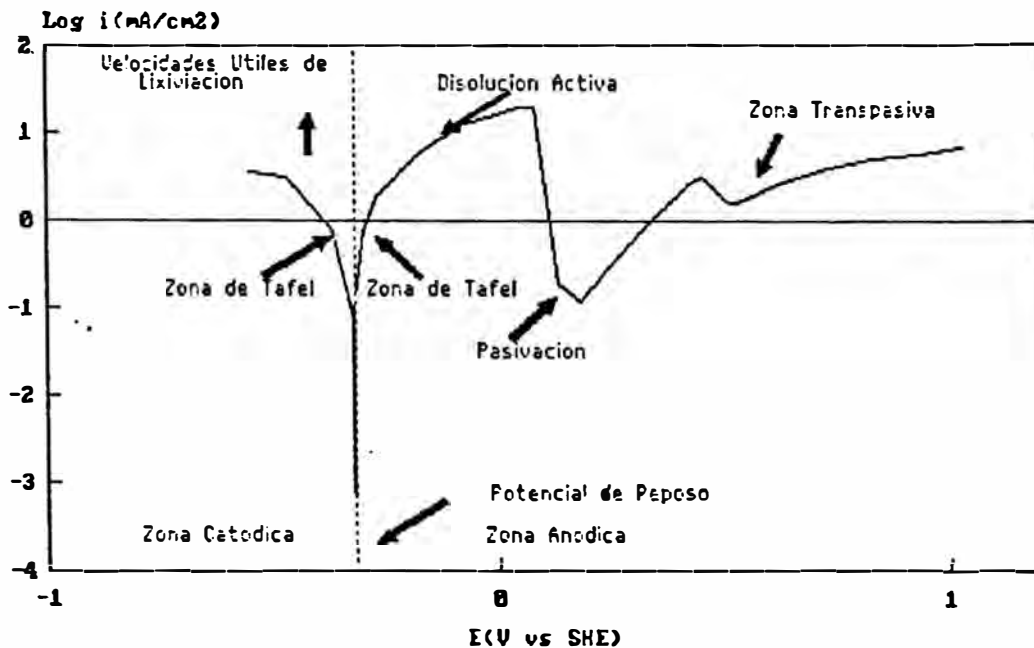
### 2.3 DISCUSION TEORICA

En base a las consideraciones previas, el presente estudio consistirá en el análisis de las curvas de polarización. Se entiende por polarización a la desviación del potencial de estado estacionario o de reposo, también puede definirse como el desplazamiento del potencial de electrodo resultante de una corriente neta. La magnitud de la polarización frecuentemente es medido en terminos de sobrevoltaje ( $\eta$ ).

#### Curvas de Polarización

Las curvas de polarización son las representaciones gráficas de la relación corriente - sobrepotencial.(Fig.6)

Fig.6 DIAGRAMA DE POLARIZACION  
(En escala semilogaritmica)



La lixiviación como proceso electroquímico, se debe a la actuación de pilas, en las que la disolución metálica ocurre en las regiones anódicas; en este caso el proceso no afecta por igual a toda la superficie ya que en las regiones catódicas no hay ataque. En este caso existe una corriente anódica positiva (por convención)  $I_a > 0$ , que es responsable de la corrosión metálica (o lixiviación).

En casos reales, no existe flujo de corriente externa, y la electroneutralidad de la materia exige que tenga lugar una semireacción catódica que consuma los  $e^-$  liberados en la semireacción anódica, produciéndose una corriente catódica negativa,  $I_c < 0$ . En el proceso global:

$I_t = I_a + I_c = 0$  y en ausencia de influencias externas se tiene:

$$I_a = |I_c| = I_{corr} \quad (33)$$

pero dado que  $I_a$  está compensada por otra corriente de signo contrario, es inaccesible a una medida directa, teniendo que recurrirse a experiencias de polarización para poder estimar  $I_{corr}$  por vía electroquímica.

La polarización o movimiento del potencial con respecto al  $E_{corr}$  (Potencial de Reposo o de Estado Estacionario), se consigue con una fuente de corriente constante (Potenciostato), que impone a la probeta del especimen en estudio (Electrodo de Trabajo) el potencial deseado con respecto a un Electrodo de Referencia por el que no circula corriente. Los experimentos se realizan en una celda electroquímica que utiliza un electrodo auxiliar (de material inerte: grafito o platino) para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y hace pasar una corriente neta entre los dos.

En el presente análisis, las curvas de polarización anódica representan aspectos de mucha importancia ; ya que en ellos pueden observarse cambios bruscos en los valores de la intensidad de corriente (o densidad), llamados puntos críticos, lo cual determina cambios en la superficie

atacada, esto nos indica la formación de "capas pasivas", que impiden que el material se siga disolviendo, o se disuelva en una forma mas lenta. Estos fenómenos son críticos y afectan directamente en la velocidad de disolución. De otra forma también podrían contribuir en una disolución más rápida (efecto catalizador). Es importante remarcar que un electrodo mineral establecerá y mantendrá un cierto potencial de "equilibrio real" o estacionario que no solamente depende de la composición de la solución, si nó tambien de la composición de la fase sólida.

Para evitar confusiones es importante diferenciar las definiciones de los potenciales de reposo o estacionarios con la de los potenciales de equilibrio:

1. Los potenciales de equilibrio corresponden a la igualdad de velocidades de las reacciones con participación de las formas oxidada y reducida de la misma sustancia, y el potencial de reposo, a la igualdad de velocidades sumarias de las reacciones catódicas y anódicas para varios sistemas diferentes, donde todas las especies electroactivas definen el potencial.
2. Para el potencial de equilibrio la composición de las fases es constante. Si el potencial es de reposo, la composición química del sistema varía paulatinamente.

3. El potencial de equilibrio no depende del estado de la superficie del electrodo. El potencial de reposo en principio depende de todos los factores que influyan sobre la velocidad de los procesos electródicos.

Con esta base planteamos el siguiente esquema teórico: someter a las especies sólidas (electrodos de trabajo: ZnS, PbS, FeS<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>S) es decir a las especies que se van a encontrar principalmente en el sistema de lixiviación de zinc y que van a interactuar activamente en el sistema; fundamentalmente para analizar el comportamiento de la plata en los primeros instantes de la lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Spent de la Electrodeposición de Zinc), cuando la acidéz es alta y a la temperatura de operación (≈40°C), que es cuando la plata se precipita ya sea como Ag o Ag<sub>2</sub>S y determinar su relación con los otros sulfuros presentes en el sistema. El detalle de los experimentos se expondrá más adelante.

El análisis consistirá, en primer lugar en la comparación de curvas de polarización individuales de cada sistema, con los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) y predecir la presencia de los compuestos que puedan estar involucrados en determinadas condiciones de operación. Específicamente, el pH estará establecido por las condiciones de acidéz o basicidad impuestas (normalmente para cada sistema se considerará constante). Por lo tanto los valores que



variarán serán los del potencial (Eh). Dado que los diagramas Eh pH representan zonas de estabilidad termodinámica de los compuestos involucrados en un sistema, podríamos utilizarlos en forma referencial y compararlos con los diagramas de polarización que relacionan el potencial (E) vs log i.

En los diagramas de polarización (ver Fig.6) se observan características definidas de un proceso de disolución. En el potencial de reposo (en el cual no se observan cambios en los valores de corriente), la disolución dependerá de las características del sistema y de la solubilidad de los sólidos incluidos. Generalmente se observa, inmediatamente después, la zona de disolución activa, en el caso de estudios cinéticos de corrosión, es en esta zona donde se determinan las conocidas pendientes de Tafel (anódica y catódica), cuya intersección es la que define el  $I_{corr}$  y el  $E_{corr}$ , que son los parámetros necesarios para determinar la velocidad de corrosión. En nuestro caso podríamos usar este criterio, no para determinar una medida de la velocidad, si' nó como una forma de predecir comparativamente (a partir de sus pendientes) que proceso puede ser llevado a cabo mas rápidamente, cuando se comparan dos o más curvas de diferentes sistemas (o variación de condiciones).

Posteriormente a esta zona activa se observan zonas de "difusión", donde la velocidad de disolución disminuye, se caracterizan por cambios en la pendiente de la curva (es decir la velocidad se hace casi constante). En el ejemplo de la Fig.6 no se presenta ésta zona de difusión. En muchos casos de disolución se pueden presentar la zonas de "pasivación", que se caracteriza por la disminución drástica de la velocidad, es decir se revierte la zona activa a valores más bajos de corriente , que indican la formación de capas de compuestos insolubles en el electrolito de trabajo, en determinados valores de potencial. En algunos casos ésta pasivación persistirá en amplios valores de potencial, lo que indica que la capa pasiva aumenta. En valores más altos de potencial se pueden presentar las zonas transpasivas, que consiste en la disolución de esta capa pasiva, dando lugar al incremento en los valores de la corriente.

En diferentes procesos hidrometalúrgicos estudiados, se observan algunos ciclos repetidos de activación pasivación - transpasivación , que pueden ser atribuidos a la formación de compuestos intermedios insolubles sobre la superficie de los electrodos. El análisis de la forma de estas curvas, para diferentes valores de potencial, pueden ser comparados con los diagramas Eh-pH, para hacer una predicción de los mecanismos de reacción; indudablemente se debe tener en cuenta que puede existir la formación de compuestos intermedios (con aparente inestabilidad

termodinámica) que podrían estar incluidos en los sistemas en estudio.

Un procedimiento para estudiar sistemas electroquímicos es el establecimiento de los potenciales mixtos. En nuestro trabajo, los potenciales mixtos han sido determinados a partir de las curvas de polarización anódica y catódica de las especies que están incluidas en el proceso, siguiendo el criterio de Galvele<sup>(26)</sup>, y la forma de presentación de Sohn<sup>(27)</sup> y Power<sup>(28)</sup>. Básicamente consiste en intersectar una curva anódica obtenida para un electrodo específico, con la curva catódica de otro electrodo; que en sus curvas originarias presenten diferentes valores de potencial de reposo; considerando que se trabajan en sistemas electrolíticos de condiciones idénticas de trabajo.

El gráfico obtenido en las mismas coordenadas que los diagramas de polarización, ( $\log i$  vs  $E$ ); generan la intersección de las dos curvas. El punto en el plano indicará la ubicación del valor de la densidad de corriente de corrosión o disolución y el valor del potencial mixto, para las reacciones anódica y catódica que se supone produce dicho potencial. Generalmente se observan desplazamiento de los valores de potencial y de las densidades de corriente que originan modificaciones sustanciales en los mecanismos y cinética de las reacciones, dando a los sistemas mayores

posibilidades de oxidación o de reducción, según sea el caso.

### III. METODOS EXPERIMENTALES

#### 3.1 PLAN DE INVESTIGACION

El primer paso es la preparación de los electrodos de trabajo, que van a estar constituidos de las siguientes especies:  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{FeS}_2$ , procurando que estas sean lo más puras posibles. Luego, cada electrodo será sometido a polarización, para lo cual se usarán:

Electrodo de trabajo : Especimen del Sólido a estudiar

Electrodo de referencia : Calomel saturado

-- Electrodo auxiliar : Grafito

Electrolito de trabajo: Soluciones de lixiviación en las condiciones específicas de operación, en las cuales se incluyen concentraciones de reactivos, temperatura y algunos factores específicos.

Las Curvas de Polarización son obtenidas al someter a los electrodos a sobrevoltajes, variados entre rangos de barrido, normalmente de  $-2$  V a  $+2$  (ó  $+3$  V), referidos al electrodo de calomel, las velocidades de barrido generalmente son de  $2$  mV/s, con rangos de corriente entre  $10$ mA a  $100$ mA.

Cada sistema será experimentado individualmente; para hacer los análisis de los efectos, de acuerdo al plan experimental las curvas E vs log I, en primer lugar serán convertidas a E (V vs SHE) vs log i; usando como datos los factores de conversión del electrodo de calomel saturado respecto al electrodo estandar de hidrógeno (SHE) para las temperaturas de trabajo y las áreas de los electrodos de trabajo. Las curvas individuales obtenidas en el graficador del equipo, serán procesadas manualmente para introducir los datos (pares de puntos) a una hoja de cálculo electrónica, para facilitar su tratamiento y superponer las curvas en un graficador por computadora.

Para la determinación de los potenciales mixtos, se han relacionado los diferentes datos disponibles en las hojas electrónicas, se han calculado analíticamente la intersección de las curvas, y seguir con el procedimiento empleado para graficar las curvas de polarización.

Adicionalmente se han determinado los parámetros termodinámicos, empleando la Ecuación de Nernst, con la finalidad de relacionar las áreas de predominancia de las especies incluidas en el proceso en las condiciones de trabajo y así relacionarlos con los potenciales mixtos obtenidos experimentalmente. La ecuación de Nernst ha sido empleada con la finalidad de establecer potenciales termodinámicos para condiciones específicas de pH y concentraciones conocidas de las especies en estado iónico. Estos potenciales pueden ser vistos como líneas adicionales en los gráficos Log  $i$  vs  $E$ .

Este estudio será complementado con las observaciones cualitativas de los electrodos, durante el proceso de polarización y con algunas pruebas de laboratorio con la finalidad de confirmar las predicciones acerca de los procesos en estudio.

### **3.2 EQUIPO**

Para el presente trabajo se ha empleado el Sistema de Medición de corrosión Modelo 331-3 que consta de un potenciostato / galvanostato PARC modelo 173, que está equipado con un Convertidor de Corriente Logarítmico Modelo 376, adicionalmente cuenta con un Programador Universal Modelo 175 con opción de barrido lento 175/99, un Sistema de

Celda de corrosión Modelo K0047, un graficador X-Y Modelo Houston 2200-3-3 y el cableado necesario .

El potencióstato dá una característica de salida de voltaje con un rango de 100 V en 1A, con mediciones de potencial de corrosión precisas de 1 mV, con el cual se obtiene una corriente respuesta al sobre potencial impuesto al sistema electroquímico.

El convertidor logarítmico bipolar proporciona mediciones de corriente sobre 5 décadas con una precisión de 0.2%, el cual está provisto para dar respuesta de la corriente ya sea lineal o logarítmicamente.

El Programador Universal tiene como función controlar el Potencióstato/Galvanostato. El objetivo de este equipo es evitar la realización de mediciones punto por punto. El programador permite llevar a cabo el experimento completo en forma automática y continua, en el rango previsto por el experimentador.

El Sistema de Celda de Corrosión es aquel donde se lleva a cabo la reacción electroquímica, cuenta con un sistema estructural de vidrio, lo cuál permite insertar los electrodos de trabajo, auxiliares y el de referencia, cuenta con un sistema cerrado que permite el control de la atmósfera interna del sistema reaccionante.



El Graficador X-Y, conectado al potencióstato, permite graficar los resultados en forma de una curva que son ubicados en un sistema de eje de coordenadas X, Y los cuáles están calibrados para determinar los rangos de voltaje, intensidad o logaritmo de la corriente.

En el sistema potencióstático/galvanostático, el tercer electrodo (auxiliar), a diferencia del sistema convencional que consta de dos electrodos, es usado para proporcionar corriente adicional, de esta forma se modifican las características electroquímicas de una celda que originalmente puede estar constituida por el electrodo de trabajo (muestra metálica o probeta) y el electrodo de referencia (calomel saturado), en el cuál existe un potencial electroquímico en una solución acuosa que actúa como electrolito. Al inducir un voltaje (E) determinado, al sistema electroquímico, se variará la intensidad de corriente (I), lo cuál constituye una medida potencióstática; o si se induce una corriente (I) determinada, se obtendrá una lectura de voltaje, lo que constituye una medida galvanostática. Si la variación de corriente se realiza en forma continua a lo largo de un periodo de tiempo, también se obtendrán lecturas continuas de intensidad de corriente, a esta medición se le denomina potenciodinámica. De igual forma se pueden obtener medidas galvanodinámicas.

### 3.3 FUENTE DE MATERIALES

Los materiales empleados en la fabricación de los electrodos de trabajo, han sido determinados considerando las características mineralógicas de los concentrados obtenidos a partir de los residuos de lixiviación de zinc. Lo ideal es que los sulfuros considerados sean especímenes minerales puros. En nuestro caso hemos tenido que usar el material disponible; en tal sentido se han empleado dos fuentes : Sintéticas y Naturales.

#### 3.3.1 Materiales Sintéticos:

Los electrodos fabricados a partir de compuestos puros, han sido los de ZnS y Ag<sub>2</sub>S. El ZnS proveniente de una fuente natural, ha presentado problemas en cuanto a la conductividad necesaria y poder comportarse como un electrodo normal, además las especies naturales de esfalerita presentan impurezas de CuFeS<sub>2</sub> en forma muy diseminada, siendo esta característica una mineralización propia de la región central del Perú. Al hacer los estudios preliminares, no han presentado comportamientos normales, probablemente debido a la formación de pares galvánicos. Encontrar cristales grandes de Ag<sub>2</sub>S u obtener concentrados puros de este compuesto, es dificultoso debido a la poca

abundancia o su presencia en forma conjunta con otros sulfuros.

### 3.3.2 Materiales Naturales:

Para el caso de la  $\text{FeS}_2$  y  $\text{PbS}$ , ha sido posible conseguir especies minerales casi puras, de acuerdo a lo observado microscópicamente; se tratan de especies minerales masivas, cuyos cristales han presentado la facilidad, tanto desde el punto de vista de la conducción eléctrica y para la construcción de los electrodos de trabajo. Dichas especies son originarias de yacimientos ubicados en la región central del Perú.

### 3.4 PREPARACION DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

Para fabricar los electrodos de trabajo sintéticos se ha procedido: Para el  $\text{ZnS}$ , se ha usado como materia prima el  $\text{ZnO}$  químicamente puro, el cual ha sido disuelto con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  químicamente puro, en la cantidad estequiométricamente necesaria. El  $\text{ZnSO}_4$  obtenido se diluyó con agua destilada el cual fue tratado con ácido acético y acetato de amonio, esta solución fue sulfhidricada con  $\text{H}_2\text{S}$  para precipitar al  $\text{ZnS}$ . Este precipitado luego de filtrado y secado fue mezclado con grafito en una relación ( $\text{ZnS} = 80\%$ ,  $\text{C}(\text{grafito}) = 20\%$ ) además de una pequeña cantidad de resina; posteriormente fue

briqueteado; para obtener el espécimen sólido en forma de un cilindro de un área circular de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  (área del electrodo expuesta a la solución). El objetivo del grafito es aumentar la conductividad del sólido, que normalmente no presenta esta característica, y la resina fue agregada para incrementar el grado de compactación del sólido.

El  $\text{Ag}_2\text{S}$ , fue fabricado a partir de plata metálica (99.99%), el cual inicialmente fue disuelto con una cantidad estequiométrica de  $\text{HNO}_3$  para obtener  $\text{AgNO}_3$ ; este compuesto disuelto con agua destilada fue sulfhidricado con  $\text{H}_2\text{S}$  obteniéndose el precipitado de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Una vez filtrado y secado, este polvo fue briqueteado en un molde cilíndrico dando un área aproximada de  $1 \text{ cm}^2$ .

Para el caso de las especies minerales de  $\text{FeS}_2$  y  $\text{PbS}$ , los cristales previamente fueron cortados con diamante, para dar áreas de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  (lo cuál fue difícilmente logrado debido a la naturaleza de cristalización).

Todas las especies, tanto sintéticas como naturales, han sido montados en resina del mismo modo en que se realiza el montaje para análisis mineragráfico (resina en alta temperatura). A las briquetas obtenidas se les perforó con una broca de acero de  $1/16''$  de diámetro de tal forma que se

pueda insertar un alambre de cobre (conductor protegido con su respectivo aislante plástico) y hacer contacto eléctrico con el material de trabajo, sellando las uniones con soldadura plástica en frío. Posteriormente cada electrodo de trabajo fue sometido a pruebas de conductividad eléctrica, previamente a las pruebas de polarización .

Antes de cada prueba electroquímica, los electrodos han sido pulidos con papel abrasivo.

### 3.5 METODOS GENERALES DE EXPERIMENTACION

#### a) Preparación de las Soluciones Electrolito

Para la realización de cada prueba de polarización se han empleado soluciones electrolito frescas, de acuerdo a las condiciones especificadas de las pruebas. Los reactivos empleados en su totalidad han sido químicamente puros. La acidez fue regulada por la adición de  $H_2SO_4$  concentrado (98% y G. E. = 1.84), el control se hizo con un potenciómetro digital. La adición del ión  $Ag^+$ , ha sido logrado preparando  $Ag_2SO_4$ , a partir de plata metálica (99.99%), la cuál a sido atacada con  $H_2SO_4$  concentrado en caliente, en la cantidad estequiométricamente necesaria. La solución preparada se

aforó con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada en una fiola, luego se analizó por  $\text{Ag}^+$ .

#### b) Condiciones Experimentales

El montaje del equipo puede ser descrito de acuerdo las Fig. 7 y 8 donde el electrodo de referencia de calomel fue separado por un capilar de Luggin llenado con la misma solución de trabajo, con la finalidad de mantener las mismas condiciones iniciales hasta finalizar la prueba (en cuanto a las características del electrolito). Este es ubicado muy próximo a la superficie del electrodo de trabajo. Se han usado dos contraelectrodos de grafito o electrodos auxiliares, para el suministro de la corriente.

Las pruebas han sido llevadas a cabo con agitación, salvo se indique lo contrario. Esto fue logrado con un agitador magnético acondicionado a un calentador eléctrico que a su vez sirve para controlar la temperatura de operación especificada de acuerdo a las condiciones experimentales.

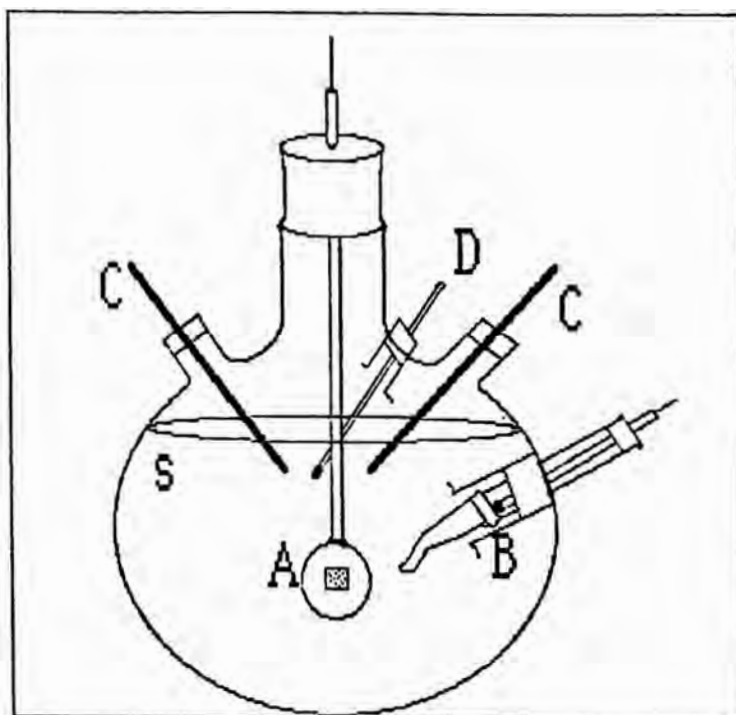


FIG.N°7 - CELDA ELECTROQUIMICA. A: ELECTRODO DE TRABAJO. B: ELECTRODO DE REFERENCIA (CALOMEL), INSERTADO EN UN CAPILAR DE LUGGIN. C: CONTRAELECTRODOS O ELECTRODOS AUXILIARES (GRAFITO). D: TERMOMETRO. S: SOLUCION ELECTROLITO

### 3.6 PLAN EXPERIMENTAL

Para efectos del presente estudio se han considerado las siguientes condiciones de pruebas experimentales:

**A.** Comportamiento electroquímico de electrodos de especies sulfuradas en electrolitos de  $H_2SO_4$  y  $Ag^+$

a.1 Pruebas sobre  $Ag_2S - H_2SO_4 - Ag^+$

a.2 Pruebas sobre  $ZnS - H_2SO_4 - Ag^+$

a.3 Pruebas sobre  $\text{PbS} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}^+$

a.4 Pruebas sobre  $\text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}^+$

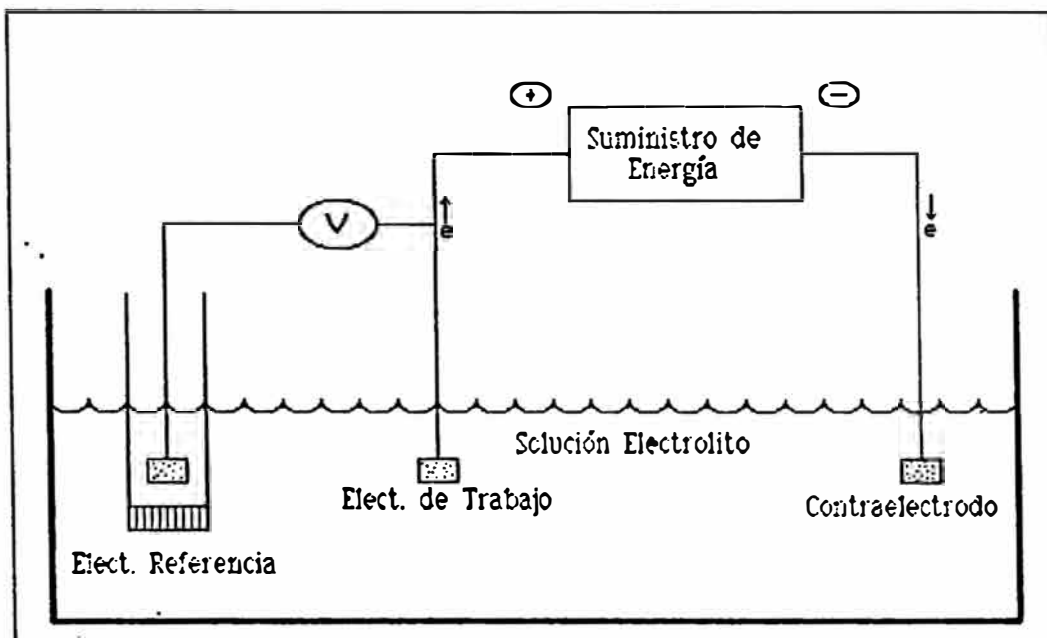


FIG.N° 8 - ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL POTENCIOSTATO

El detalle de las condiciones de las pruebas, pueden ser observados en el siguiente capítulo, en los gráficos y en la misma discusión.

### 3.7 PRESENTACION DE RESULTADOS

La forma de presentación de resultados en el presente trabajo, consiste en mostrar las respuestas del sistema potenciostático frente a un sistema electroquímico propuesto. Es decir para un electrodo de trabajo específico (ej.  $\text{ZnS}$ ) que tiene un área expuesta determinada, frente a



una solución electrolito, conteniendo concentraciones específicas de sus constituyentes, que también son propuestos; en primer lugar cuando la corriente es igual a cero se obtendrá un valor específico de potencial  $E$  (Potencial de Reposo) en voltios, que es característico para cada sistema. Luego al variar el potencial (en nuestro caso vendría a ser la variable independiente) se obtendrá un valor de corriente  $I$  o logaritmo de corriente  $\log I$  (variable dependiente) en mA, que puede ser convertido a densidad de corriente  $i$  o logaritmo de la densidad de corriente  $\log i$  (mA/cm<sup>2</sup>), para lo cual usamos el área expuesta del electrodo de trabajo. La variable dependiente ( $i$  ó  $\log i$ ) se correlaciona directamente con la velocidad de reacción (medición de la cinética del proceso). Cuando se varían los potenciales en un rango específico, se obtendrán diferentes valores de corriente o densidad de corriente, que pueden ser ploteados en un diagrama X - Y, dándonos las curvas específicas para cada sistema; las cuales podrían ser comparadas con otros sistemas que tengan condiciones similares como la composición de electrolito, el mismo electrodo, etc. En tal sentido se podrán obtener diferencias entre los sistemas estudiados, que relacionando con las condiciones serán útiles para predecir los comportamientos y determinar condiciones favorables de operación.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION

En base a la planificación presentada en el procedimiento experimental, a continuación se presentan los resultados y las discusiones del presente trabajo. En primer lugar, se exponen los resultados directos de las curvas de polarización obtenidas para cada tipo de electrodo en las condiciones especificadas, en el cual se indican los potenciales de reposo o de estado estacionario para cada una de ellas. Posteriormente, se hace un análisis de los sistemas trabajados desde el punto de vista de determinación de potenciales mixtos, de la interacción galvánica existente entre los electrodos estudiados ( $ZnS$ ,  $PbS$ ,  $FeS_2$  y  $Ag_2S$ ) con respecto a las especies  $Ag_2S$  y  $Ag(m)$ , en un electrolito compuesto de  $H_2SO_4$  y  $Ag^+$ . Más adelante, se hace la discusión, contrastando los resultados obtenidos con la termodinámica de dichas especies electroactivas en solución.

a) Curvas de Polarización Electroquímica de lo Electrodo de Especies Sulfuradas en Electrolitos de  $H_2SO_4$  y  $Ag^+$ .

a.1 Electrodo de ZnS

Efecto de la Concentración del  $H_2SO_4$  y el  $Ag^+$ .- En las Fig.1 y Fig.2, se presentan las curvas de polarización para el electrodo de ZnS en diferentes condiciones de acidez y contenido de  $Ag^+$ . Los potenciales de reposo encontrados son los siguientes, en el cual se adjuntan algunos datos adicionales:

**Fig.9 Electrodo ZnS-Efecto Conc.  $Ag^+$   
( $H_2SO_4$  5g/1,45 C )**

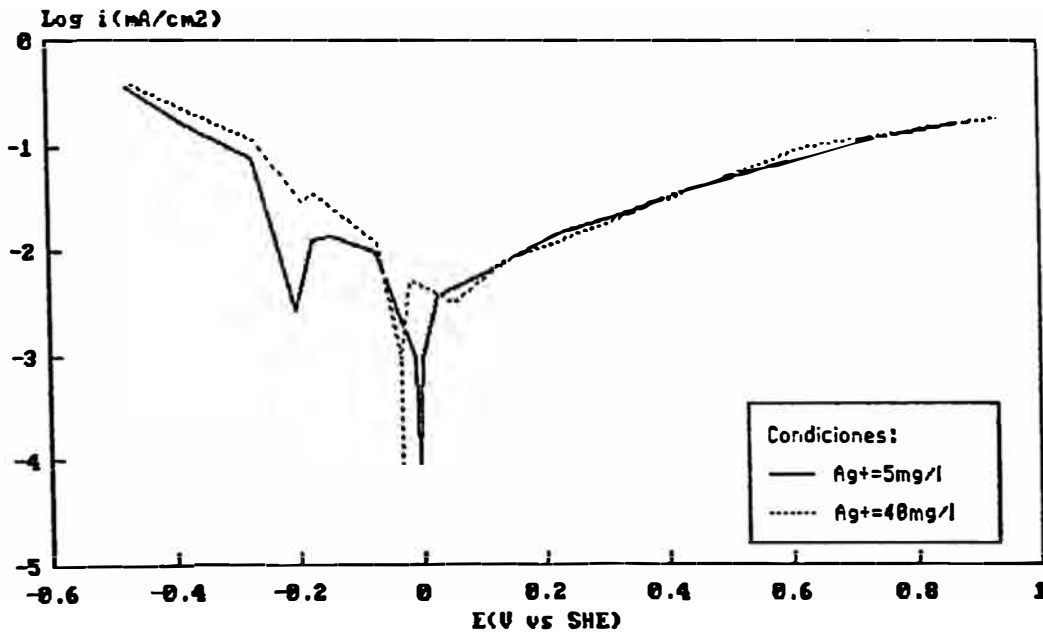
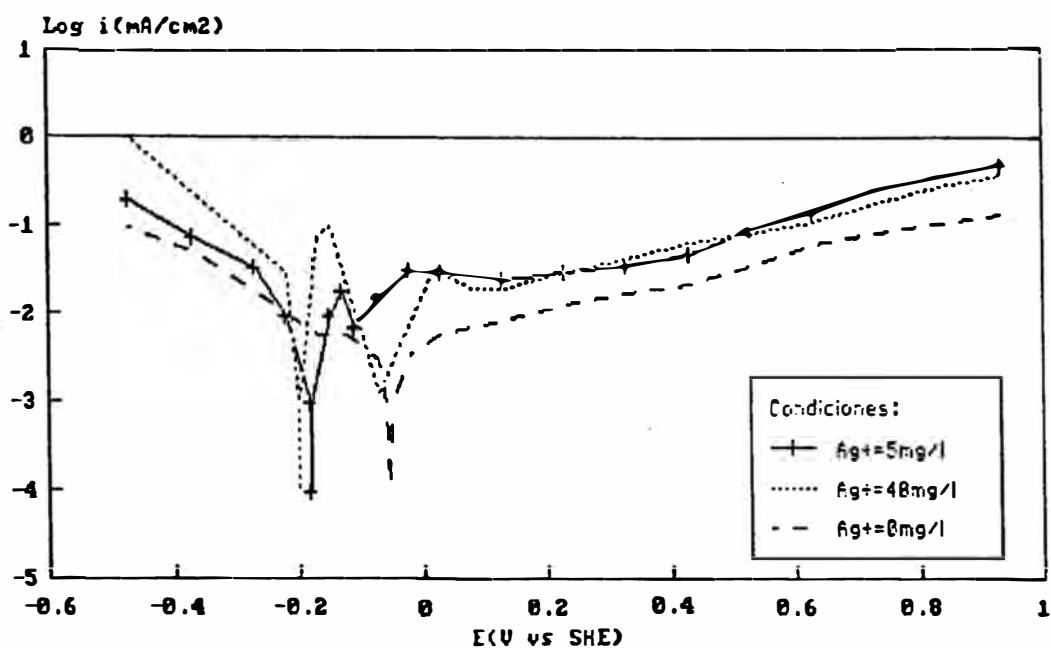


Fig.10 Electrodo ZnS-Efecto Conc.Ag+  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150g/l,45 -50 C )



EFFECTOS EN POTENCIAL DE REPOSO -  $E_{rep}$  (V vs SHE)

Conc. Ag (mg/l)	Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)		
	5	100	150
0	---	---	-0.053
5	-0.005	-0.084	-0.179
35	---	---	-0.113
40	-0.340	---	-0.199

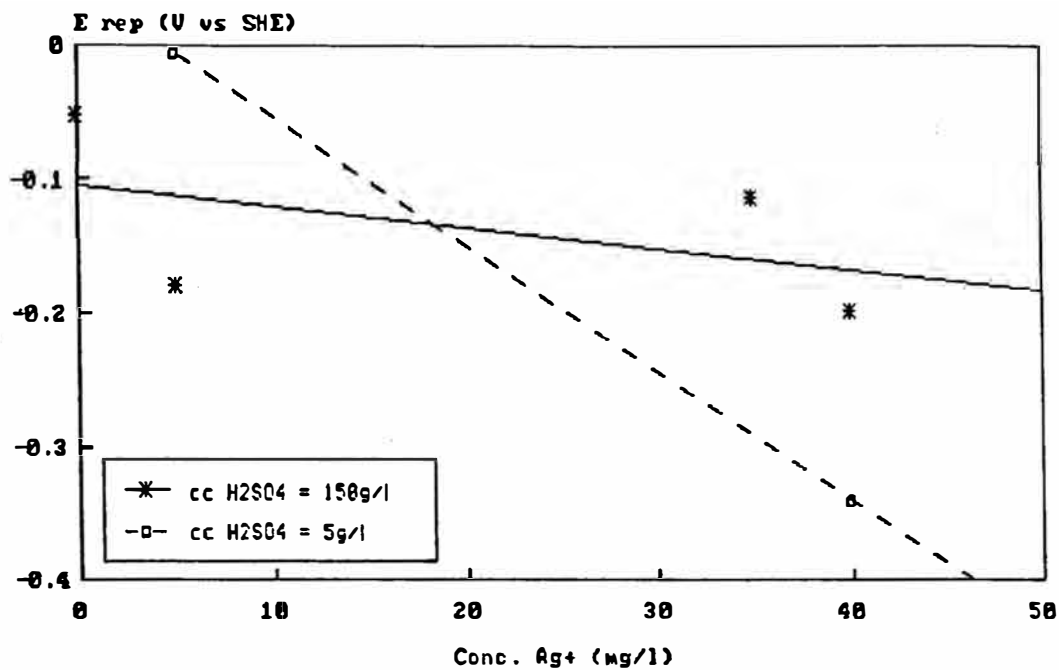
De acuerdo a los criterios termodinámicos y electroquímicos, el potencial de reposo corresponde al potencial de electrodo en equilibrio (es decir,

no existen corrientes anódicas ni catódicas). A valores de potencial de reposo más positivos, menor es la reactividad del electrodo y tendrá un comportamiento catódico cuando interactúe galvánicamente con otro electrodo que tenga menor valor en su potencial de reposo, el cual al tener valores más bajos será más reactivo o ser susceptible de reaccionar anódicamente.

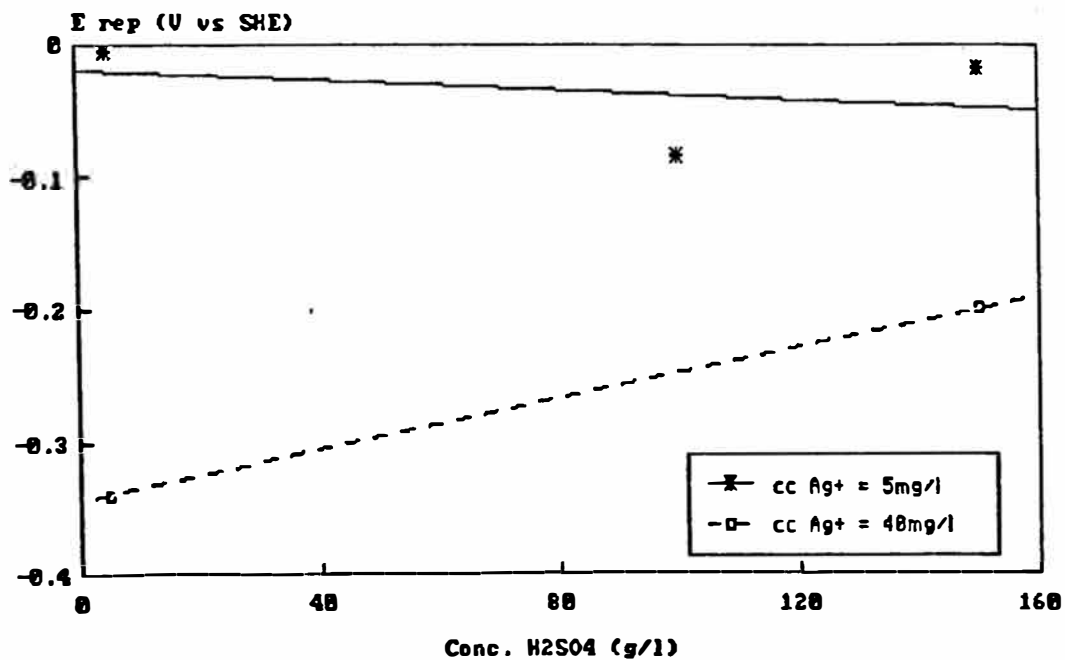
Los valores que se observan, indican que a mayor concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , cuando se mantienen rangos pequeños de concentración de  $\text{Ag}^+$ , más bajos son los valores del potencial de reposo. Cuando se incrementa la concentración de  $\text{Ag}^+$  y cuando se incrementa la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , los valores del potencial de reposo se comportan inversamente al caso anterior. En el caso del análisis del efecto de la concentración de  $\text{Ag}^+$  se observa el mismo efecto anterior, es decir a mayor concentración de  $\text{Ag}^+$  menor es el valor del potencial de reposo.

En las Fig. 11 y 12 podemos observar los efectos de la concentración del  $\text{Ag}^+$  y del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre el potencial de reposo.

**FIG.11 - POTENCIALES DE REPOSO - ZnS**  
Efecto Concentracion Ag<sup>+</sup> - T=45 C



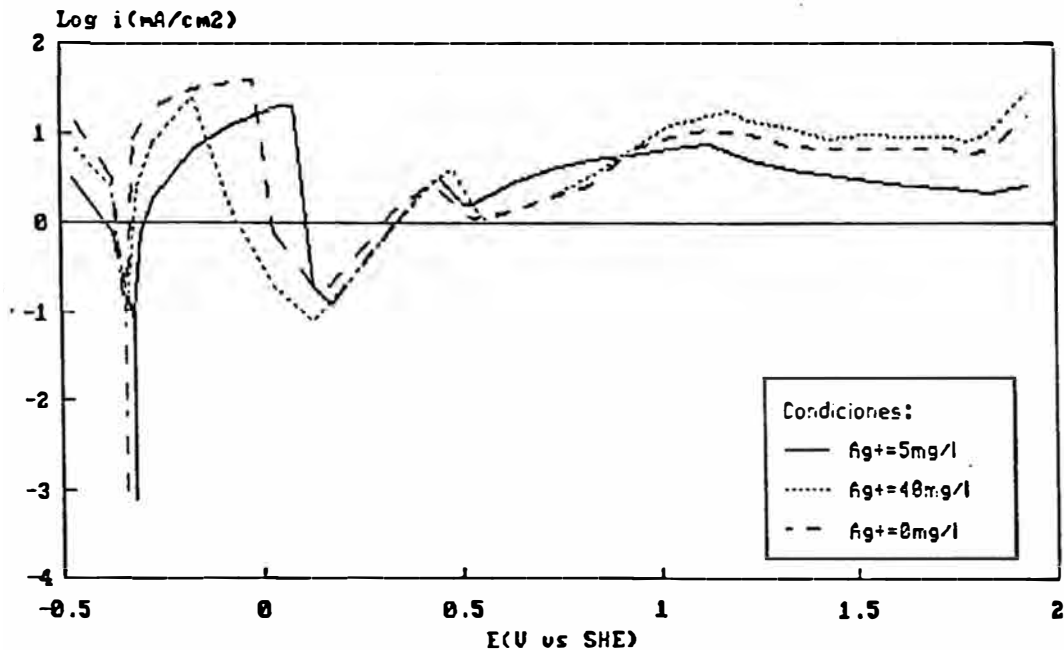
**FIG.12 - POTENCIALES DE REPOSO - ZnS**  
Efecto Concentracion H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - T=45 C



## a.2 Electrodo de PbS

- Efecto de la Concentración del Ión  $\text{Ag}^+$ .- en la Fig.13 se puede observar que para una concentración de 150 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /l y a una temperatura de 45°C, la concentración de  $\text{Ag}^+$  no tiene efecto sustancial sobre el potencial de reposo; inclusive se puede observar que cuando el electrolito no contiene  $\text{Ag}^+$ , en la curva anódica se observan velocidades más altas de disolución. En el caso de una concentración de  $\text{Ag}^+$  de 5mg/l, se observa un rango de disolución activa más amplio que en las otras condiciones, desde -0.319 V vs SHE hasta +0.1 V vs SHE. En todos los casos se observa una tendencia fuerte a pasivarse alrededor de 0.0V vs SHE, el rango de esta pasivación se estrecha.

Fig.13 Electrodo PbS-Efecto Conc.Ag<sup>+</sup>  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 g/l - 45 C)



En la Fig.14 observamos la dependencia del potencial de reposo en el electrodo de PbS cuando se varía la concentración de Ag<sup>+</sup> y se mantiene la concentración del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 150 g/l, los valores oscilan entre -0.32 y -0.34 V vs SHE. Es decir ligeramente a mayor concentración de Ag<sup>+</sup> se aumenta la actividad de disolución del PbS, o existe un desplazamiento de los potenciales hacia zonas de mayor disolución.

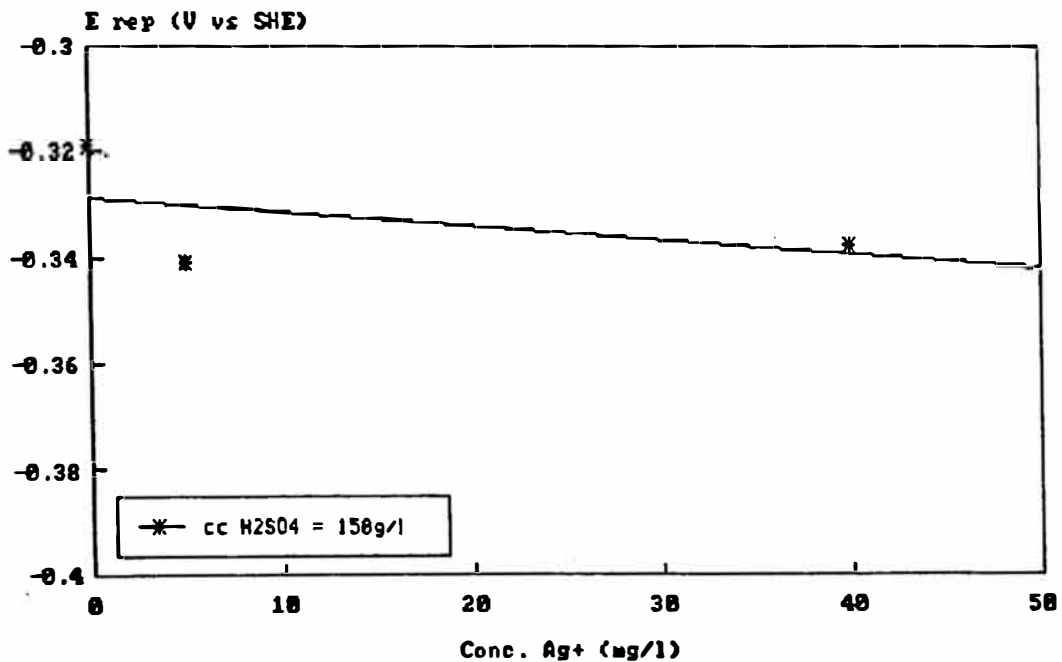
Los valores del potencial de reposo para el PbS son los siguientes:



EFECTOS EN POTENCIAL DE REPOSO -  $E_{rep}$  (V vs SHE)

	Conc. $H_2SO_4$ (g/l)
Conc. Ag (mg/l)	150
0	-0.319
5	-0.341
40	-0.338

FIG.14 - POTENCIALES DE REPOSO - PbS  
Efecto Concentración  $Ag^+$  -  $T=45\text{ C}$

a.3 Electrodo de  $FeS_2$ 

Efecto de la Concentración del  $H_2SO_4$  y el  $Ag^+$ .-  
Siguiendo el mismo criterio que en los casos anteriores, cuando las concentraciones de  $H_2SO_4$  y  $Ag^+$  se incrementan de 5 a 150 g/l y de 5 a 40 mg/l respectivamente, los valores del potencial de

reposito tienden a desplazarse a lados más positivos, haciéndose menos reactivo el electrodo de  $\text{FeS}_2$ . Luego del rango bastante estrecho de disolución activa, se puede observar una pasivación brusca, en los rangos de 0.4 a 1.0V vs SHE.

En el caso de una concentración bastante baja de  $\text{Ag}^+$  (5mg/l) se observa una mayor pronunciamiento de esta pasivación. Cuando existe una mayor acidez, el efecto pasivante se rompe rápidamente, constituyéndose en una curva que indica disolución activa. La disminución en la acidez contribuye a la formación de la capa pasiva. En la zona anódica se observa al final, un precipitado cremoso que puede ser debido a la formación de azufre elemental.

Las Fig. 15 y 16 muestran las curvas de polarización para el electrodo de pirita, en las condiciones que se especifican.

Los valores de los potenciales de reposo para los efectos y condiciones indicadas, son mostradas a continuación:

Fig.15 Electrodo FeS<sub>2</sub>-Efecto Conc.Ag<sup>+</sup>  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 g/l - 45 C)

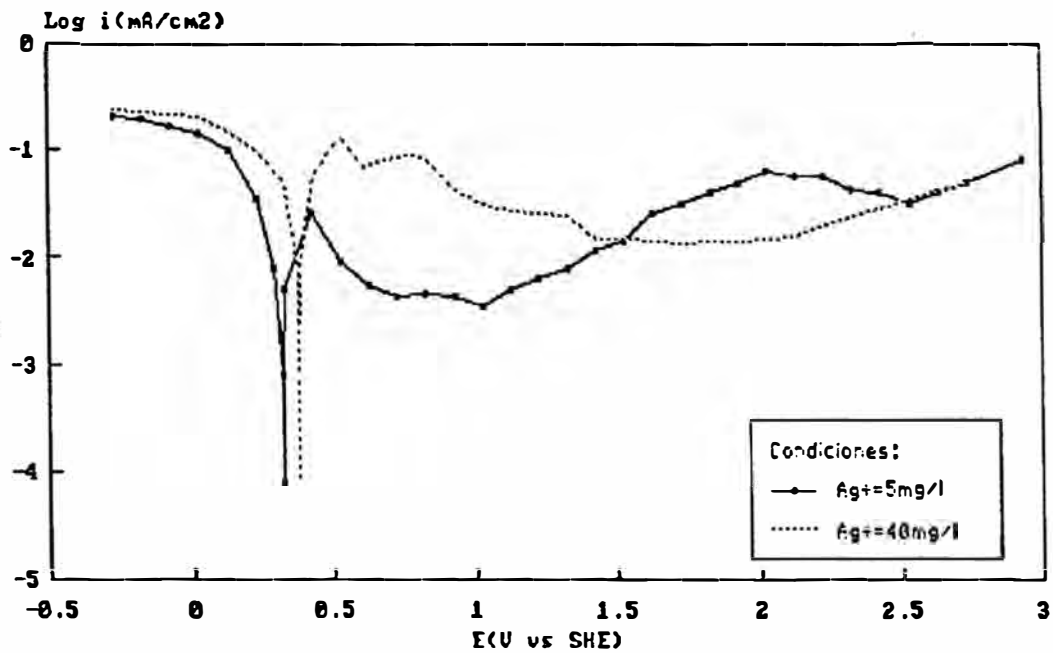
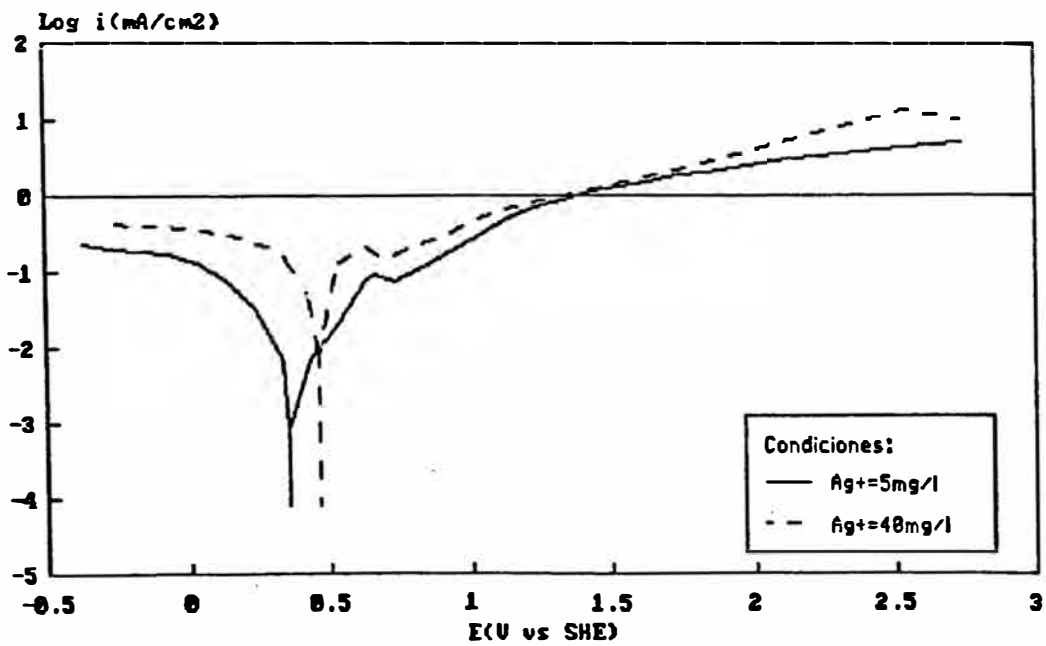


Fig.16 Electrodo FeS<sub>2</sub>-Efecto Conc.Ag<sup>+</sup>  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 g/l - 45 C)

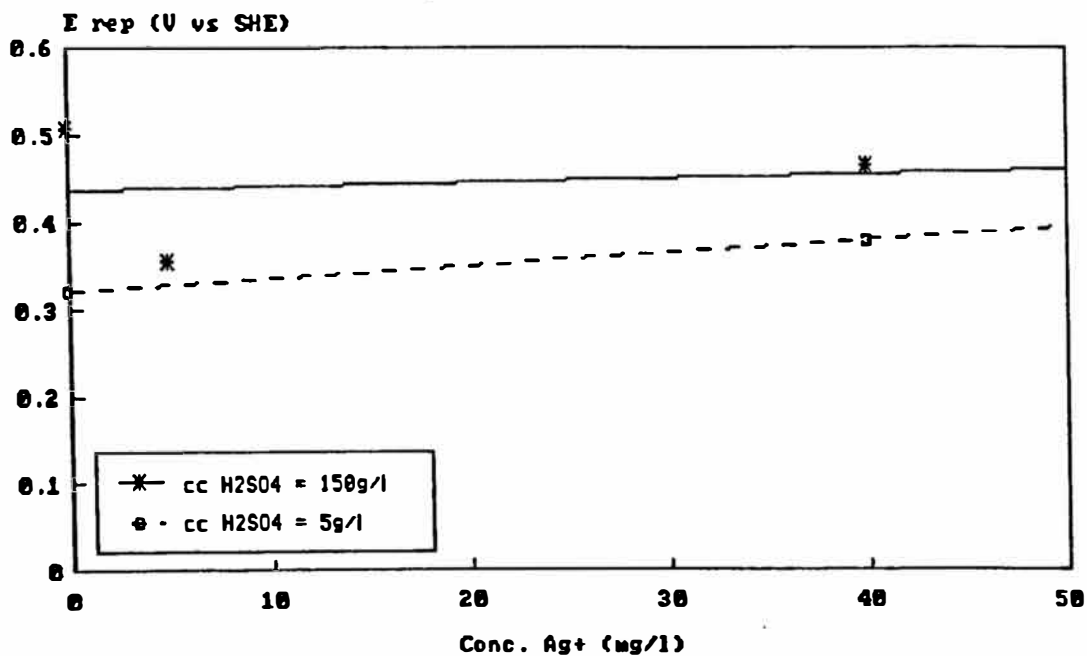


EFECTOS EN POTENCIAL DE REPOSO -  $E_{rep}$  (V vs SHE)

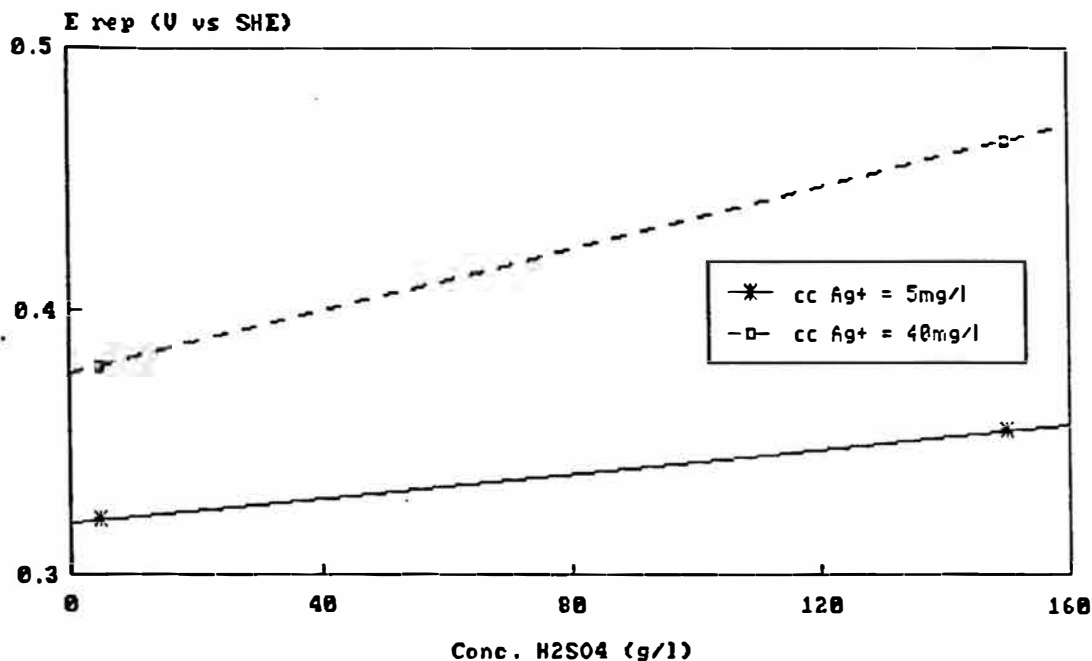
Conc. Ag (mg/l)	Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	
	5	150
0	---	0.508
5	0.321	0.355
40	0.379	0.465

Las Fig. 17 y 18 muestran las variaciones de los valores del potencial de reposo para las condiciones indicadas.

**FIG.17 - POTENCIALES DE REPOSO - FeS<sub>2</sub>**  
Efecto Concentración Ag<sup>+</sup> - T=45 C



**FIG.18 - POTENCIALES DE REPOSO - FeS<sub>2</sub>**  
Efecto Concentración H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - T=45 C

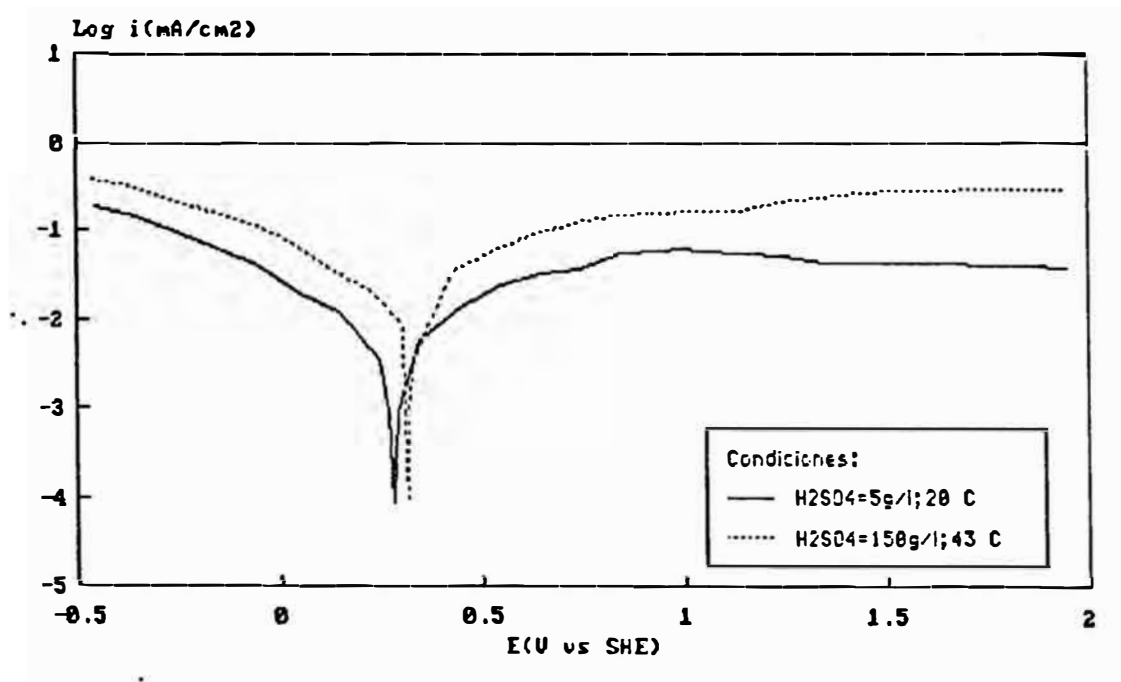


#### a.4 Electrodo de Ag<sub>2</sub>S

Efecto de la Concentración del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la Temperatura.- para realizar este análisis, el electrodo de Ag<sub>2</sub>S fue sometido a polarizaciones en electrolitos con diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y a diferentes temperaturas. De las curvas de polarización presentadas en la Fig.19 podemos ver que al incrementar la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la temperatura al mismo tiempo el potencial de reposo se incrementa de 0.287 a 0.319 V vs SHE, cuando se hace un barrido desde -0.8 hasta +2.7 V. Es decir con los incrementos señalados, el potencial se desplaza al lado más anódico con respecto a los

valores más bajos (de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y Temperatura). También al incrementar los niveles de acidez y temperatura, se observa un mayor incremento en la velocidad de reacción, lo cual se puede deducir de las pendientes de las curvas anódica y catódica; además se consiguen los valores más altos de velocidad. En la curva en la cual la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es baja (5g/l) y a  $20^\circ\text{C}$ , se observa cierto efecto pasivante, 1 V vs SHE a diferencia que a  $150\text{gH}_2\text{SO}_4/\text{l}$  y a  $43^\circ\text{C}$  en el mismo rango, se observan características de disolución a un valor de densidad de corriente que no varía sustancialmente, es decir el rate se torna constante, esto posiblemente debido a la formación de una capa de un compuesto que retarde las reacciones por que evita un buen mecanismo de difusión entre los reactantes y productos de reacción.

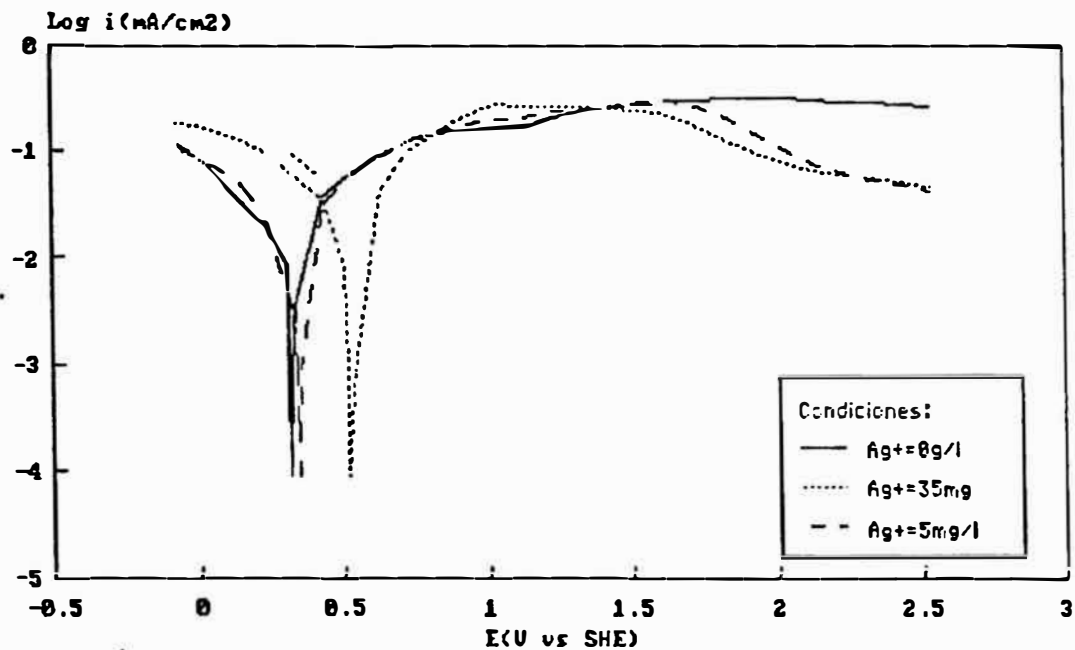
Fig.19 Electrodo Ag<sub>2</sub>S-Efecto de la Conc  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Temperatura



Efecto de la Concentración del Ión Ag<sup>+</sup>.- de las condiciones observadas en la Fig.20 en las curvas de polarización, se obtiene que el potencial de reposo o equilibrio es función directa de la concentración del ión plata, cuando la temperatura se encuentra a 45°C y a 150 gH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l.

Las condiciones de disolución se ven más favorecidas en una más baja concentración de Ag<sup>+</sup>, esto se deduce de las pendientes de las curvas en la zonas anódicas y catódicas. Cuando existen iones Ag<sup>+</sup> en solución, se observa que existe una tendencia mayor a pasivarse sobre +1.7V vs SHE.

Fig.20 Electrodo Ag<sub>2</sub>S-Efecto Conc.Ag+  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 g/l - 45 C)



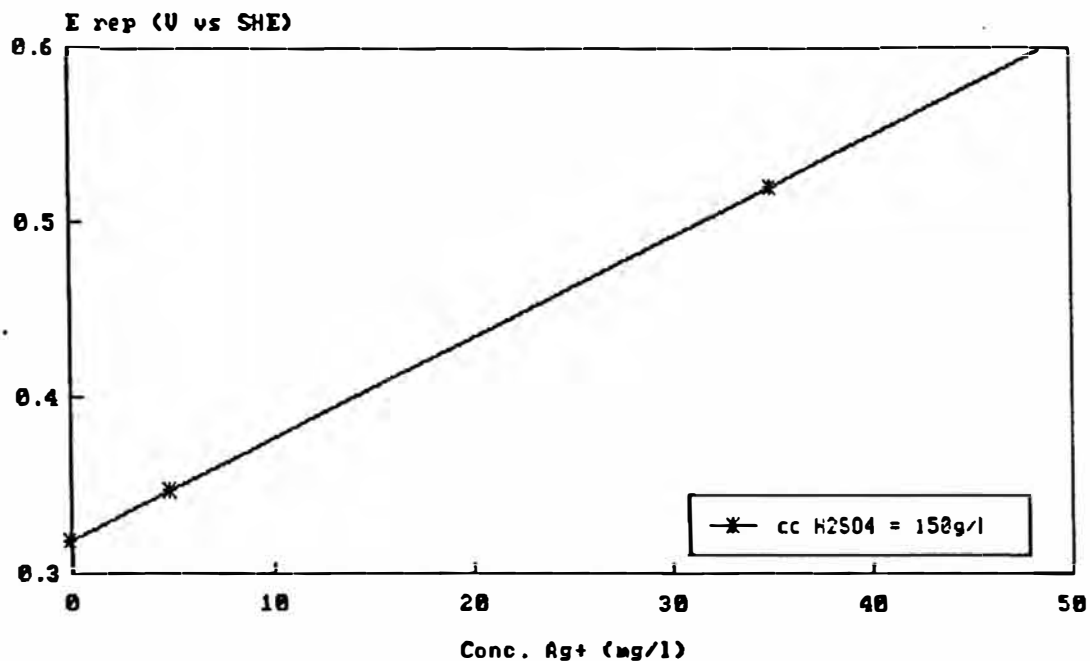
Los potenciales de reposo para el electrodo de Ag<sub>2</sub>S, se resumen a continuación. Las Fig.21 y 22 presentan los efectos respectivos.

EFFECTOS EN POTENCIAL DE REPOSO -  $E_{rep}$  (V vs SHE)

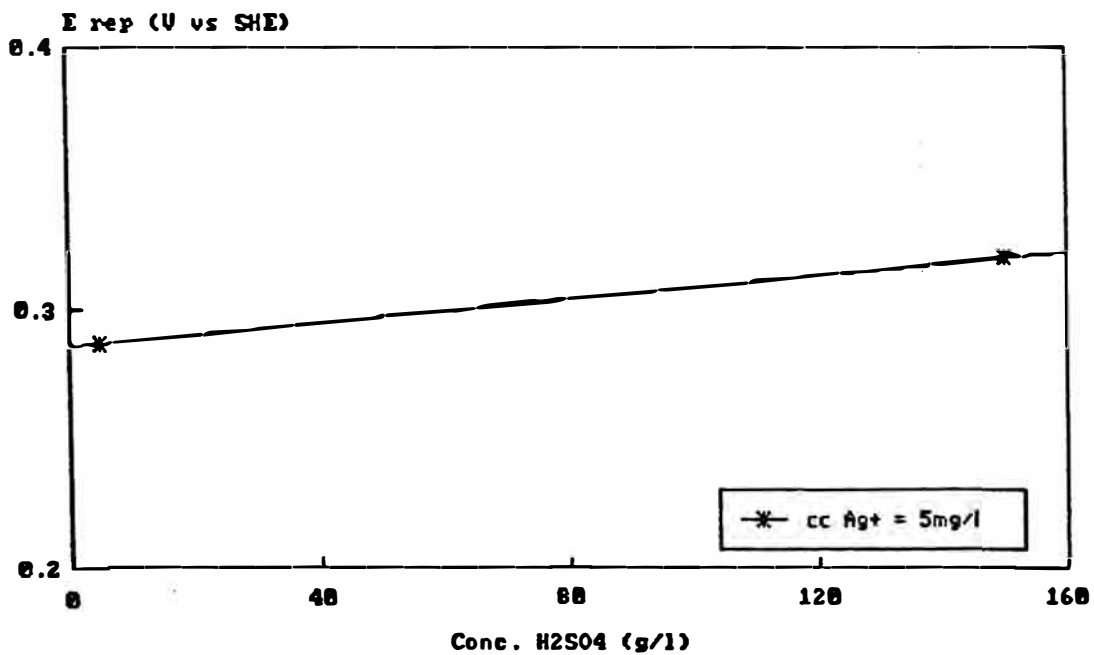
Conc. Ag (mg/l)	Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	
	5	150
0	0.287	0.319
5	---	0.348
35	---	0.521



**FIG.21 POTENCIALES DE REPOSO - Ag<sub>2</sub>S**  
Efecto Concentracion Ag<sup>+</sup> - T=45 C



**FIG.22 POTENCIALES DE REPOSO - Ag<sub>2</sub>S**  
Efecto Concentracion H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - T=45 C



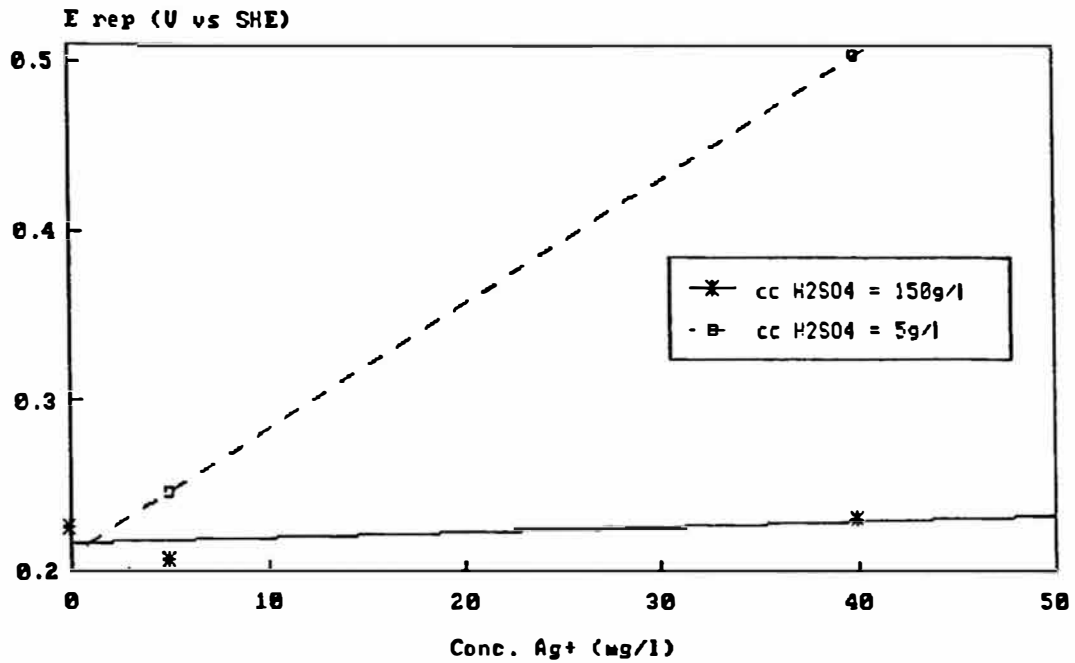
### a.5 Electrodo de Ag (metálico)

Para complementar el estudio fue necesario realizar pruebas en electrodos de plata metálica con la finalidad de establecer los potenciales mixtos, cuyo detalle se discute más adelante. En tal sentido, a manera de información indicamos los potenciales de reposo para las pruebas en las condiciones pre-establecidas. Las Fig.23 y 24 muestran los efectos respectivos.

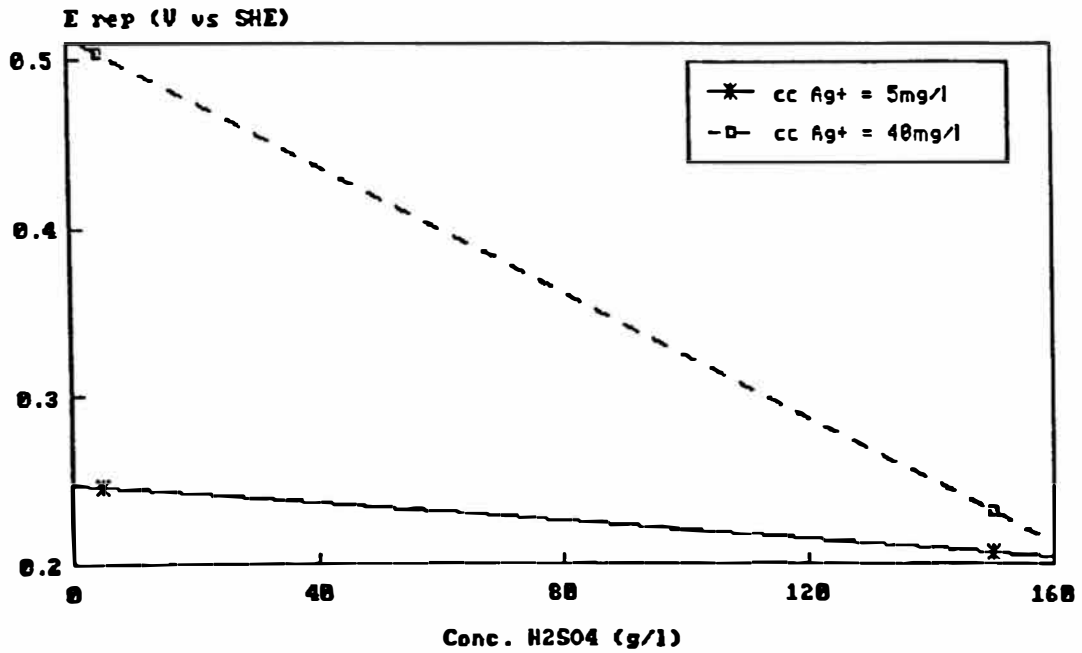
EFFECTOS EN POTENCIAL DE REPOSO -  $E_{rep}$  (V vs SHE)

	Conc. $H_2SO_4$ (g/l)	
Conc. Ag (mg/l)	5	150
0	---	0.226
5	0.246	0.207
40	0.504	0.231

**FIG.23 - POTENCIALES DE REPOSO - Ag(m)**  
Efecto Concentracion Ag<sup>+</sup> - T=45 C



**FIG.24 POTENCIALES DE REPOSO - Ag(m)**  
Efecto Concentracion H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - T=45 C



b) Potenciales Mixtos para los Electrodo de Especies Sulfuradas en Electrolitos de  $H_2SO_4$  y  $Ag^+$ .

b.1 Estudio en Electrodo de ZnS para Diferentes Concentraciones de  $H_2SO_4$  y  $Ag^+$  para una Temperatura de  $45^\circ C$

Potencial Mixto ZnS - Ag (m).- En las Fig.25 al 29, se observan los potenciales mixtos y los logaritmos de las densidades de corriente de disolución (equivalente cinético); que son obtenidos al intersectar las curvas anódicas de la disolución del electrodo ZnS en medio ácido con las curvas catódicas de la reducción de la  $Ag^+$  en electrodos de Ag metálico. Esto se logra al superponer las curvas de polarización obtenidas independientemente para las mismas condiciones de acidez, concentración de  $Ag^+$  y temperatura.

A continuación, se resumen los potenciales mixtos y logaritmos de las densidades de corriente obtenidos para el sistema ZnS (anódico)  $Ag^\circ$  (catódico).

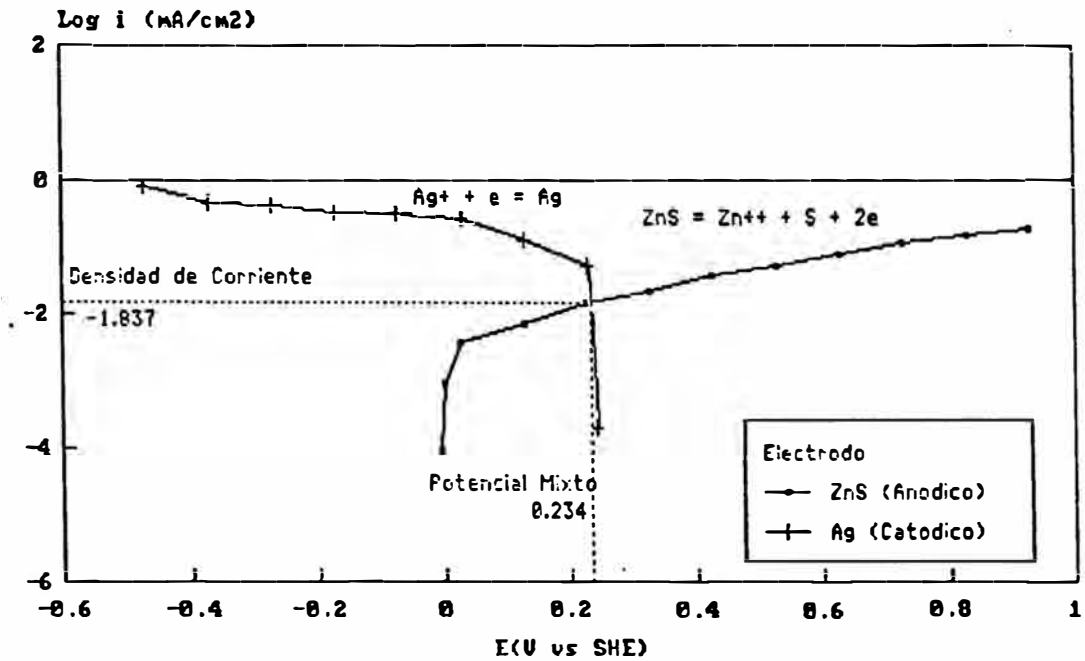
## SISTEMA ZnS (Anódico) - Ag (m) (Catódico)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Ag <sup>+</sup> (mg/l)	E <sub>mix</sub> (V vs SHE)	Log i <sub>mix</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>mix</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
5	5	0.234	-1.837	0.0146
5	40	0.481	-1.344	0.0453
150	0	0.204	-1.950	0.0112
150	5	0.189	-1.569	0.0270
150	40	0.203	-1.586	0.0259

Lo resaltante que se nota en las figuras, es que en contenidos altos de Ag<sup>+</sup> en la solución electrolito, se producen picos invertidos en la curva anódica. Esto denota que se ha producido una pasivación en la superficie del electrodo de ZnS. Este fenómeno ocurre en la zona inmediata a la disolución activa, en rangos aproximados de 0.1 - 0.15 V y antes de la intersección con la curva catódica. A 5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l y 40mg Ag<sup>+</sup>/l se alcanza el valor más alto de potencial de reposo (0.481 V)

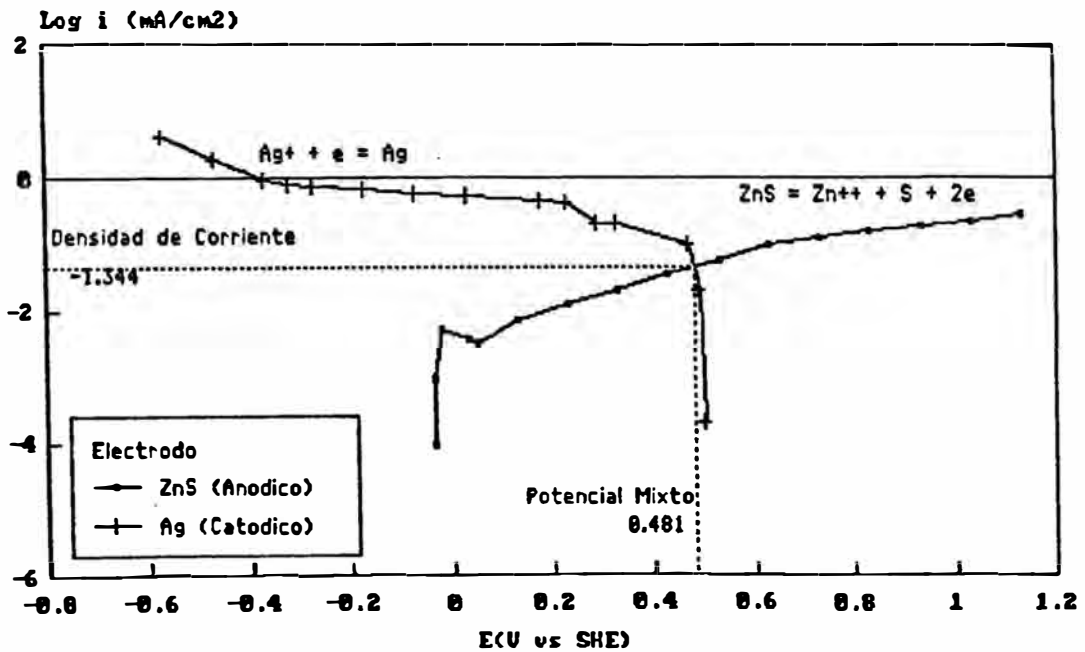
### FIG.25 POTENCIAL MIXTO ZnS vs Ag(m)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=5g/l; Ag<sup>+</sup>=5mg/l; T=45 C



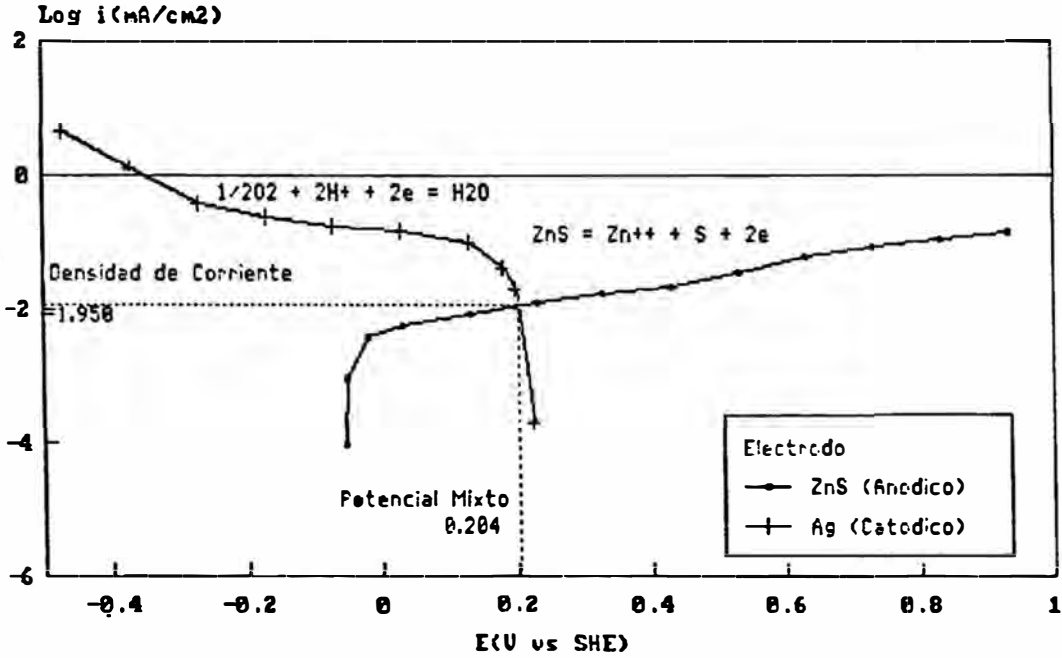
### FIG.26 POTENCIAL MIXTO ZnS vs Ag(m)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=5g/l; Ag<sup>+</sup>=48mg/l; T=45 C



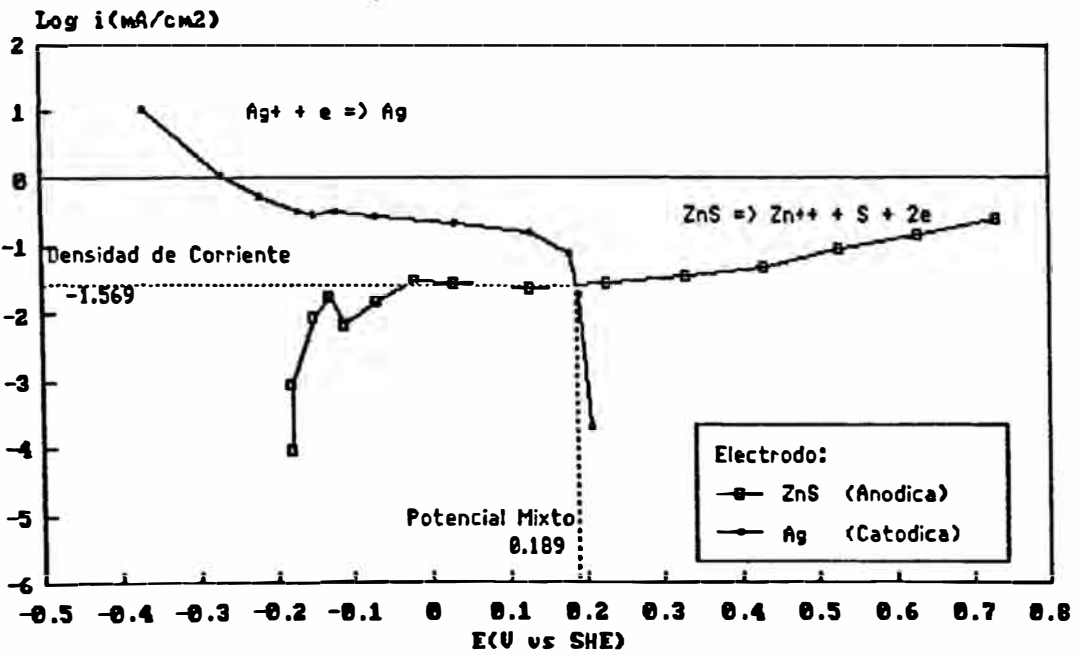
**FIG.27 POTENCIAL MIXTO ZnS vs Ag(m)**

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=150g/l; Ag+=0mg/l; T=45 C



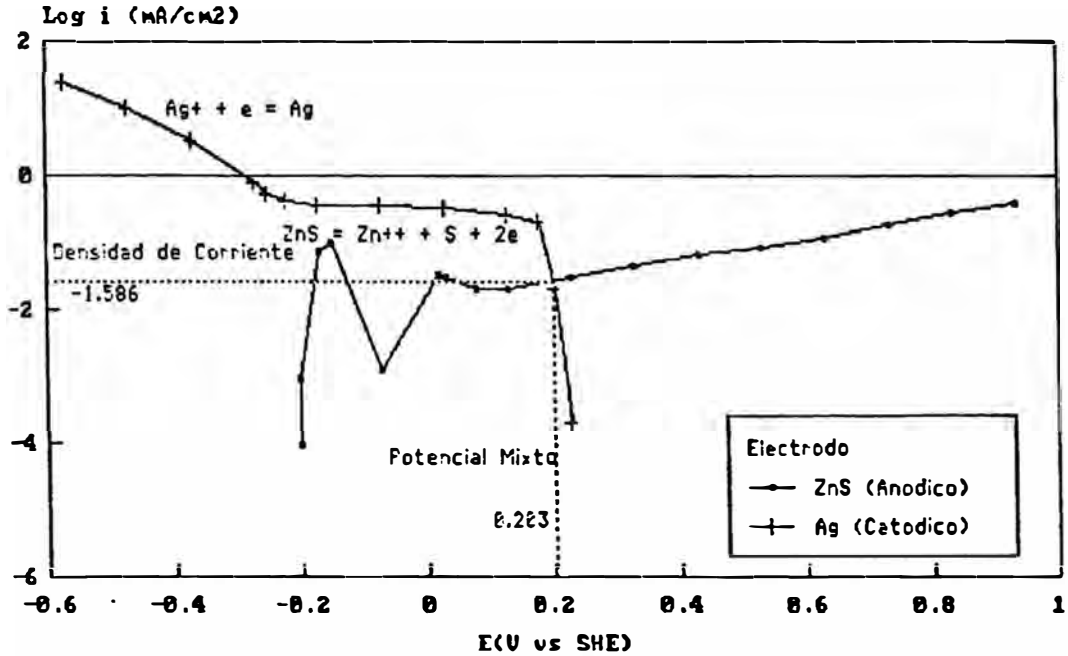
**Fig.28 POTENCIAL MIXTO - ZnS vs Ag(m)**

Ac=150g/l; Ag+=5mg/l; 45 C; 2mv/s



### FIG.29 POTENCIAL MIXTO ZnS vs Ag(m)

$\text{H}_2\text{SO}_4=150\text{g/l}$ ;  $\text{Ag}^+=40\text{mg/l}$ ;  $T=45\text{ C}$



- Potencial Mixto ZnS - Ag<sub>2</sub>S.- Para condiciones similares, cuando se compara los valores del potencial mixto con curvas catódicas de la Ag metálica, se observa un incremento general en sus valores. Esto implica un incremento en la posibilidad de la reacción anódica. El criterio es que a potenciales más positivos que el potencial de reposo se conduce la reacción de semicelda en la dirección anódica neta y potenciales más negativos que el potencial de reposo conducen las reacciones en la dirección catódica neta.



En el caso de la densidad de corriente, los valores del logaritmo, cuanto más positivos más altas son las velocidades de disolución alcanzadas.

Los potenciales mixtos y logaritmos de las densidades de corriente obtenidos para el sistema ZnS (anódico) - Ag<sub>2</sub>S (catódico).

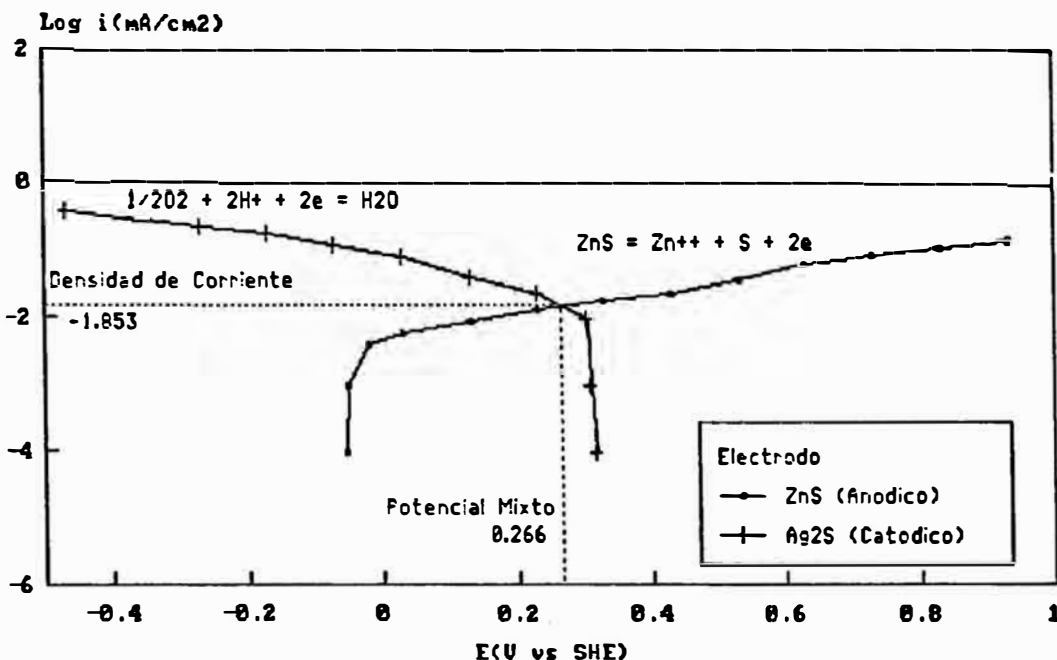
SISTEMA ZnS (Anódico) - Ag<sub>2</sub>S (Catódico)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Ag <sup>+</sup> (mg/l)	E <sub>mix</sub> (V vs SHE)	Log i <sub>mix</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>mix</sub> <sup>2</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )
150	0	0.266	-1.853	0.0140
150	5	0.216	-1.550	0.0282
150	40	0.371	-1.298	0.0504

Las Fig.30, 31 y 32 presentan las determinaciones de los potenciales mixtos para el sistema ZnS (Anódico) - Ag<sub>2</sub>S (Catódico). Adicionalmente se observan las características similares que en el caso del sistema ZnS (Anódico) - Ag (m) (Catódico), en lo referente a la ubicación de la intersección de las curvas.

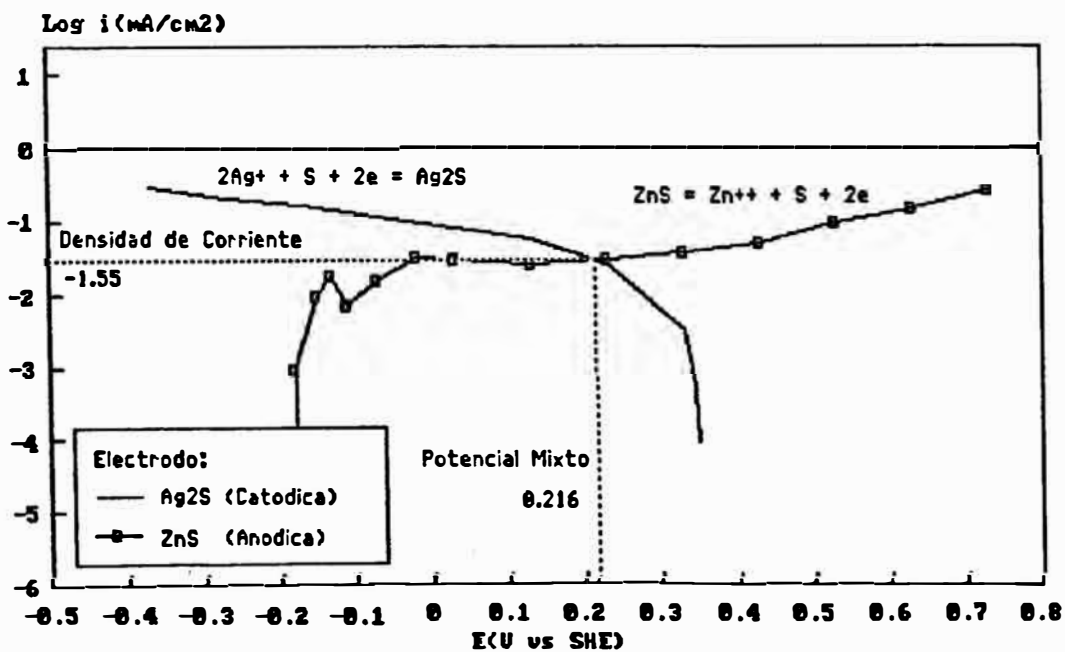
**FIG.30 POTENCIAL MIXTO ZnS vs Ag2S**

H2SO4=150g/l; Ag+=8mg/l; T=45 C



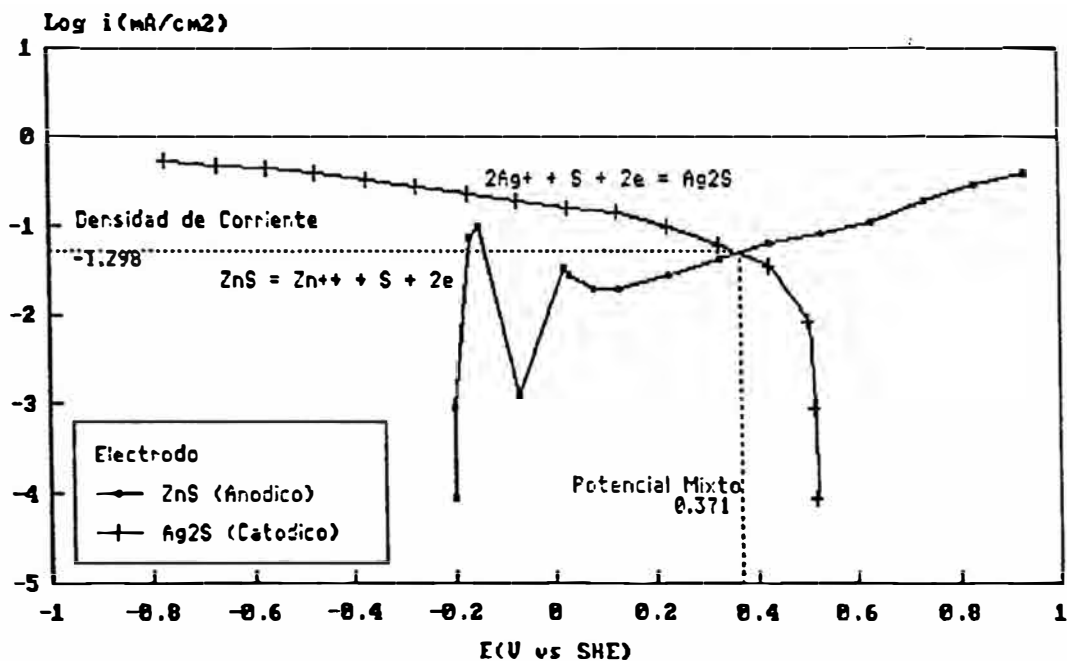
**Fig.31 POTENCIAL MIXTO - ZnS vs Ag2S**

Ac=150g/l; Ag+=5mg/l; 45 C; 2mv/s



### FIG.32 POTENCIAL MIXTO ZnS vs Ag2S

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=150g/l; Ag<sup>+</sup>=40mg/l; T=45 C



#### b.2 Estudio en Electrodo de PbS para Diferentes Concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Ag<sup>+</sup> para una Temperatura de 45°C

- Potencial Mixto PbS - Ag (m).- El comportamiento del potencial mixto y densidades de corriente para el sistema PbS - Ag(m), es observado en el siguiente cuadro:

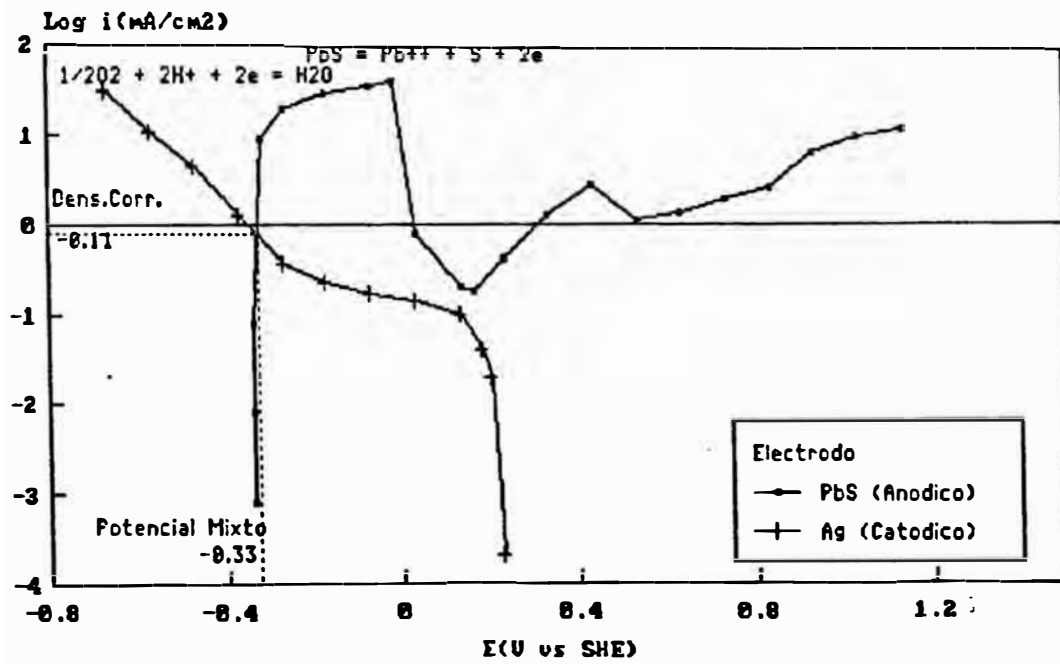
SISTEMA PbS (Anódico) - Ag (m) (Catódico)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Ag <sup>+</sup> (mg/l)	E <sub>mix</sub> (V vs SHE)	Log $i_{mix}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{mix}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
150	0	-0.330	-0.110	0.7762
150	5	-0.279	+0.139	1.3772
150	40	-0.314	+0.166	1.4655

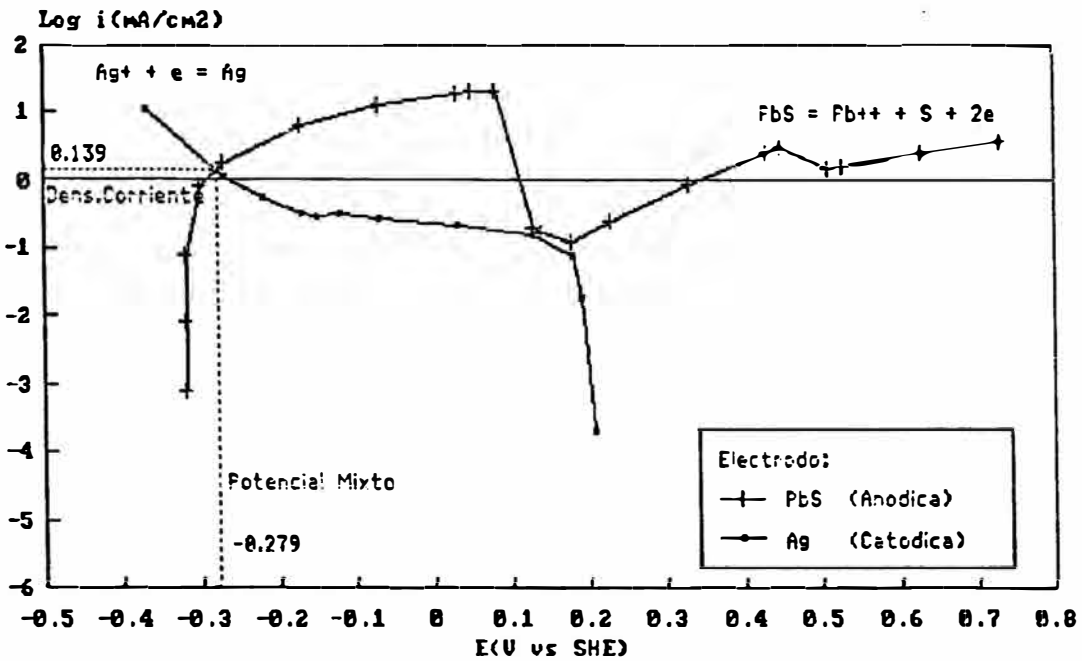
En las figuras 33, 34 y 35, se tienen las determinaciones de los potenciales mixtos, para las curvas de polarización del electrodo de PbS vs Ag°.

### FIG.33 POTENCIAL MIXTO PbS vs Ag(m)

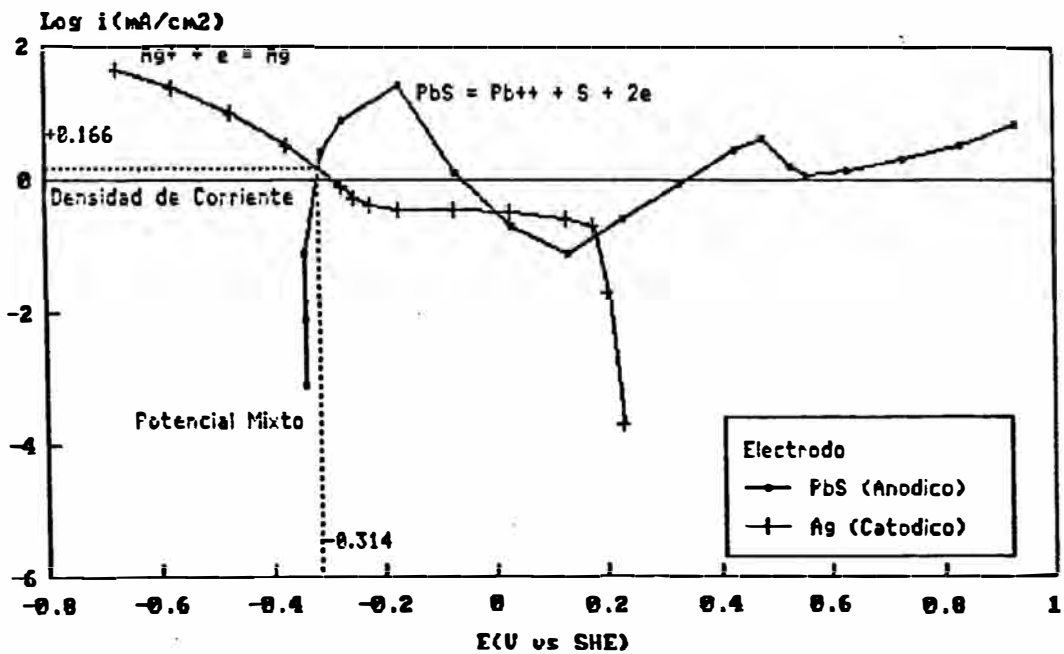
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=158g/l; Ag<sup>+</sup>=8mg/l; T=45 C



**Fig.34 POTENCIAL MIXTO - PbS vs Ag(m)**  
 $A_c=150g/l; Ag+=5mg/l; 45\text{ C}; 2mv/s$



**FIG.35 POTENCIAL MIXTO PbS vs Ag(m)**  
 $H_2SO_4=150g/l; Ag+=40mg/l; T=45\text{ C}$



Lo resaltante que podemos notar es que los potenciales mixtos obtenidos tienen valores bastante negativos (en zonas catódicas). Las velocidades de corrosión son bastante altas. A mayor contenido de  $\text{Ag}^+$  mayores son dichas velocidades y más bajos los valores del potencial mixto.

En todos los casos se tienen zonas de pasivación en las curvas anódicas, que abarcan entre 0 y 0.4 V vs SHE, ubicadas a la derecha de la intersección de las curvas. En la Fig. 35, resalta la doble intersección en la zona de pasivación, cuando el contenido de  $\text{Ag}^+$  es mayor.

Potencial Mixto PbS -  $\text{Ag}_2\text{S}$ . - En condiciones de acidez y contenido de  $\text{Ag}^+$  similares al sistema PbS - Ag (m), existe una ligera variación de incremento hacia el lado positivo de los valores de potencial mixto. Las velocidades de corrosión disminuyen en comparación con el sistema anterior.

A continuación se muestran los potenciales mixtos y logaritmos de las densidades de corriente obtenidos para el sistema PbS (anódico) -  $\text{Ag}_2\text{S}$  (catódico).

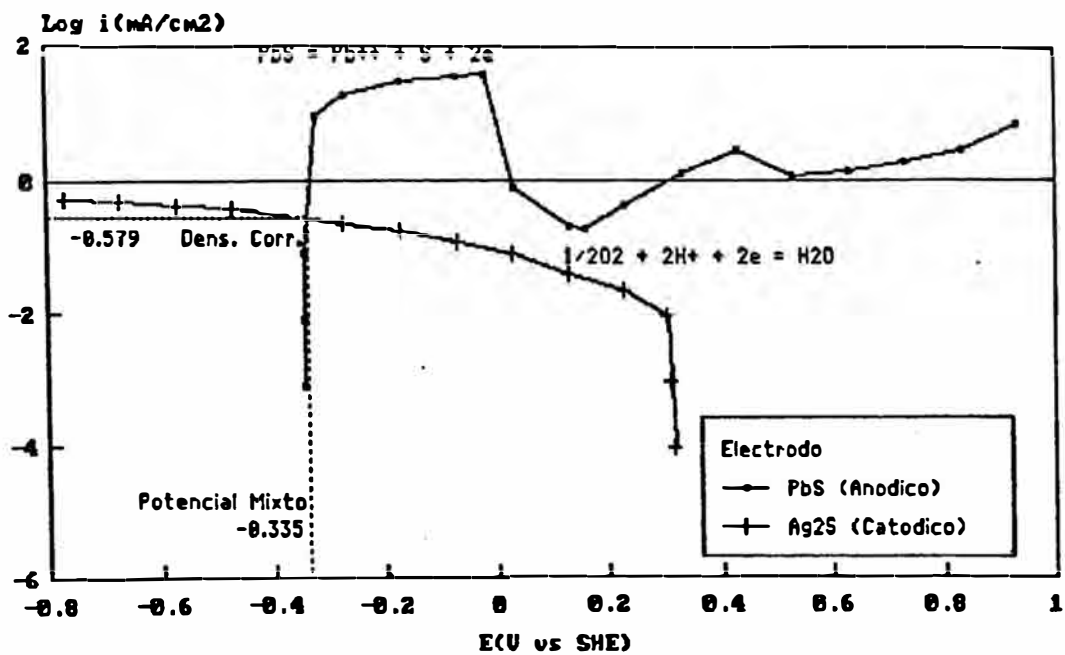
SISTEMA PbS (Anódico) - Ag<sub>2</sub>S (Catódico)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Ag <sup>+</sup> (mg/l)	E <sub>mix</sub> (V vs SHE)	Log i <sub>mix</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>mix</sub> <sup>2</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )
150	0	-0.335	-0.574	0.2667
150	5	-0.309	-0.615	0.2427
150	40	-0.315	-0.532	0.2938

En las figuras 36, 37 y 38 se observa un comportamiento similar que en el caso anterior.

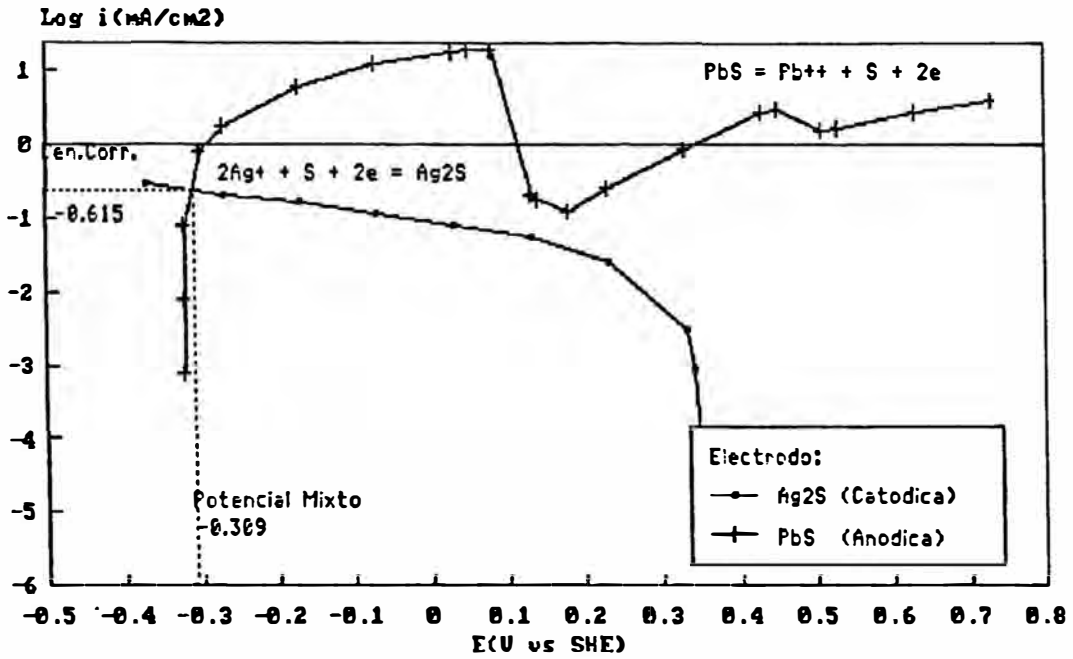
FIG.36 POTENCIAL MIXTO PbS vs Ag<sub>2</sub>S

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=150g/l; Ag<sup>+</sup>=8mg/l; T=45 C



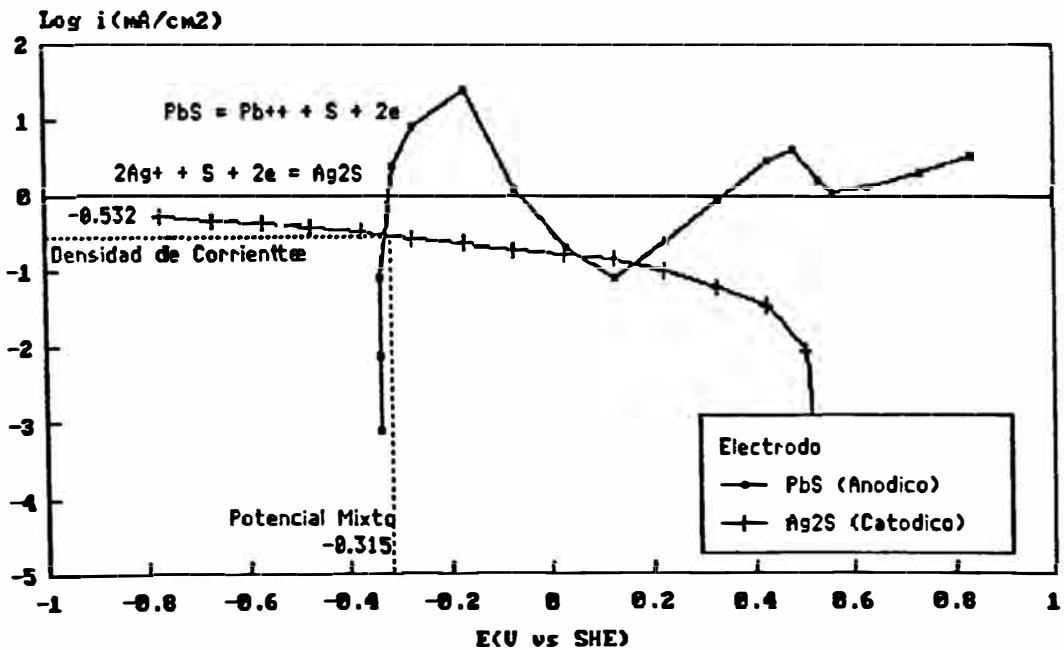
**Fig.37 POTENCIAL MIXTO - PbS vs Ag2S**

Ac=150g/l; Ag+=5mg/l; 45 C; 2mv/s



**FIG.38 POTENCIAL MIXTO PbS vs Ag2S**

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=150g/l; Ag+=40mg/l; T=45 C





**b.3 Estudio en Electrodo de FeS<sub>2</sub> para Diferentes Concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Ag<sup>+</sup> para una Temperatura de 45°C**

Potencial Mixto FeS<sub>2</sub> - Ag (m).- En este caso se ha trabajado con las curvas anódicas del electrodo de Ag (m) y las curvas catódicas del FeS<sub>2</sub>, en vista de que el potencial de reposo del electrodo de FeS<sub>2</sub> es más positivo que el de la plata metálica; con excepción de la prueba de 5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l y 40 mg Ag<sup>+</sup>/l, en la cual el FeS<sub>2</sub> actúa anódicamente y la Ag<sup>0</sup> catódicamente. Los resultados obtenidos son mostrados en el siguiente cuadro:

SISTEMA Ag (m) (Anódico) - FeS<sub>2</sub> (Catódico)

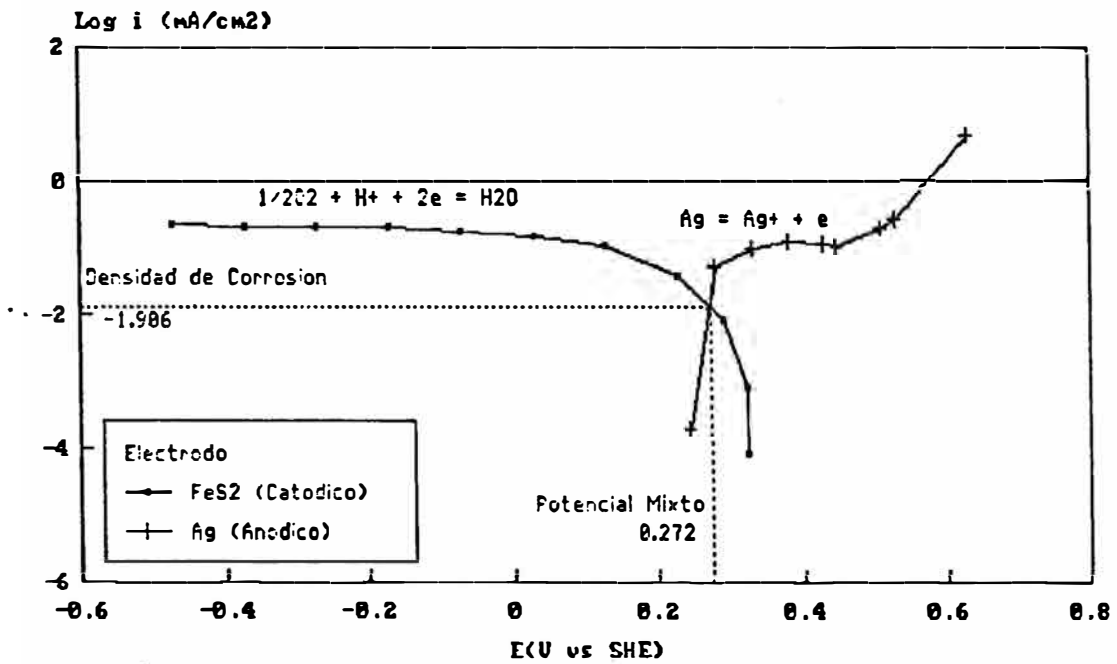
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Ag <sup>+</sup> (mg/l)	E <sub>mix</sub> (V vs SHE)	Log i <sub>mix</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>mix</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
5	5	0.272	-1.906	0.0124
(*)5	40	0.475	-1.075	0.0841
150	0	0.231	-1.692	0.0203
150	5	0.223	-1.445	0.0359
150	40	0.432	-1.302	0.0499

(\*) FeS<sub>2</sub> (anódico) - Ag(m) (catódico)

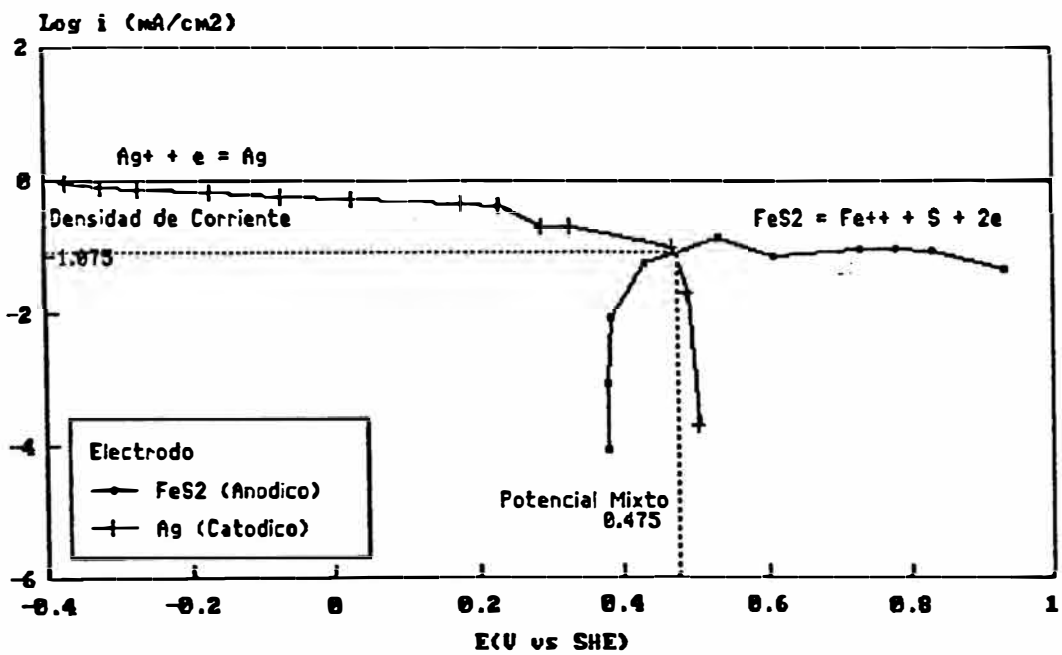
De acuerdo a lo planteado anteriormente, los potenciales mixtos mostrados indicarían una gran posibilidad de disolver anódicamente la plata metálica que pueda existir en el sistema electroquímico, en otras palabras la plata que existe en estado iónico puede verse incrementada. La tendencia a que esto ocurra se ve incrementada cuando los valores de la concentración del ion  $\text{Ag}^+$  son mayores. Desde el punto de vista cinético, las densidades de corriente son bastante bajas, es decir que el proceso se puede ver favorecido desde el punto de vista de su posibilidad, pero ocurre en forma más lenta que los otros procesos que están sucediendo paralelamente.

Desde la Fig. 39 a la 43 se muestran los potenciales mixtos para el sistema indicado.

**FIG.39 POTENCIAL MIXTO FeS2 vs Ag(m)**  
 H2SO4=5g/l; Ag+=5mg/l; T=45 C

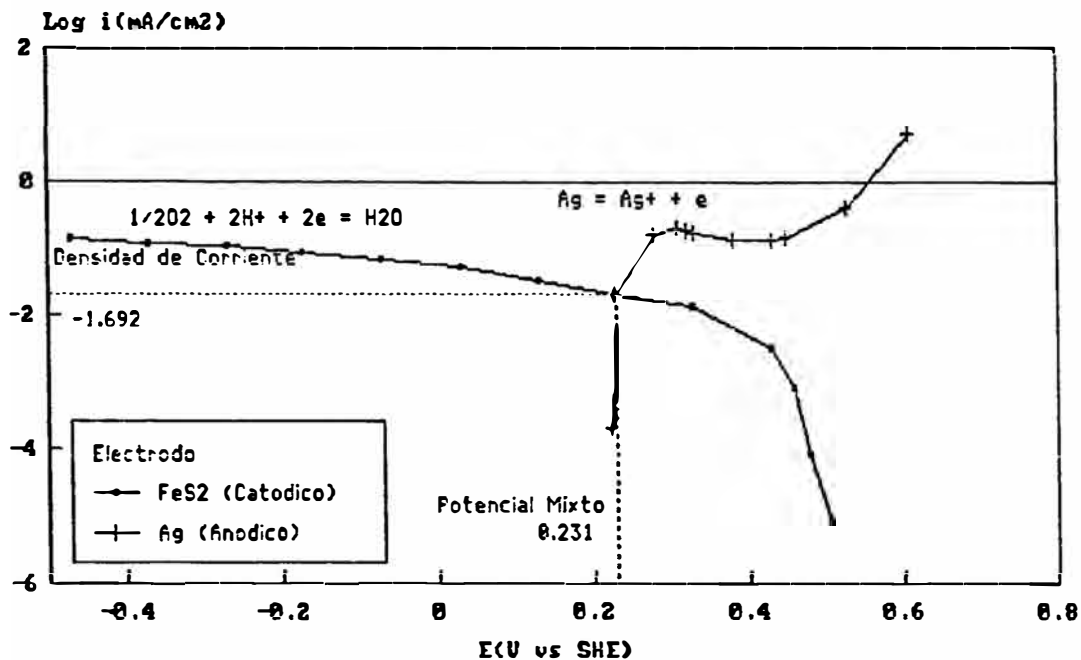


**FIG.40 POTENCIAL MIXTO FeS2 vs Ag(m)**  
 H2SO4=5g/l; Ag+=48mg/l; T=45 C



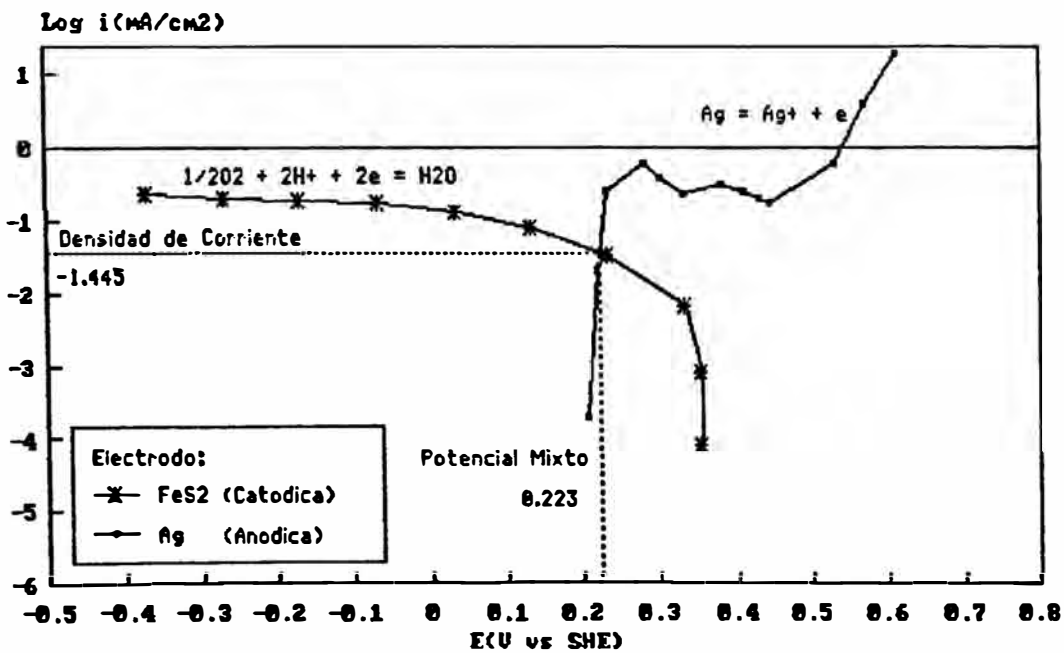
**FIG.41 POTENCIAL MIXTO FeS2 vs Ag(m)**

H2SO4=150g/l; Ag+=0mg/l; T=45 C



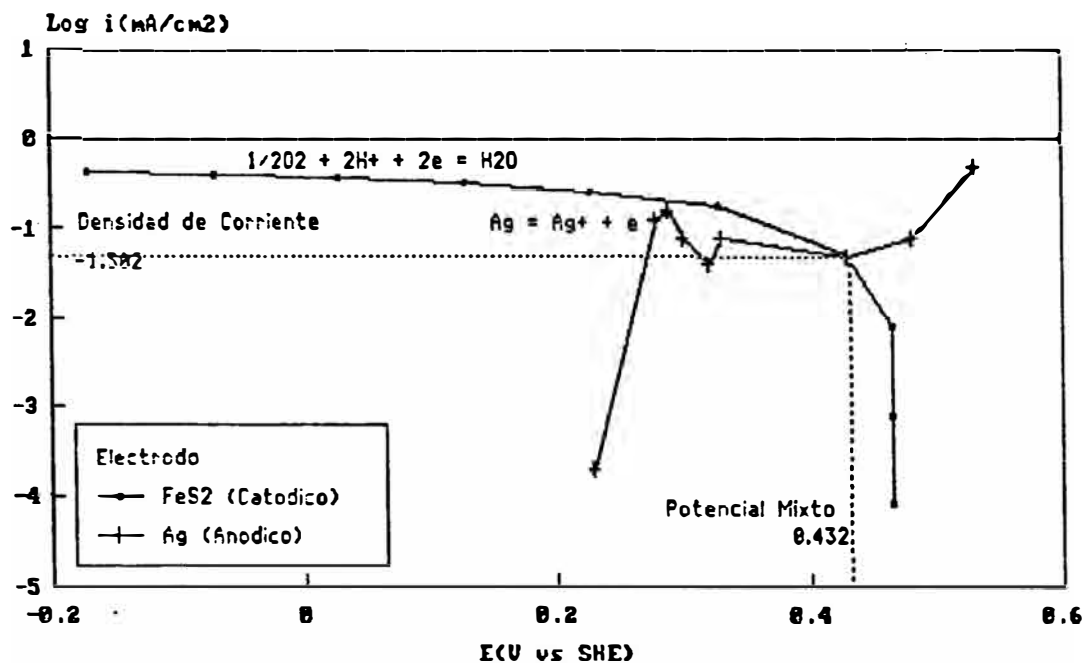
**Fig.42 POTENCIAL MIXTO - FeS2 vs Ag(m)**

Ac=150g/l; Ag+=5mg/l; 45 C; 2mv/s



**FIG.43 POTENCIAL MIXTO FeS<sub>2</sub> vs Ag(m)**

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=150g/l; Ag<sup>+</sup>=40mg/l; T=45 C



En las curvas anódica de la plata se notan ciertas zonas de pasivación leve, en valores positivos de potencial. La forma de la curva catódica (FeS<sub>2</sub>), tienen características de continuidad, normales en este tipo de reacciones. En la Fig.43 se nota un pico invertido a la izquierda de la intersección de las curvas.

- Potencial Mixto FeS<sub>2</sub> - Ag<sub>2</sub>S. - En el caso del estudio de este sistema se observa un comportamiento similar al caso anterior, con excepción de la prueba de 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l y 40 mg

$\text{Ag}^+ / 1$ , en la cual el  $\text{FeS}_2$  actúa anódicamente y la  $\text{Ag}_2\text{S}$  catódicamente.

A continuación se muestran los potenciales mixtos y logaritmos de las densidades de corriente obtenidos para el sistema  $\text{FeS}_2$  (anódico) -  $\text{Ag}_2\text{S}$  (catódico).

SISTEMA  $\text{FeS}_2$  (Catódico) -  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Anódico)

$\text{H}_2\text{SO}_4$ (g/l)	$\text{Ag}^+$ (mg/l)	$E_{\text{mix}}$ (V vs SHE)	$\text{Log } i_{\text{mix}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{\text{mix}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
150	0	0.366	-2.109	0.0078
150	5	0.351	-2.928	0.0012
(*)150	40	0.479	-1.833	0.0147

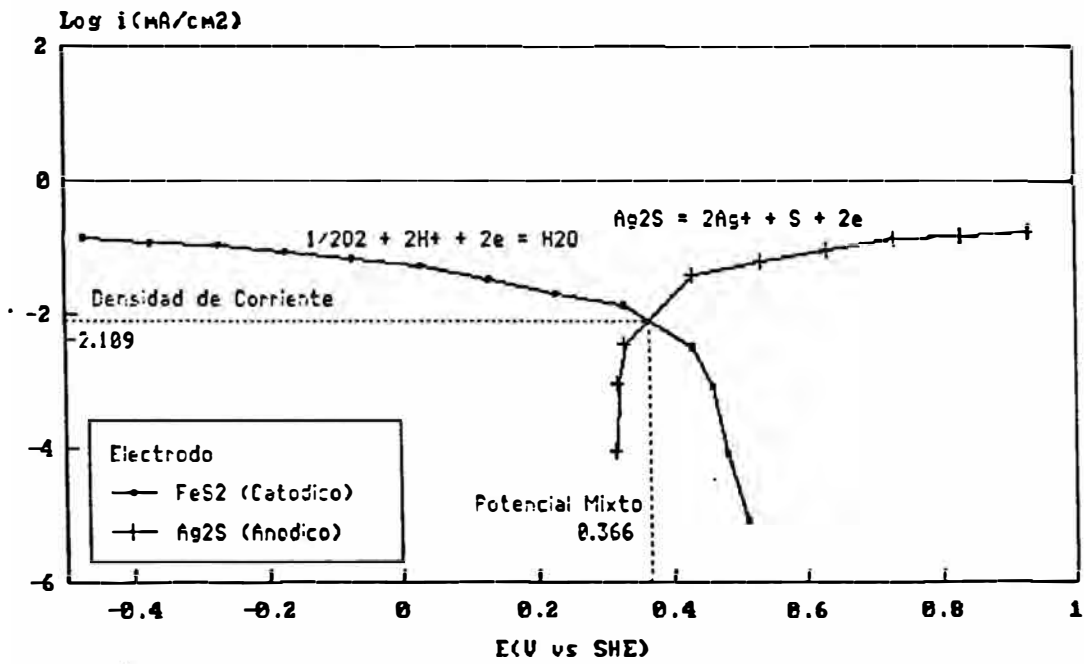
(\*)  $\text{FeS}_2$  (anódico) -  $\text{Ag}_2\text{S}$  (catódico)

En el cuadro tenemos también potenciales bastante positivos, indicándonos desplazamientos hacia lados anódicos de las reacciones involucradas, de igual modo las densidades de corriente son bastante bajas.

Los potenciales mixtos son mostrados en las figuras 44, 45 y 46 se observa un comportamiento similar que en el caso anterior.

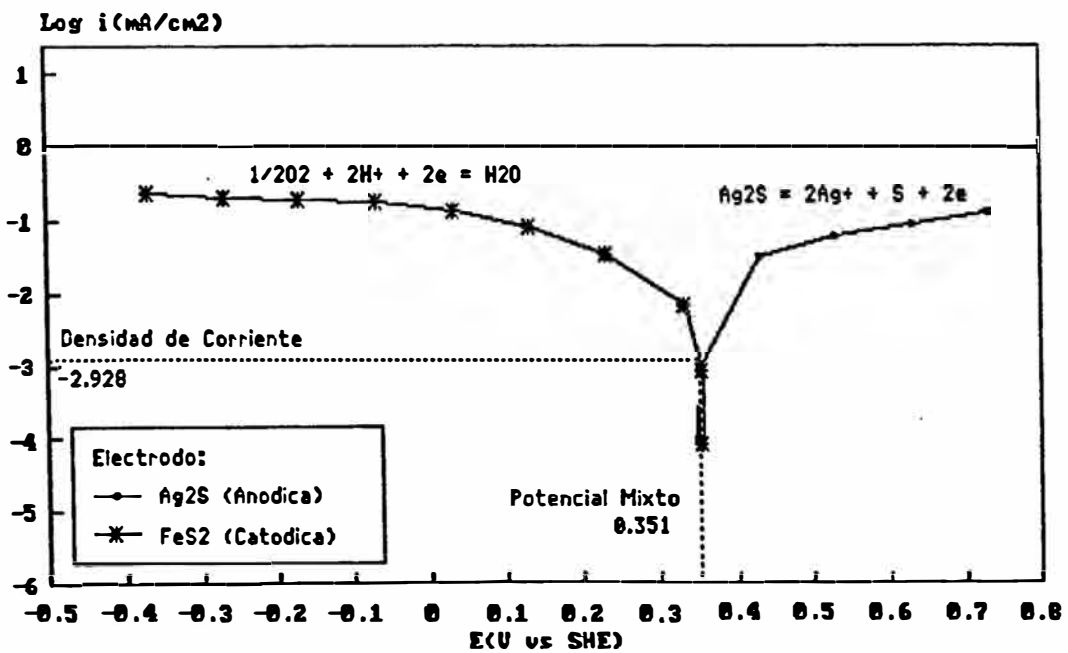
**FIG.44 POTENCIAL MIXTO FeS2 vs Ag2S**

H2SO4=150g/l; Ag+=8mg/l; T=45 C



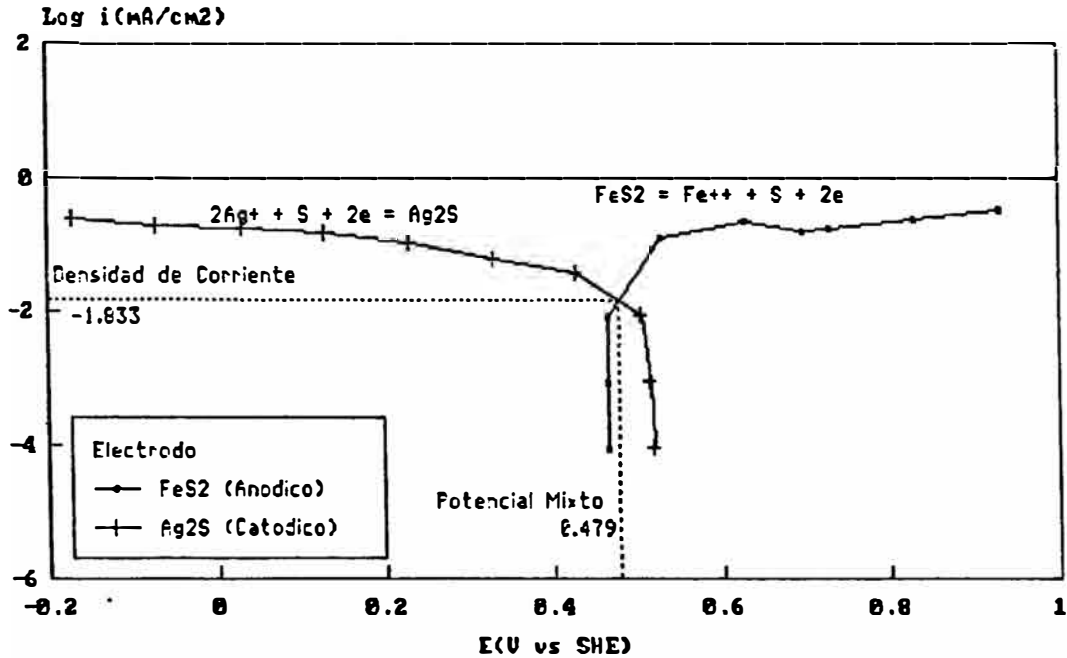
**Fig.45 POTENCIAL MIXTO - FeS2 vs Ag2S**

Ac=150g/l; Ag+=5mg/l; 45 C; 2mv/s



**FIG.46 POTENCIAL MIXTO FeS<sub>2</sub> vs Ag<sub>2</sub>S**

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=150g/l; Ag<sup>+</sup>=40mg/l; T=45 C



**b.4 Estudio en Electrodo de Ag<sub>2</sub>S para Diferentes Concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Ag<sup>+</sup> para una Temperatura de 45°C**

- Potencial Mixto Ag<sub>2</sub>S - Ag (m).- En el estudio de este sistema se ve que las curvas anódicas corresponden al electrodo de Ag (m) y las curvas catódicas al Ag<sub>2</sub>S, en vista de que el potencial de reposo del electrodo de FeS<sub>2</sub> es más positivo que el de la plata metálica; con excepción de la prueba de 5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l y 40 mg Ag<sup>+</sup>/l, en la cual el FeS<sub>2</sub> actúa anódicamente y la Ag<sup>+</sup> catódicamente. Los



resultados obtenidos son mostrados en el siguiente cuadro:

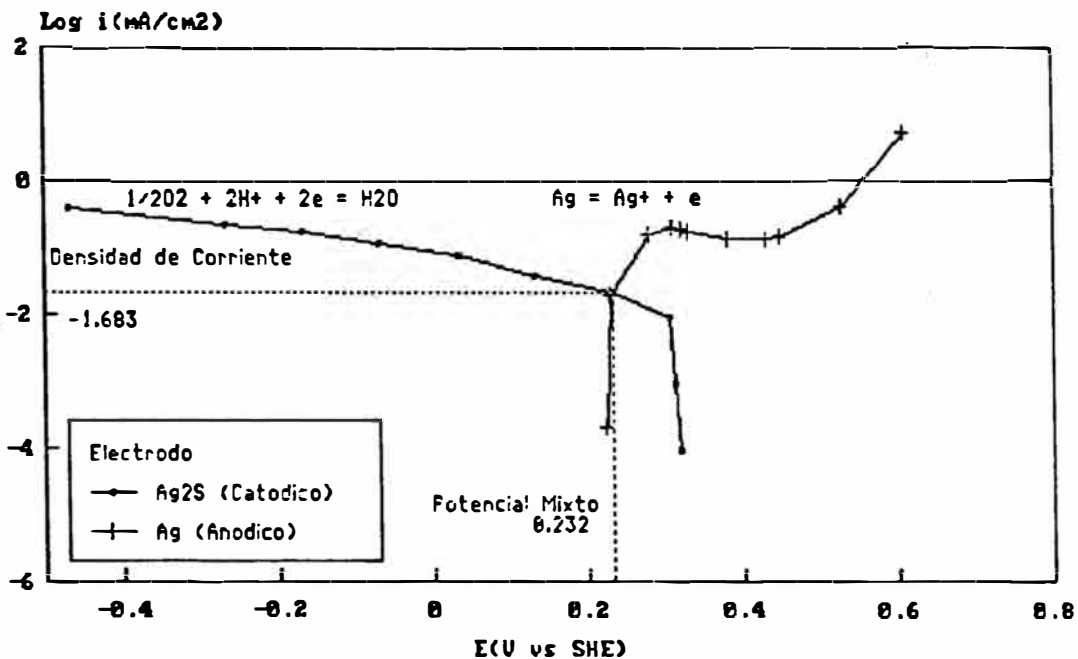
SISTEMA  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Catódico) -  $\text{Ag}_{(H)}$  (Anódico)

$\text{H}_2\text{SO}_4$ (g/l)	$\text{Ag}^+$ (mg/l)	$E_{\text{mix}}$ (V vs SHE)	$\text{Log } i_{\text{mix}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{\text{mix}2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
150	0	0.232	-1.683	0.0207
150	5	0.222	-1.572	0.0268
150	40	0.278	-1.091	0.0811

La variación de los valores de los potenciales mixtos, para las condiciones indicadas están en el rango de 0.5 V, observándose un incremento para concentraciones más altas de  $\text{Ag}^+$ . El efecto sobre la densidad de corriente es similar, es decir la velocidad de disolución anódica aumenta. Las Fig.47, 48 y 49 indican los potenciales mixtos.

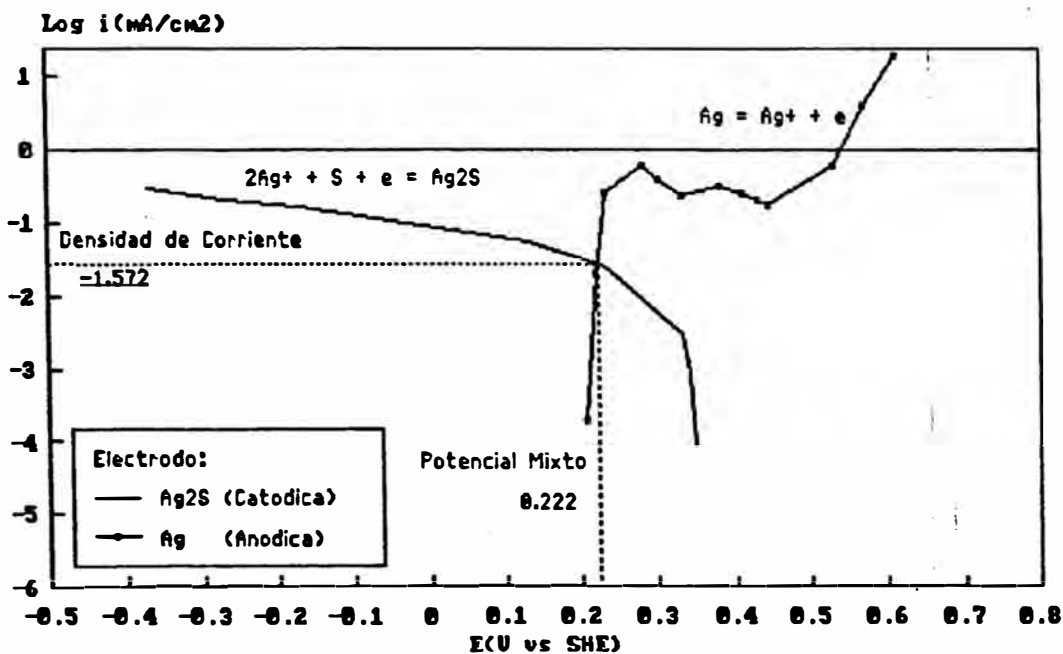
**FIG.47 POTENCIAL MIXTO Ag<sub>2</sub>S vs Ag(m)**

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=150g/l; Ag<sup>+</sup>=8mg/l; T=45 C



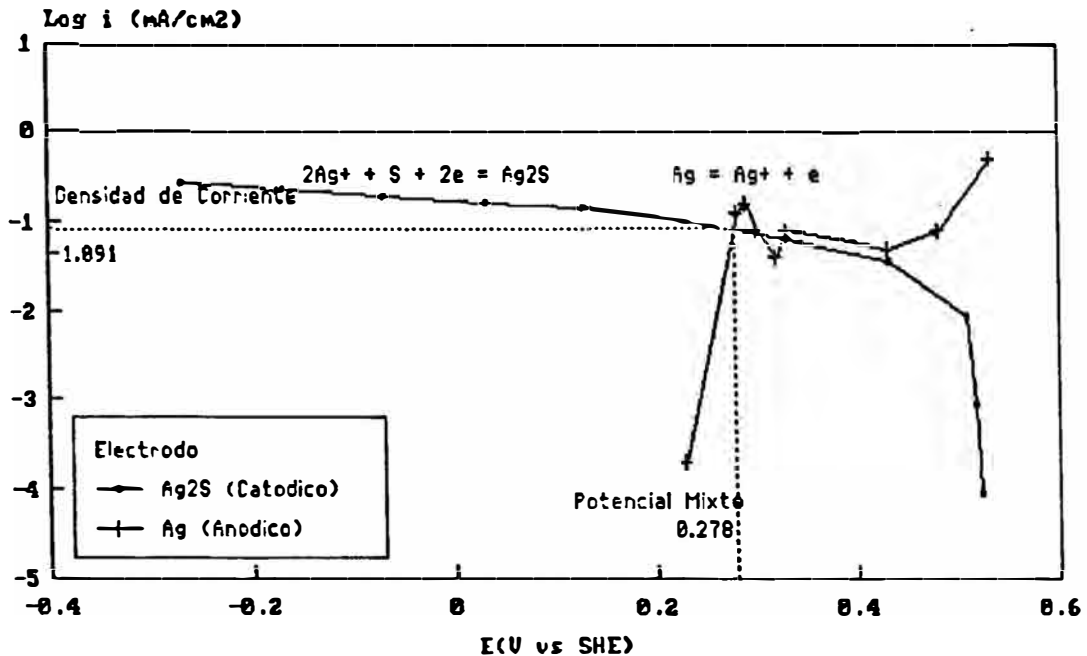
**Fig.48 POTENCIAL MIXTO - Ag<sub>2</sub>S vs Ag(m)**

Ag=150g/l; Ag<sup>+</sup>=5mg/l; 45 C; 2mv/s



### FIG.49 POTENCIAL MIXTO Ag vs Ag<sub>2</sub>S

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=150g/l; Ag<sup>+</sup>=40mg/l; T=45 C



En la Fig. 49 se puede notar que el pico de pasivación en la curva anódica intersecta en tres puntos a la curva catódica.

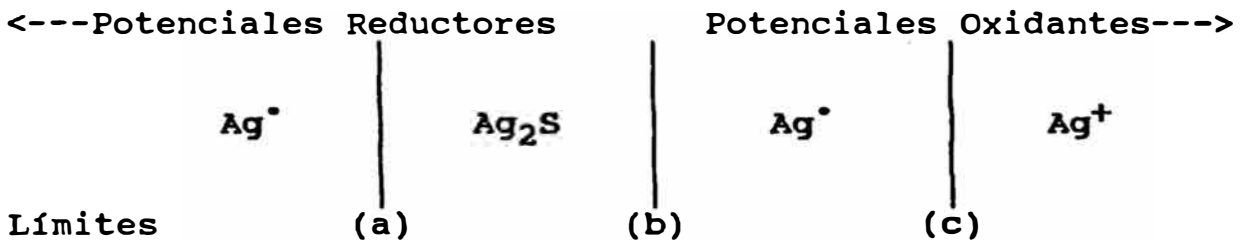
#### c) Discusión de los Resultados Obtenidos.

##### c.1 Relación del Potencial Mixto y el Eh Termodinámico

Análisis de Electrodo Múltiples.— en las Fig. 50 al 57 se presentan la relación que existe entre los puntos de ubicación de los potenciales mixtos determinados para diferentes electrodos (ZnS, PbS, FeS<sub>2</sub> y Ag<sub>2</sub>S) en el eje x versus el logaritmo de la densidad de corriente en el eje y, para condiciones específicas de concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Ag<sup>+</sup>. En

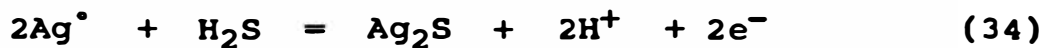
tales gráficos se pueden observar líneas punteadas que son paralelas al eje y. Estas líneas delimitan las áreas termodinámicas, para las especies de Ag, cuyo dominio se encuentran en la zona de alta acidez y han sido superpuestas en el diagrama de ubicación de los potenciales mixtos.

A partir de los datos termodinámicos discutidos en el análisis teórico, los límites para las especies de plata están presentados de la siguiente forma:



Las ecuaciones propuestas para cada límite son:

Límite (a):



$$E = -0.067 - 0.059 \text{ pH} - 0.0295 \log[\text{H}_2\text{S}] \quad (34a)$$

Límite (b):



$$E = 0.408 + 0.010 \log[\text{HSO}_4^-] - 0.069 \text{ pH} \quad (11a)$$

Límite (c):



$$E = 0.799 + 0.059 \log[\text{Ag}^+] \quad (12a)$$

Calculando los límites para las condiciones de temperatura (45°C) y concentraciones de las especies disueltas, se modifican las ecuaciones de Nernst para cada caso, se tiene:

(1) Para  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 150 \text{ g/l} \Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.53\text{M} \approx [\text{H}_2\text{S}] \approx [\text{HSO}_4^-]$   
 $\Rightarrow \text{pH} = -0.188 \Rightarrow \text{Ag}^+ = 5 \text{ mg/l} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 4.635 \times 10^{-5}$

(1a)  $E = -0.061 - 0.0316\log[1.53] - 0.0631[-0.188]$

$E = -0.055 \text{ V}$

(1b)  $E = 0.414 - 0.0105\log[1.53] - 0.0736[-0.188]$

$E = 0.4302 \text{ V}$

(1c)  $E = 0.791 - 0.0631\log[4.635 \times 10^{-5}]$

$E = 0.5178 \text{ V}$

(2) Para  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \text{ g/l} \Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.051\text{M} \approx [\text{H}_2\text{S}] \approx [\text{HSO}_4^-]$   
 $\Rightarrow \text{pH} = 1.225 \Rightarrow \text{Ag}^+ = 5 \text{ mg/l} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 4.635 \times 10^{-5}$

(2a)  $E = -0.0975 \text{ V}$

(2b)  $E = 0.3378$

(2c)  $E = 0.5178$

(3) Para  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 150 \text{ g/l} \Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.53\text{M} \approx [\text{H}_2\text{S}] \approx [\text{HSO}_4^-]$   
 $\Rightarrow \text{pH} = -0.188 \Rightarrow \text{Ag}^+ = 40 \text{ mg/l} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 3.708 \times 10^{-4}$

(3a)  $E = -0.055 \text{ V}$

(3b)  $E = 0.4302 \text{ V}$

(3c)  $E = 0.5748 \text{ V}$

(4) Para  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \text{ g/l} \Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.051\text{M} \approx [\text{H}_2\text{S}] \approx [\text{HSO}_4^-]$   
 $\Rightarrow \text{pH} = 1.225 \Rightarrow \text{Ag}^+ = 40 \text{ mg/l} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 3.708 \times 10^{-4}$

(4a)  $E = -0.0975 \text{ V}$

(4b)  $E = 0.3378$

(4c)  $E = 0.5748$

Lo resaltante que nos muestran las figuras indicadas, es que los puntos de ubicación de los potenciales mixtos, están relacionados con el comportamiento termodinámico en las condiciones especificadas para cada prueba experimental, aunque en ciertos casos no cumple con lo observado en forma cualitativa. Lo que se quiere indicar es que dependiendo de las concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Ag}^+$ , la ubicación de los potenciales mixtos, tienden a estar en áreas de dominio termodinámico del  $\text{Ag}_2\text{S}$  ó la  $\text{Ag}^\circ$ .

En el caso de la Fig. 50 para concentraciones de 5 g/l de  $H_2SO_4$  y 5 mg/l de  $Ag^+$ , los potenciales mixtos para el  $ZnS$  y el  $FeS_2$  obtenidos por intersección con la curva de polarización de la plata metálica, se ubican dentro del área de dominio del  $Ag_2S$ , es decir en este caso debe de precipitarse  $Ag_2S$ ; para la misma concentración de  $H_2SO_4$  y 40 mg/l de  $Ag^+$  dichos potenciales se encuentran en la zona de dominio de la  $Ag^0$  metálica (Fig.51).

FIG.50 RELACION  $E_{m\bar{x}}$  y  $E_h$   
 ELECTRODOS MULTIPLES vs  $Ag(m)$   
 $H_2SO_4=5g/l; Ag^+=5mg/l; T=45 C$

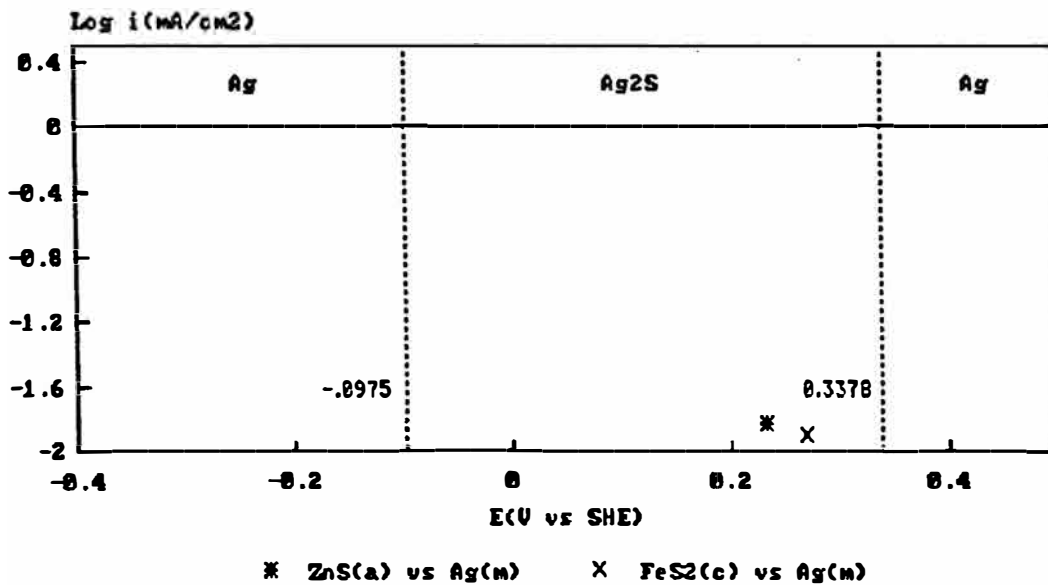
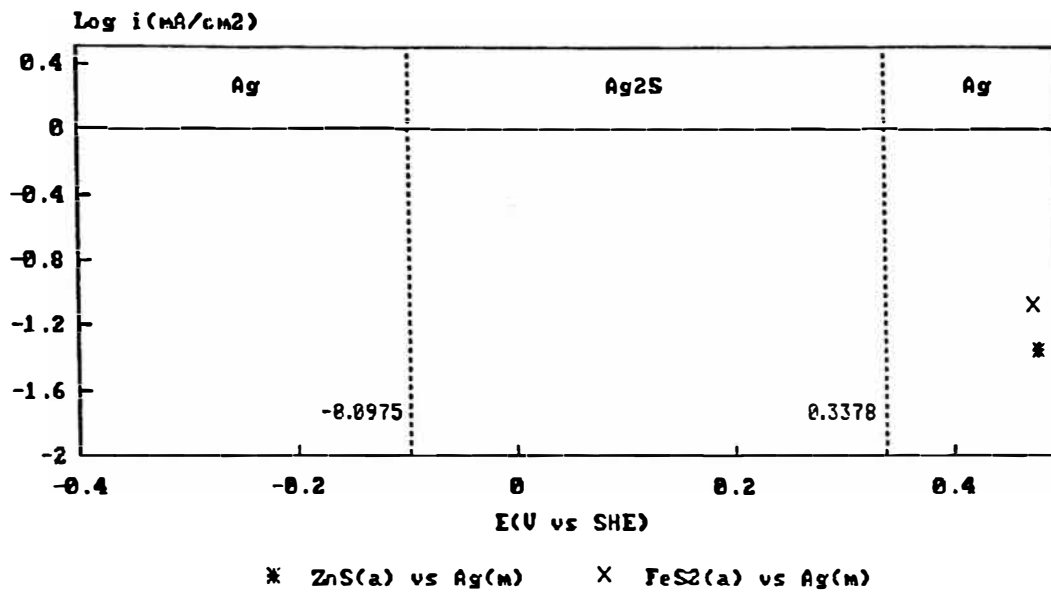


FIG.51 RELACION  $E_{mx}$  y  $E_h$   
 ELECTRODOS MULTIPLES vs  $Ag(m)$   
 $H_2SO_4=5g/l; Ag^+=40mg/l; T=45\text{ C}$



Quando no existe plata disuelta en el electrolito se ve que los potenciales mixtos para los electrodos de  $ZnS$ ,  $Ag_2S$  y el  $FeS_2$ , con respecto al electrodo de  $Ag^\circ$  y en concentraciones de 150 g/l de  $H_2SO_4$ , (Fig. 52) se encuentran en la zona de dominio del  $Ag_2S$ , en el caso del  $PbS$  se encuentra en la zona de  $Ag^\circ$  en potenciales más negativos. Un comportamiento similar se observa cuando el electrodo contrastante es el  $Ag_2S$  (Fig. 53).



FIG.52 RELACION  $E_{m_x}$  y  $E_h$   
 ELECTRODOS MULTIPLES vs Ag(m)  
 $H_2SO_4=150g/l; Ag^+=8mg/l; T=45\text{ C}$

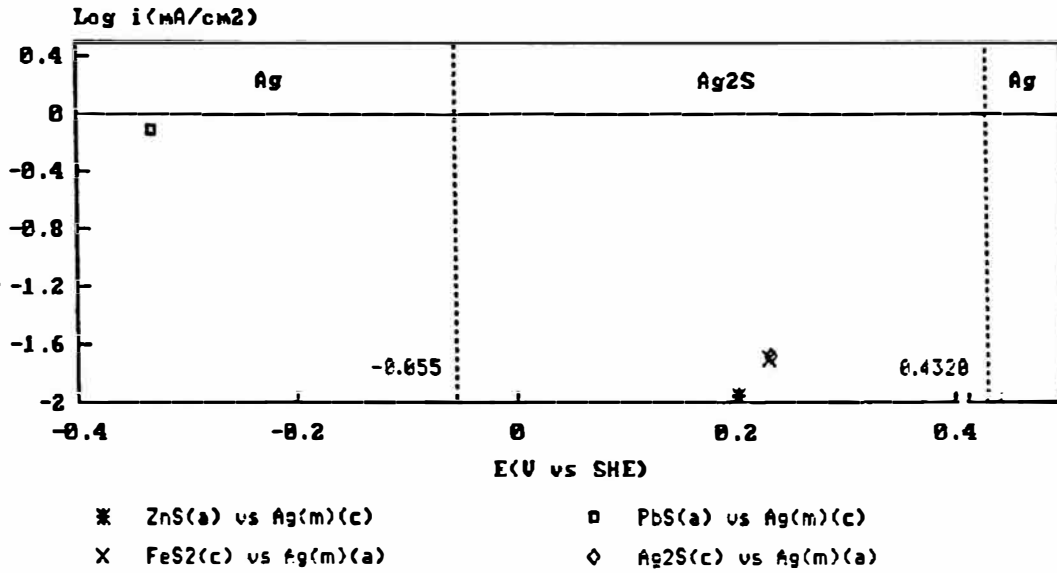
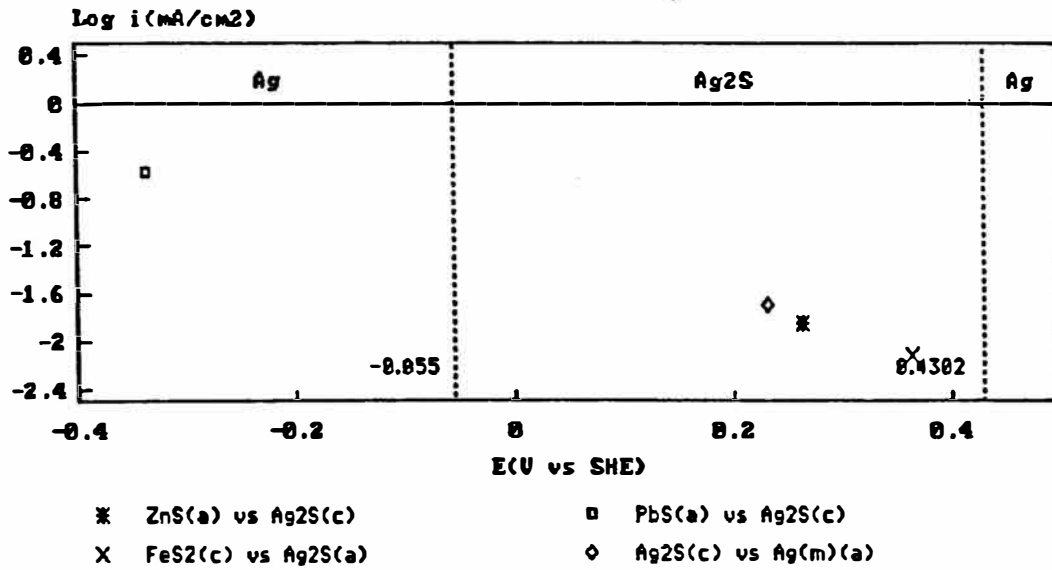


FIG.53 RELACION  $E_{m_x}$  y  $E_h$   
 ELECTRODOS MULTIPLES vs Ag<sub>2</sub>S  
 $H_2SO_4=150g/l; Ag^+=8mg/l; T=45\text{ C}$



Para la misma acidez y se trabaja a concentraciones de 5 mg/l de  $\text{Ag}^+$ , no hay cambios sustanciales en la ubicación de los potenciales mixtos (Fig. 54 y 55).

FIG.54 RELACION  $E_{mx}$  y  $E_h$   
ELECTRODOS MULTIPLES vs  $\text{Ag}(m)$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4=150\text{g/l}$ ;  $\text{Ag}^+=5\text{mg/l}$ ;  $T=45\text{ C}$

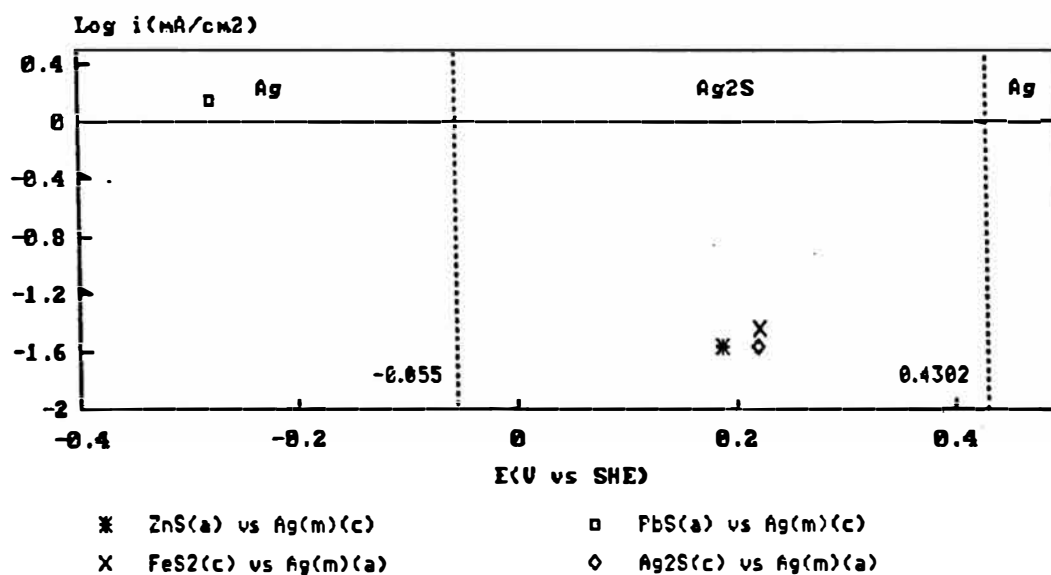
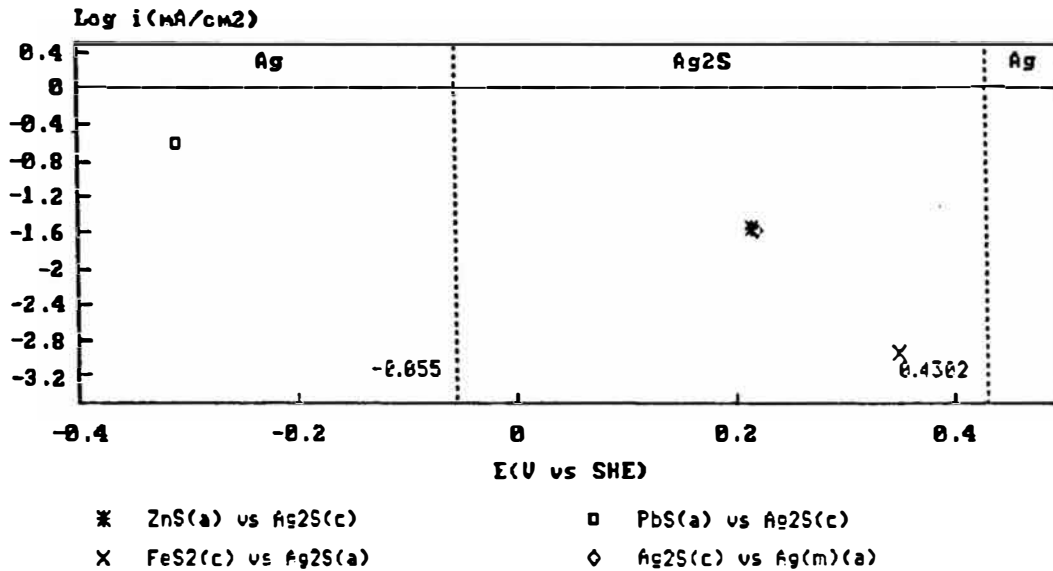


FIG.55 RELACION  $E_{mx}$  y  $E_h$   
 ELECTRODOS MULTIPLES vs  $Ag_2S$   
 $H_2SO_4=150g/l; Ag^+=5mg/l; T=45\text{ C}$



En las Fig. 56 y 57 al trabajar en condiciones de 150 g/l de  $H_2SO_4$  y 40 mg/l de  $Ag^+$ , existe una tendencia al desplazamiento de los potenciales mixtos a zonas de dominio de la  $Ag^0$  en la zona de potenciales positivos, especialmente en el caso de la  $FeS_2$  y el  $ZnS$ ; en el caso del  $PbS$ , permanece en las zonas de dominio de la  $Ag^0$  en potenciales negativos.

FIG.56 RELACION  $E_{mx}$  y  $E_h$   
 ELECTRODOS MULTIPLES vs Ag(m)  
 $H_2SO_4=150g/l; Ag^+=40mg/l; T=45\text{ C}$

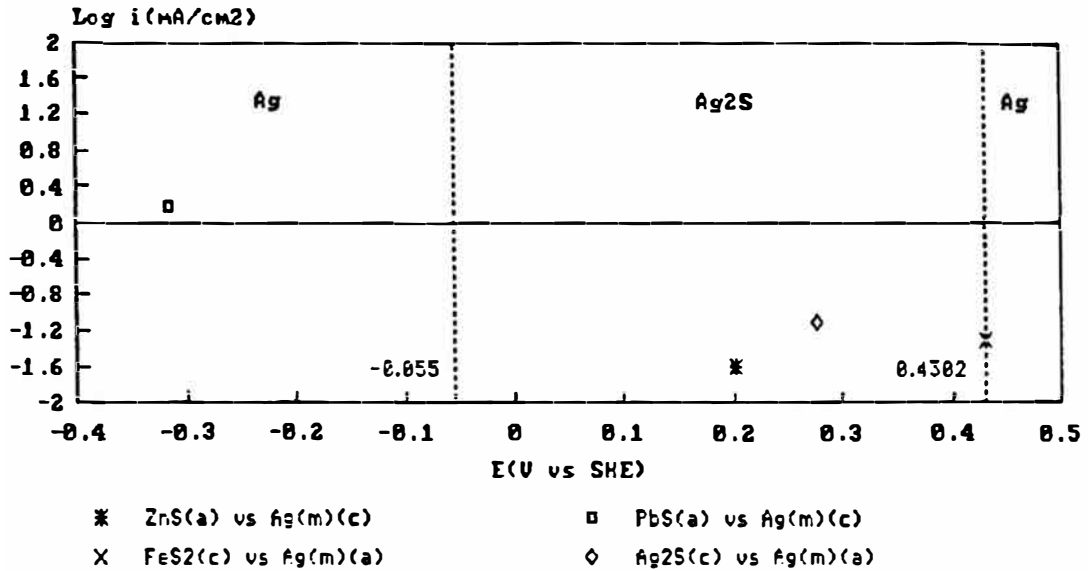
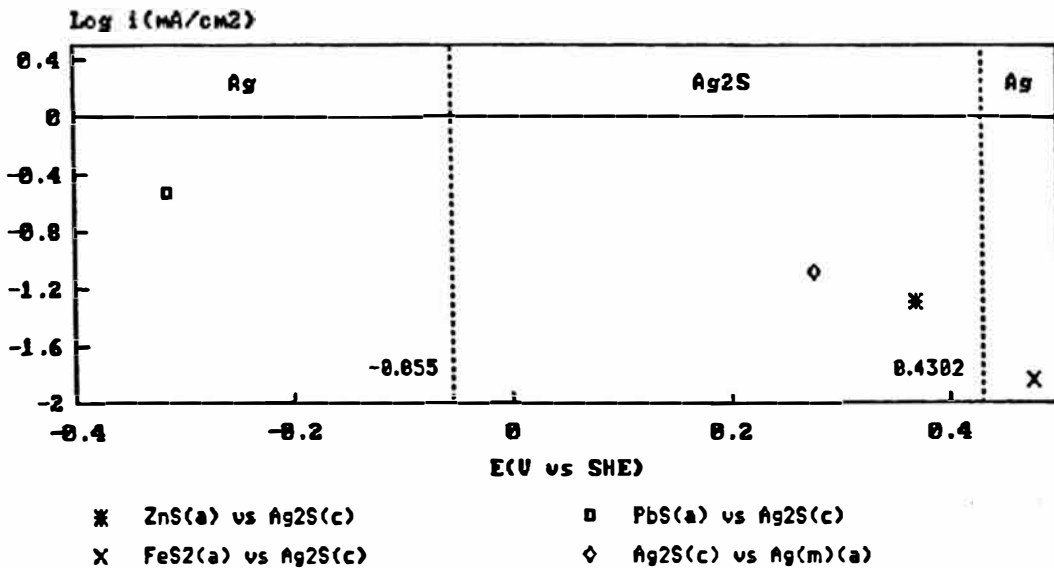
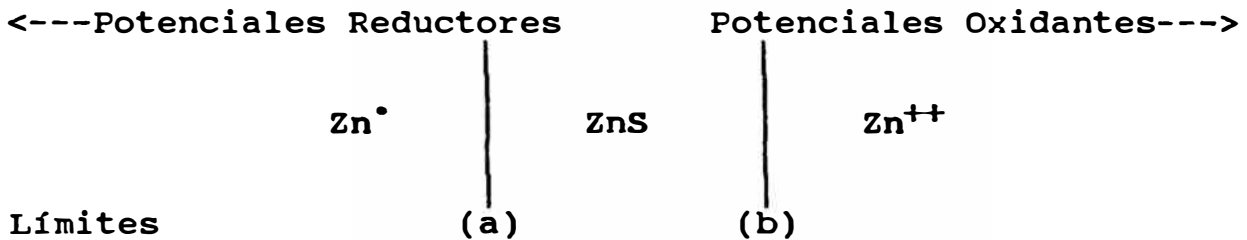


FIG.57 RELACION  $E_{mx}$  y  $E_h$   
 ELECTRODOS MULTIPLES vs Ag<sub>2</sub>S  
 $H_2SO_4=150g/l; Ag^+=40mg/l; T=45\text{ C}$

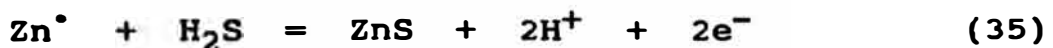


Análisis del Electrodo de ZnS.- Para realizar este análisis se han preparado las Fig. 58, 59 y 60, en las cuales se ha adicionado las áreas de dominio termodinámico para las especies de ZnS y Zn<sup>++</sup> (líneas quebradas). Al igual que en el caso de los dominios determinados para los compuestos de plata, se ha calculado con el siguiente criterio:



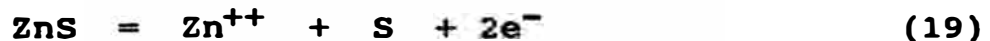
Las ecuaciones propuestas para cada límite, considerando la temperatura de 45°C, y una concentración inicial de Zn<sup>++</sup> de [10<sup>-6</sup>] son:

Límite (a):



$$E = -0.9083 - 0.0316 \log[\text{H}_2\text{S}] - 0.0631 \text{ pH} \quad (35b)$$

Límite (b):



$$E = 0.299 - 0.0315 \log[\text{Zn}^{++}] \quad (19b)$$

Para las condiciones especificadas, se tiene:

(1) Para  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 150 \text{ g/l} \Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.53\text{M} \approx [\text{H}_2\text{S}] \Rightarrow \text{pH} -$   
 $-0.188 \Rightarrow [\text{Zn}^{++}] = 10^{-6}$

(1a)  $E = -0.9448 \text{ V}$

(1b)  $E = -0.110 \text{ V}$

(2) Para  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \text{ g/l} \Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.051\text{M} \approx [\text{H}_2\text{S}] \Rightarrow \text{pH} -$   
 $1.225 \Rightarrow [\text{Zn}^{++}] = 10^{-6}$

(2a)  $E = -0.9026 \text{ V}$

(2b)  $E = -0.110 \text{ V}$

En las figuras para el  $\text{ZnS}$ , observamos una clara dependencia de la concentración del  $\text{Ag}^+$ , en la ubicación del potencial mixto, a mayor concentración de  $\text{Ag}^+$  existe un tendencia a ubicarse en zonas de mayor disolución del  $\text{ZnS}$  y a zonas de dominio del  $\text{Ag}$  metálico.

FIG.58 POTENCIALES MIXTOS ZnS vs Ag(m)  
Diferentes Condiciones - T=45 C

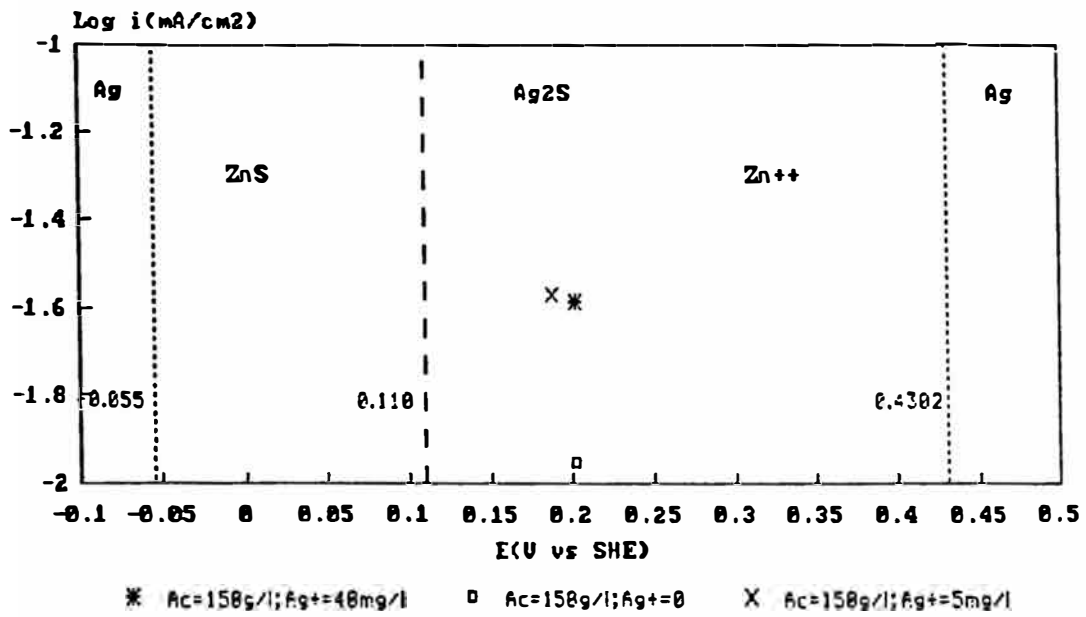


FIG.59 POTENCIALES MIXTOS ZnS vs Ag(m)  
Diferentes Condiciones - T=45 C

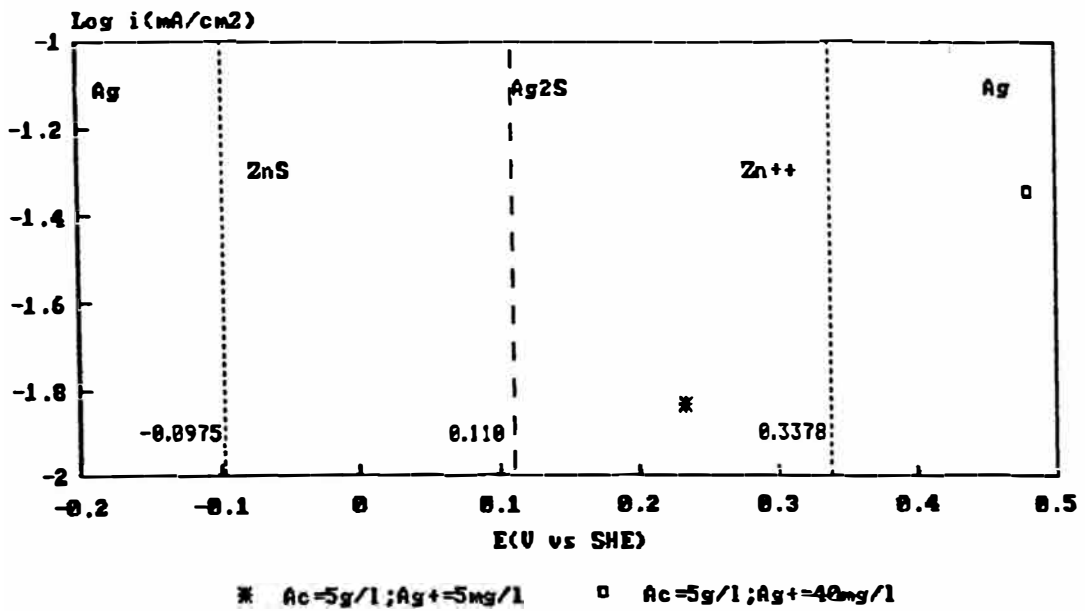
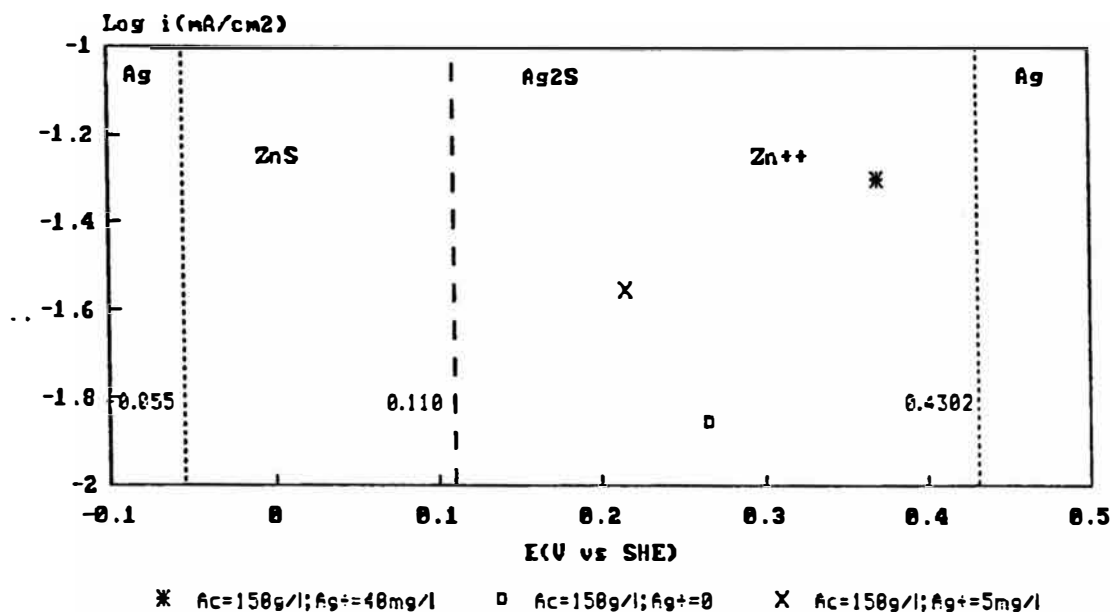


FIG.6B POTENCIALES MIXIOS ZnS vs Ag<sub>2</sub>S  
Diferentes Condiciones - T=45 C



Es necesario recalcar que la plata inicialmente se encuentra en forma de una solución de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  que interactúa electroquímicamente con el electrodo sólido de ZnS sintético. Por esta razón también hemos considerado el comportamiento termodinámico del zinc en el medio estudiado.

Se observó conductividad, en las corridas experimentales preliminares sobre un mineral de esfalerita que contenía impurezas de chalcopirita en forma muy diseminada, cuya presencia inicialmente pasaba inadvertida. Al realizar las pruebas de polarización, en diferentes



concentraciones de acidez y de iones  $\text{Ag}^+$ , existieron algunos aspectos importantes; por ejemplo en las pruebas de polarización con electrolito de 150g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ , 35mg  $\text{Ag}^+/\text{l}$ , a  $40^\circ\text{C}$  y con sistema agitado se observa la formación de una mancha negra en la zona anódica, la cual cambia a un crema claro antes de llegar a la zona catódica (en barridos desde la zona anódica a la zona catódica), en la prueba se observa la formación de un precipitado pardo oscuro sobre la superficie del electrodo, que facilmente se suelta hacia el electrolito. La mancha negra y el desprendimiento del precipitado puede ser el indicativo de la formación del  $\text{Ag}_2\text{S}$  y la mancha clara puede ser el indicativo de la formación del azufre elemental.

En otras pruebas realizadas, a medida que se va disminuyendo la concentración de ácido, se observa la formación de una capa azul oscura que se va haciendo cada vez mas grande a medida que disminuye la mancha blanca. En concentraciones de 20g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$  y 0g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$  con 35mg  $\text{Ag}^+/\text{l}$ , se observa la formación de una capa azulada desde el inicio del barrido, lo cuál reafirmaría la formación de plata metálica, esto concuerda con lo mostrado en los diagramas Eh - pH, donde a menor acidéz el área de predominancia de la plata metálica es mas amplia.

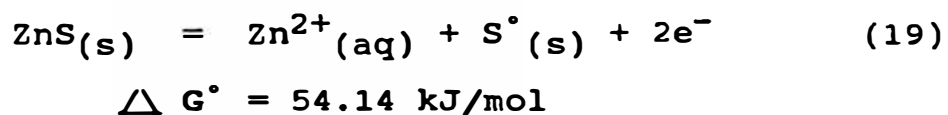
En el primer caso cuando la acidez es baja , se observan los picos invertidos (depresiones), dentro de la zona catódica y del área de dominio termodinámico del  $Ag^{\circ}$ , que nos indicaría la formación de esa capa azulada a la cual atribuimos ser plata metálica; a diferencia de una alta acidez, en el dominio termodinámico de la plata se observan los puntos de los potenciales de equilibrio o de reposo del comportamiento del electrodo de ZnS, es decir en esta zona ya existe disolución anódica del ZnS, lo cual estaría impidiendo la estabilización de la plata metálica sobre la superficie del electrodo. Esto también es reafirmado con las observaciones experimentales, donde a mayor acidez la formación de la capa azulada es menor.

Estos acontecimientos nos conducen al siguiente planteamiento: como se está trabajando con un electrodo de trabajo de ZnS + C, en presencia de un electrolito de que contiene  $H_2SO_4$  ( $H^+$ ) y  $Ag_2SO_4$  ( $Ag^+$ ).

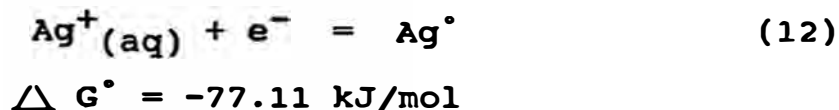
De acuerdo al criterio de potenciales mixtos, se van a producir reacciones anódicas y catódicas. A continuación proponemos las posibles reacciones

que puedan estar incluidas en el sistema mencionado.

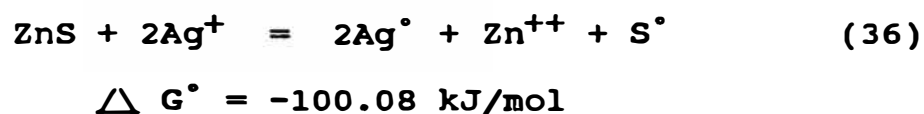
En primer lugar considerando la interacción galvánica entre el ZnS y la Ag°; la reacción en lugares anódicos, para el proceso de disolución del ZnS :



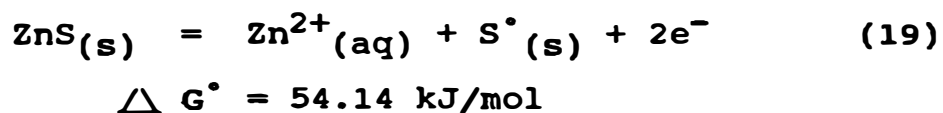
y en los lugares catódicos:



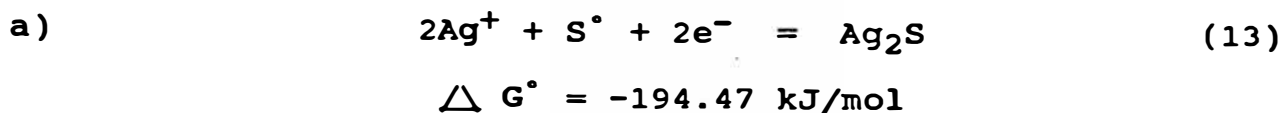
la reacción completa será:



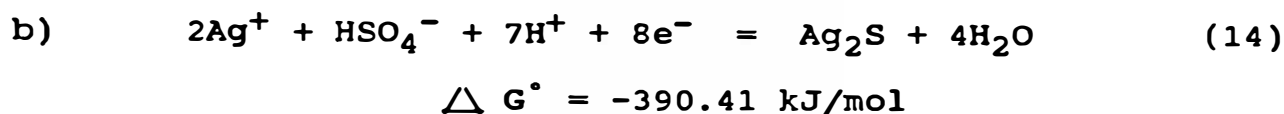
La otra propuesta es cuando se considera el par ZnS y la Ag<sub>2</sub>S, en este caso la reacción anódica es:



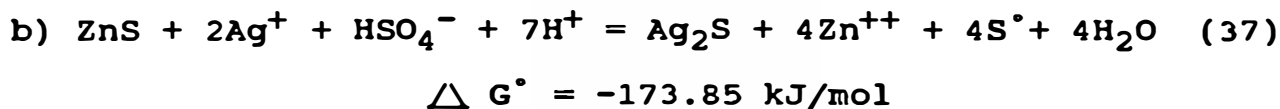
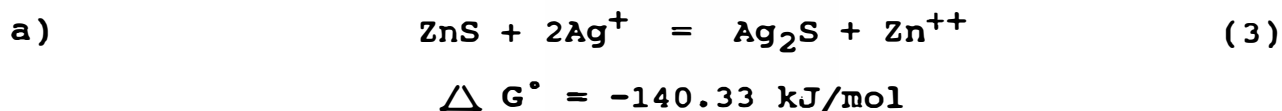
Para las reacciones catódicas se pueden considerar dos alternativas:



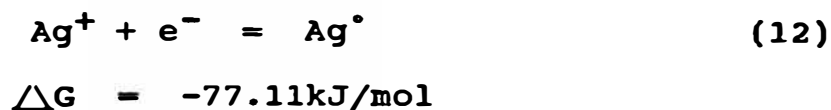
ó



las reacciones completas para ambos casos será:

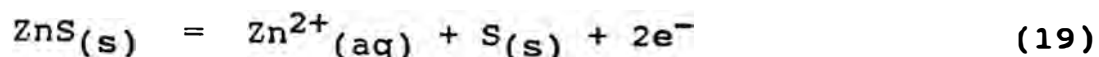


Los picos invertidos en la curva catódica de la Fig.9, puede ser atribuido a la reducción del  $\text{Ag}^+$  presente como  $\text{Ag}^\circ$ , de acuerdo a la reacción:

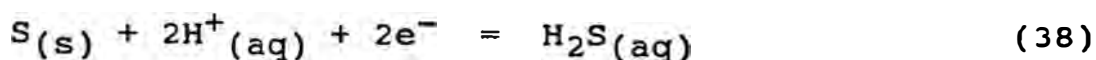


Cuando solamente ocurre la disolución del ZnS en un sistema electrolito conteniendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la

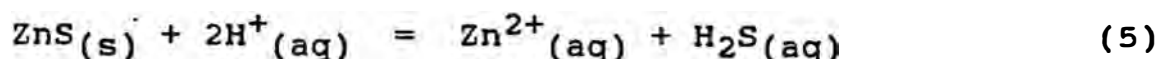
reacción en lugares anódicos, para el proceso de disolución del ZnS es:



y en los lugares catódicos:



dando la reacción total:



Estas reacciones corresponden al comportamiento de disolución del electrodo de ZnS, es decir su comportamiento en la curva anódica. En la curva catódica las curvas serían consideradas en sentido inverso. En nuestro caso, el criterio es: en la Fig.9, baja acidez, se tienen los picos invertidos; inicialmente, cuando la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  es nula, en los sitios anódicos sucedería:



Esto puede ser reafirmado termodinámicamente, a menor pH el  $\text{H}_2\text{S}$  es más estable y en el mismo rango de potencial a mayor pH el S es más estable, además

considerando que los potenciales de reposo (Fig.9) se encuentran en la zona de estabilidad termodinámica del ZnS.

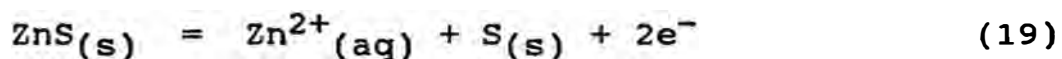
En el caso de existir  $Zn^{2+}$  en solución, tendría que suceder la reacción:



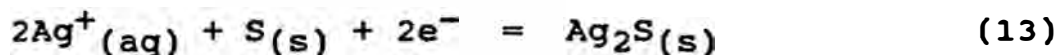
Como se puede observar en las reacciones de disolución del ZnS y la de reducción del  $H_2S$  los productos de reacción no van a afectar la forma de la curva catódica, en el caso de la reacción de reducción del  $Ag^{+}$  a  $Ag^{\circ}$  si se va a originar un cambio de fase sobre la superficie del electrodo, lo que produce un cambio en las pendientes de la curva. En condiciones experimentales de baja acidez, esta película superficial parece ser bastante estable y fuertemente adherida a la superficie del electrodo. En la Fig. 9 se nota que los picos invertidos se encuentran en el área de estabilidad termodinámica de la plata para el límite  $Ag^{\circ}/Ag_2S$ .

En concentraciones más altas de  $H_2SO_4$ , el efecto del  $Ag^{+}$  sobre el potencial de reposo del ZnS es inversamente proporcional al contenido de  $Ag^{+}$ , a

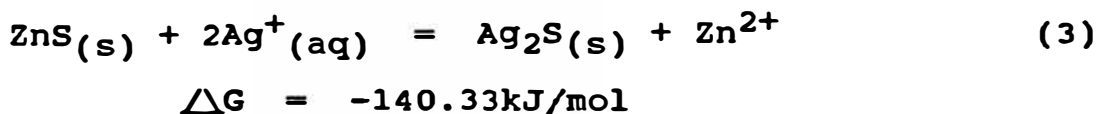
mayor contenido de este ión, menor es el valor del potencial de reposo, indicándonos una mayor actividad de disolución; los picos en zonas de valores de logaritmo de densidad de corriente menos negativos nos confirman una mayor velocidad de disolución, esto puede ser atribuido a la acción catalítica de la plata, tal como lo hace con otros sulfuros. En lugares anódicos se propone la siguiente reacción:



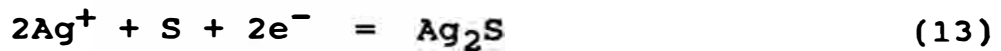
En lugares catódicos:



Obteniéndose la reacción total:

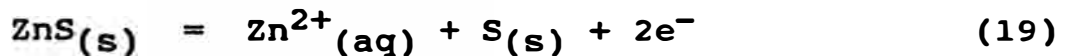


Experimentalmente también se observó que cuando se corren pruebas desde el lado catódico se nota la formación del precipitado pardo oscuro de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , es decir considerando que no existe  $\text{Zn}^{2+}$ , esto puede deberse a:

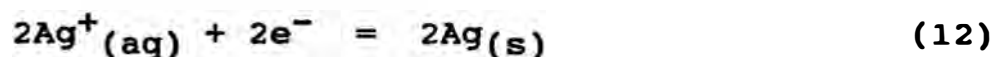


$$\Delta G = -194.5\text{kJ/mol}$$

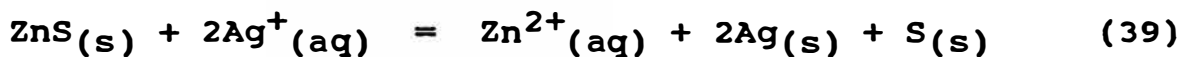
Los picos invertidos en la Fig. 10, indicarían la disminución del rate debido al consumo del  $\text{Ag}^+$  presente, para luego ubicarse en la región de la curva de disolución normal del  $\text{ZnS}$ . Para las condiciones de acidez y notándose en zonas de potencial más positivas estos picos que nos indican la formación de una capa pasiva estable, consideramos las siguientes reacciones, en zonas anódicas:



En zonas catódicas:



Con la reacción total:



$$\Delta G = -100.08\text{kJ/mol}$$

Este criterio también es aplicado por otros autores en el caso de otros sulfuros (2). La redisolución observada a continuación se debe a la



oxidación de la plata, en potenciales más positivos, y a la disolución del ZnS en forma difusa, es decir obstaculizado por la película de plata metálica.

Otro aspecto importante es observado en la Fig. 10 El punto del potencial de reposo del ZnS cuando es trabajado sin la presencia de plata en solución es que cae dentro del dominio termodinámico del ZnS, lo que nos indica su dificultad de ser lixiviado directamente con  $H_2SO_4$ .

Adicionalmente, de los experimentos , a mayor acidez y mayor contenido de Ag, la formación de  $Ag_2S$  (precipitado pardo oscuro) es observado con mayor contundencia.

Para comprobar la composición de la capa azulada, en primer lugar se realizó un exámen microscópico de dicha capa, comparándolo con la superficie recién pulida de esfalerita, notándose en el electrodo trabajado una serie de fibrillas color blanco brillante, o como masas de puntos bastantes compactos, lo que podría estar indicando la presencia de plata. Luego se procedió a realizar un análisis químico de la superficie de una partícula de mineral con dicha capa azul. Se

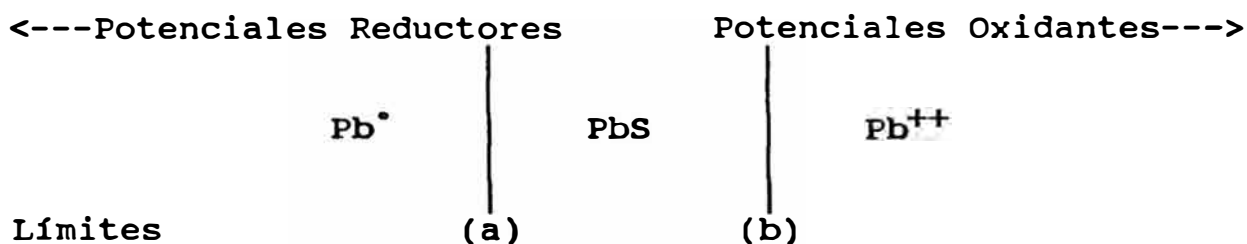
utilizó un trozo de esfalerita, con las siguientes características: Peso = 0.9447g, Volumen = 0.3ml, Densidad Aparente =  $3.1499\text{g/cm}^3$ , Area Total=  $190\text{mm}^2$ . Esta esfalerita fue sometida con una solución conteniendo  $3.3\text{g Ag}^+/\text{l}$  (5ml). Luego de aproximadamente 30 minutos, la partícula tenía el color azulado característico, se procedió a lavados con agua caliente, el color permaneció igual. Posteriormente se atacó la muestra con  $\text{HNO}_3$  en caliente, desapareciendo el color. La solución después del ataque fue analizada, conteniendo  $4\text{mg Ag}^+/\text{l}$ ; lo que nos indica que dicha capa es un compuesto de Ag. Luego del balance de materiales se puede decir que  $0.12702\text{ mg}$  de Ag fueron adsorbidos por un  $1\text{g}$  de ZnS. Dadas estas características podemos afirmar que dicha capa es plata metálica.

En zonas más anódicas la velocidad de disolución es más alta que en las cercanías del potencial de reposo. Después de las corridas experimentales se observa la presencia de un precipitado amarillo cremoso que se adhiere a los electrodos de grafito, la solución se torna amarillenta, esto nos estaría indicando la presencia del azufre, como consecuencia de las reacciones arriba indicadas.

En Centromin Perú (La Oroya), los residuos de lixiviación son flotados para recuperar la plata en los sulfuros existentes. Recientemente se ha demostrado que cuando el pH de flotación es bajo (3.0 - 3.5), las recuperaciones de plata son más altas (70 - 80%), comparado con lo que se venía operando a pHs de 5.0 - 5.5, donde las recuperaciones oscilaban entre 50 - 60%. De acuerdo a lo discutido anteriormente, la plata existente como sulfuro dentro de la masa coloidal, que básicamente estaría compuesta de sílica - gel, azufre, hierro, modificaría su estructura morfológica, por disolución o recomposición de uno de los constituyentes de dicha masa coloidal. Cabe indicar que los residuos después de la lixiviación, son provenientes de una etapa inicial bastante ácida (150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l), llegando al final a un pH de 5.5.

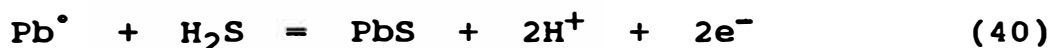
De lo observado experimentalmente, la plata precipitada como sulfuro, difícilmente pasa a solución en las condiciones de acidez trabajadas, en cambio la plata metálica es más fácil de oxidarse y pasar a solución.

- Análisis del Electrodo de PbS.- Las Fig. 61 y 62, nos muestran también la adición de las áreas de dominio termodinámico para las especies de PbS y  $Pb^{++}$  (líneas quebradas). Los dominios han sido determinados con el siguiente criterio:



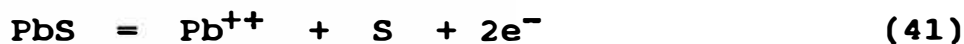
Las ecuaciones propuestas para cada límite, considerando la temperatura de  $45^{\circ}C$ , y una concentración inicial de  $Pb^{++}$  de  $[10^{-6}]$  son:

Límite (a):



$$E = -0.361 - 0.0316 \log[H_2S] - 0.0631 \text{ pH} \quad (40b)$$

Límite (b):



$$E = 0.3892 - 0.0316 \log[Pb^{++}] \quad (41b)$$

Para las condiciones especificadas, se tiene:

(1) Para  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 150 \text{ g/l} \Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.53\text{M} \approx [\text{H}_2\text{S}] \Rightarrow \text{pH} =$   
 $-0.188 \Rightarrow [\text{Pb}^{++}] = 10^{-6}$

(1a)  $E = -0.355 \text{ V}$

(1b)  $E = 0.1996 \text{ V}$

(2) Para  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \text{ g/l} \Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.051\text{M} \approx [\text{H}_2\text{S}] \Rightarrow \text{pH} =$   
 $1.225 \Rightarrow [\text{Pb}^{++}] = 10^{-6}$

(2a)  $E = -0.3973 \text{ V}$

(2b)  $E = 0.1996 \text{ V}$

En las figuras para el PbS, se observa que los potenciales mixtos se encuentran en zona de dominio de la Ag metálica para potenciales negativos de igual forma en la zona de dominio del PbS.

FIG.61 POTENCIALES MIXTOS PbS vs Ag(m)  
Diferentes Condiciones - T=45 C

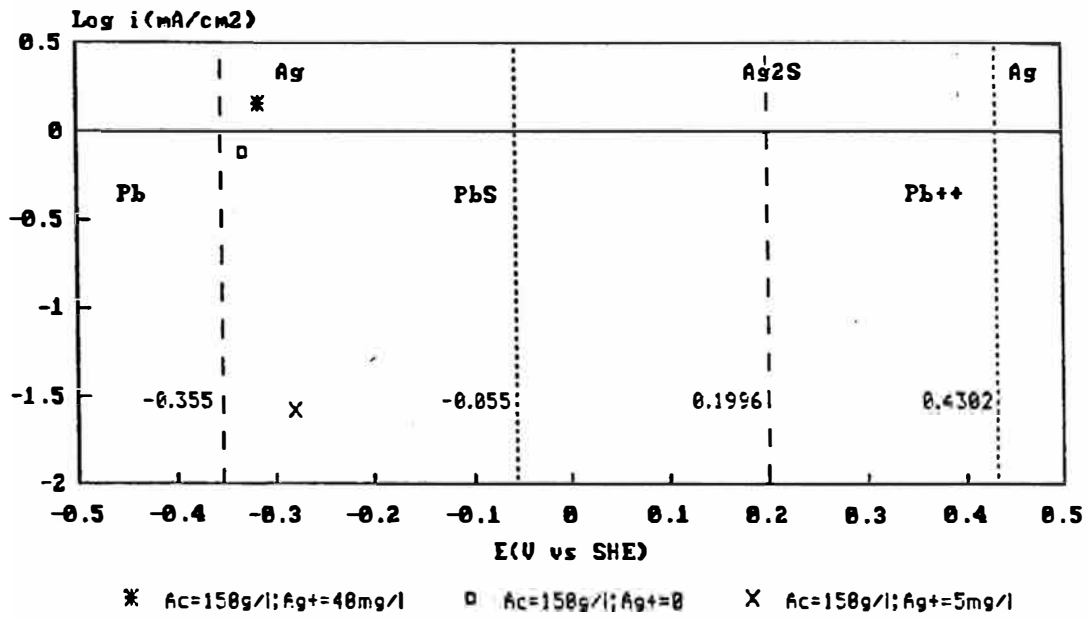
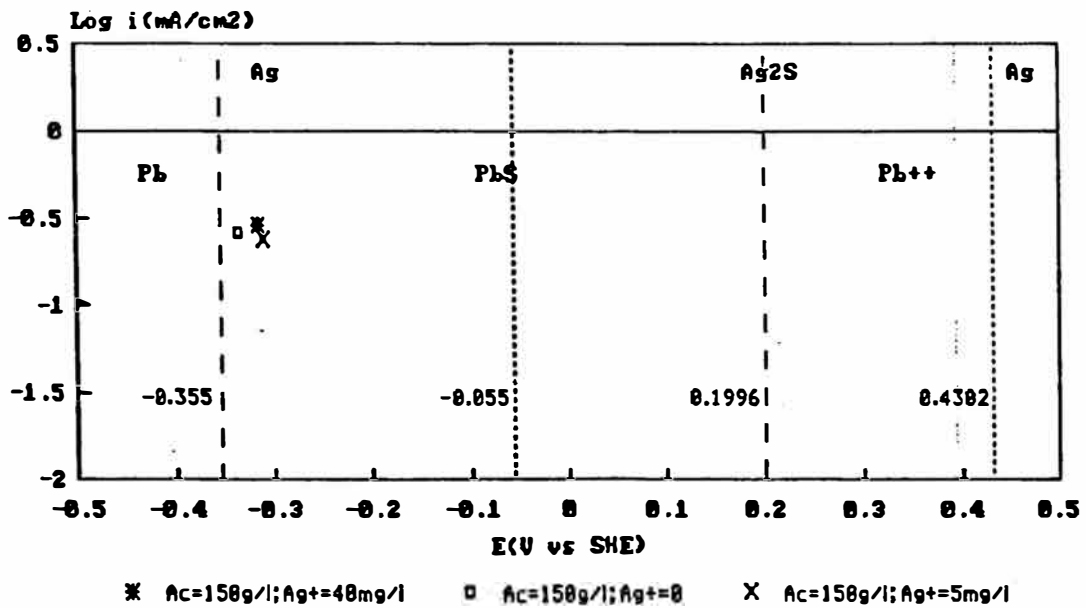


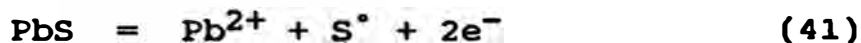
FIG.62 POTENCIALES MIXTOS PbS vs Ag2S  
Diferentes Condiciones - T=45 C



Observando el electrodo desde la zona catódica se observa la formación de un precipitado pardo que puede ser el  $\text{Ag}_2\text{S}$ . En zonas más anódicas, sobre +1.0V vs SHE se nota una post-pasivación que puede ser atribuida a la formación del azufre elemental, lo cual es confirmado con la presencia de manchas color crema sobre la superficie del electrodo, además en el diagrama Eh - pH, puede ser observada la existencia tanto del  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}^\circ$  y el  $\text{S}^\circ$  en los rangos de potencial y pH indicados.

A continuación proponemos las posibles reacciones que puedan estar incluidas en el sistema mencionado.

En primer lugar para el PbS y la  $\text{Ag}^\circ$ ; la reacción en lugares anódicos, para el proceso de disolución del PbS :



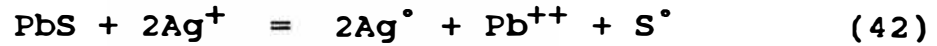
$$\Delta G^\circ = 74.47 \text{ kJ/mol}$$

y en los lugares catódicos:



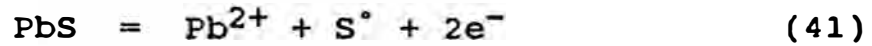
$$\Delta G^\circ = -77.11 \text{ kJ/mol}$$

la reacción completa será:



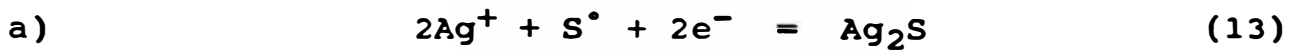
$$\Delta G^\circ = -79.75 \text{ kJ/mol}$$

La otra propuesta es cuando se considera el par PbS y la  $\text{Ag}_2\text{S}$ , en este caso la reacción anódica es:



$$\Delta G^\circ = 74.47 \text{ kJ/mol}$$

Para las reacciones catódicas se pueden considerar dos alternativas:



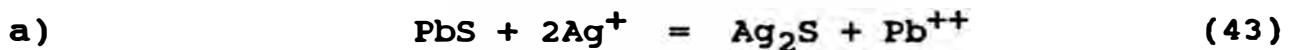
$$\Delta G^\circ = -194.47 \text{ kJ/mol}$$

ó



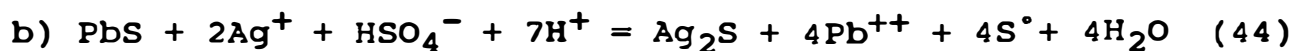
$$\Delta G^\circ = -390.41 \text{ kJ/mol}$$

las reacciones completas para ambos casos será:



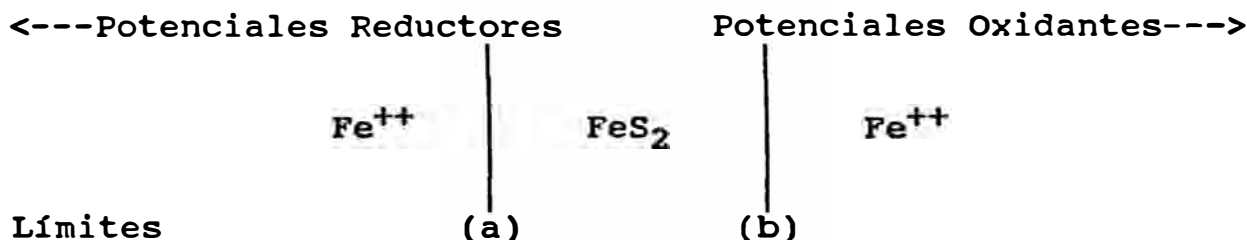
$$\Delta G^\circ = -120.00 \text{ kJ/mol}$$





$$\Delta G^\circ = -92.53 \text{ kJ/mol}$$

- Análisis del Electrodo de FeS<sub>2</sub>.- Las Fig. 63, 64 y 65, nos muestran la adición de las áreas de dominio termodinámico para las especies de FeS<sub>2</sub> y Fe<sup>++</sup> (líneas quebradas). Los dominios han sido determinados con el siguiente criterio:



Las ecuaciones propuestas para cada límite, considerando la temperatura de 45°C, y una concentración inicial de Fe<sup>++</sup> de [10<sup>-6</sup>] son:

Límite (a):



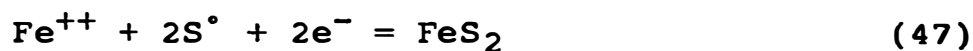
$$E = -0.168 - 0.0631 \log[\text{H}_2\text{S}] - 0.0316 \log[\text{Fe}^{++}] - 0.1262 \text{ pH} \quad (45\text{b})$$

Límite (b): (Para pH = 1.225)



$$E = 0.360 + 0.009 \log[\text{HSO}_4^-] + 0.0045 \log[\text{Fe}^{++}] - 0.0631 \text{ pH} \quad (46\text{b})$$

Límite (b): (Para pH = -0.18221)



$$E = 0.436 + 0.0316 \log[\text{Fe}^{++}] \quad (47b)$$

Para las condiciones especificadas, se tiene:

(1) Para  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 150 \text{ g/l} \Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.53\text{M} \approx [\text{H}_2\text{S}] \Rightarrow \text{pH} = -0.188 \Rightarrow [\text{Fe}^{++}] = 10^{-6}$

$$(1a) E = 0.0329 \text{ V}$$

$$(1b) E = 0.2464 \text{ V}$$

(2) Para  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \text{ g/l} \Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.051\text{M} \approx [\text{H}_2\text{S}] \approx [\text{HSO}_4^{-}] \Rightarrow \text{pH} = 1.225 \Rightarrow [\text{Fe}^{++}] = 10^{-6}$

$$(2a) E = -0.0514 \text{ V}$$

$$(2b) E = 0.2441 \text{ V}$$

Observando las curvas de polarización, luego del rango bastante estrecho de disolución activa, se puede observar una pasivación brusca (en los rangos de 0.4 a 1.0 V vs SHE) que como en el caso del PbS podría tratarse de la formación del precipitado de Ag que se adhiere a la superficie del electrodo. El  $\text{Ag}_2\text{S}$  parece formarse en el rango de estudio, ya que desde la zona catódica se

FIG.63 POTENCIALES MIXTOS FeS2 vs Ag(m)  
Diferentes Condiciones - T=45 C

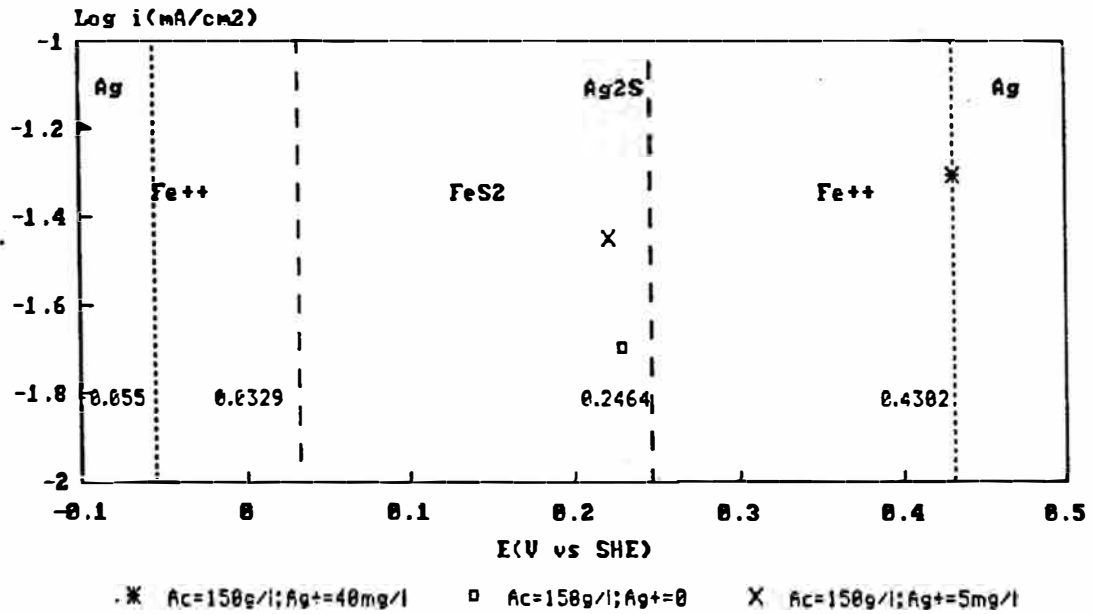


FIG.64 POTENCIALES MIXTOS FeS2 vs Ag(m)  
Diferentes Condiciones - T=45 C

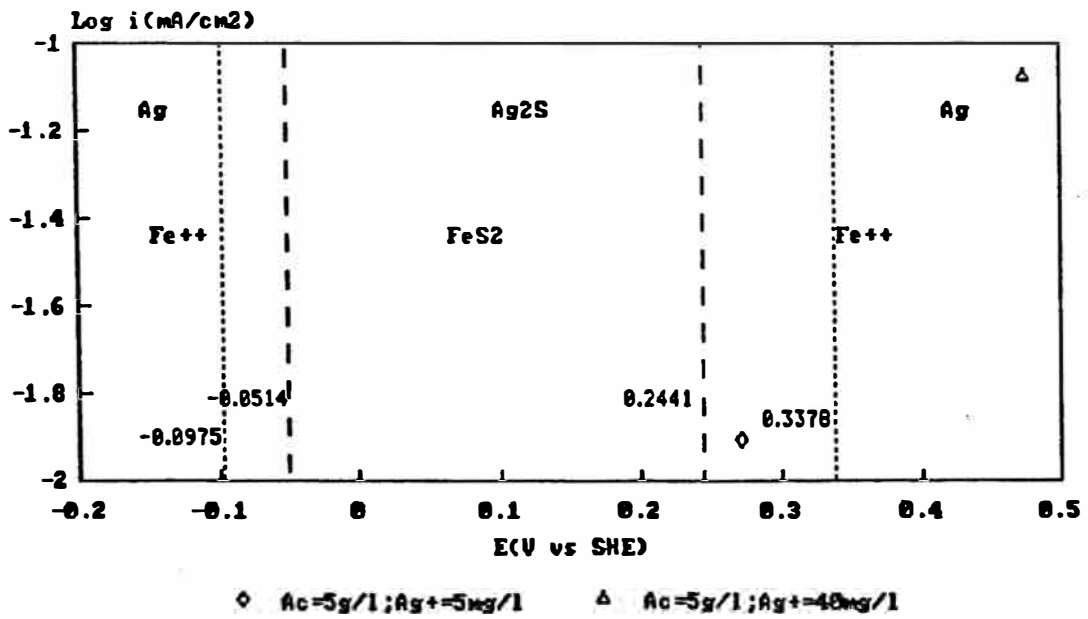
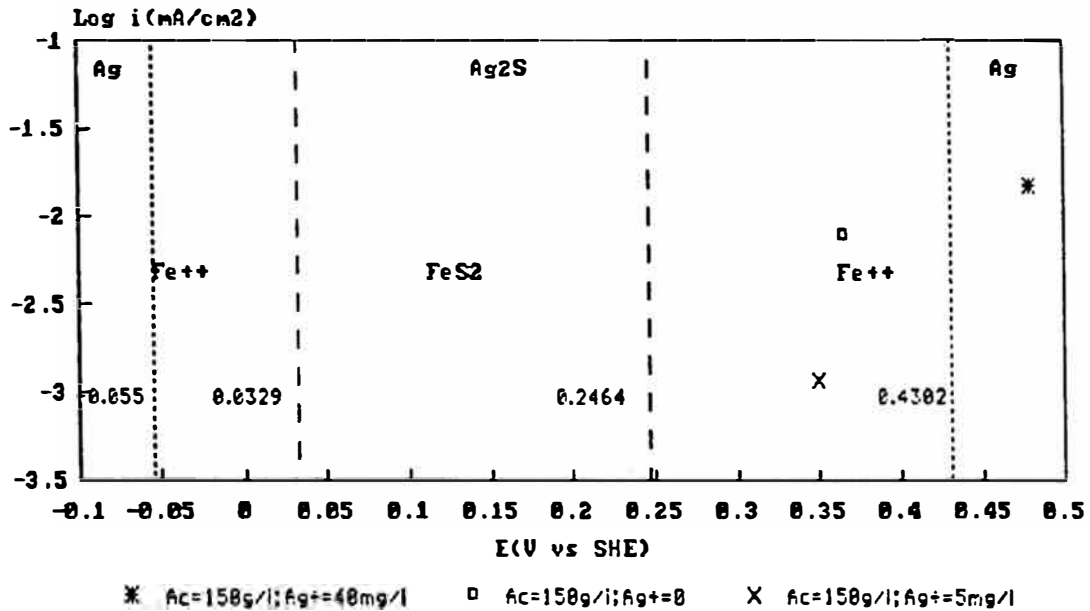


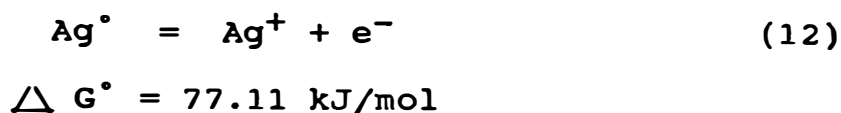
FIG.65 POTENCIALES MIXTOS FeS<sub>2</sub> vs Ag<sub>2</sub>S  
Diferentes Condiciones - T=45 C



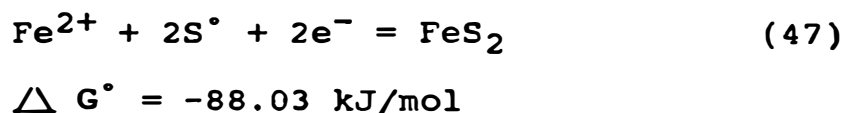
observa caer precipitado pardo negruzco desde el electrodo de trabajo.

Al igual que en los casos anteriores, proponemos las posibles reacciones que puedan estar incluidas en el sistema mencionado.

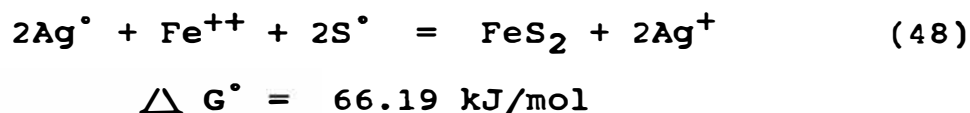
En primer lugar para el FeS<sub>2</sub> y la Ag<sup>0</sup>; la reacción en lugares anódicos, para el proceso de disolución del Ag<sup>0</sup>, entendiéndose que el FeS<sub>2</sub> es más noble que la Ag<sup>0</sup> de acuerdo a lo observado en las curvas de polarización:



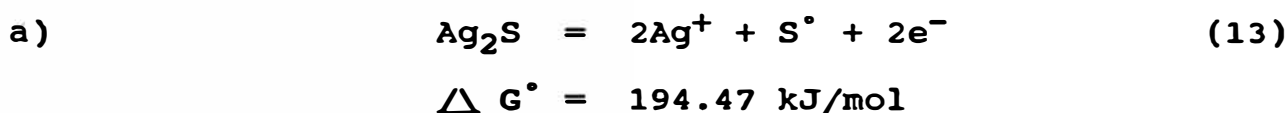
y en los lugares catódicos:



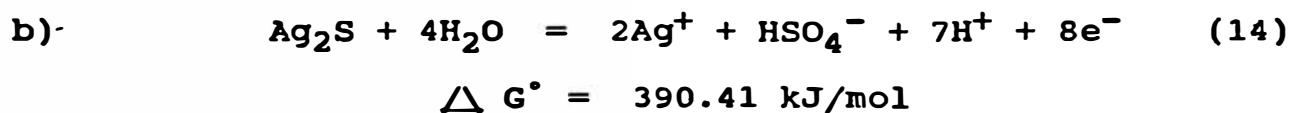
la reacción completa será:



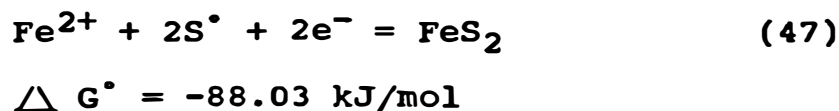
La otra propuesta es cuando se considera el par  $\text{FeS}_2$  y la  $\text{Ag}_2\text{S}$ , en este caso las reacciones anódicas son:



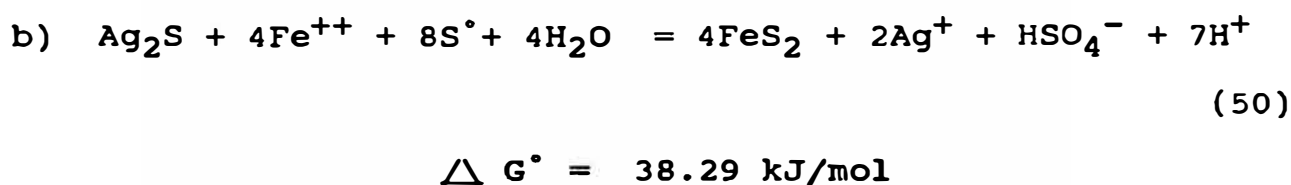
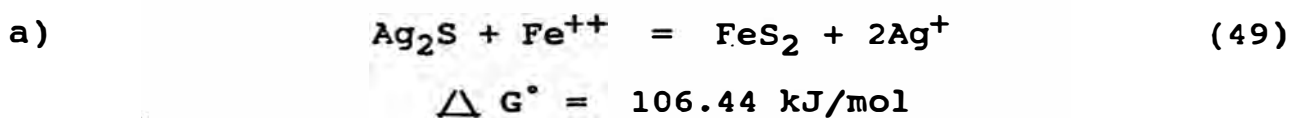
ó



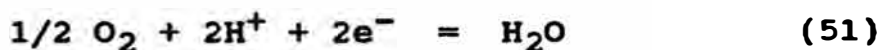
La reacción catódica es:



las reacciones completas para ambos casos será:



Termodinámicamente puede observarse que las reacciones no son posibles de llevarse a cabo en las direcciones propuestas por los resultados experimentales. Pero es necesario indicar que prácticamente las reacciones catódicas indicadas no serían las indicadas, sino las de reducción del  $\text{O}_2$  de acuerdo a :

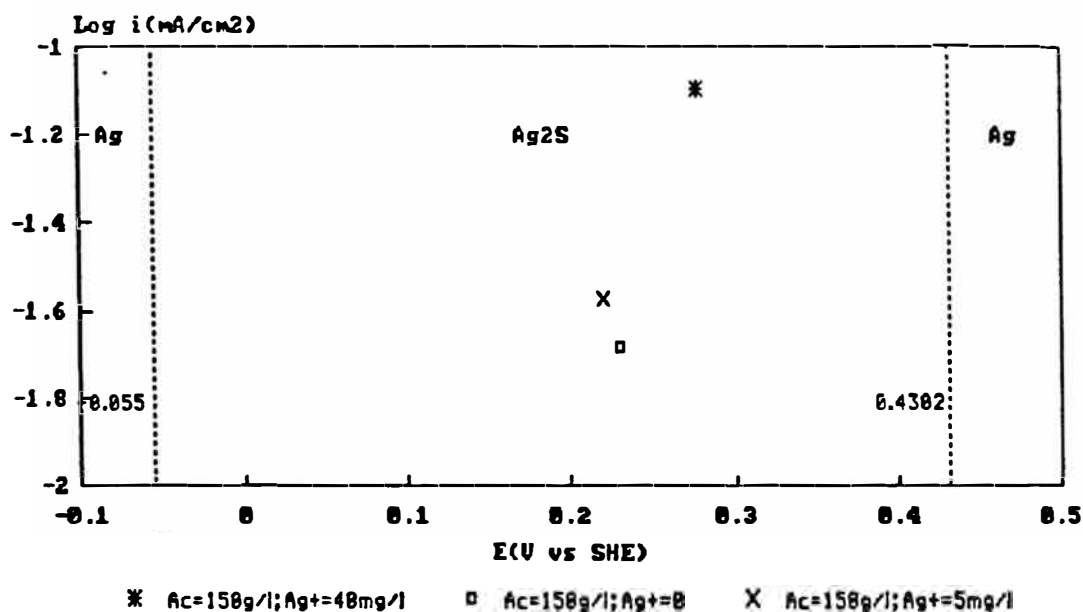


- Análisis del Electrodo de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .- Para complementar esta discusión es importante estudiar el comportamiento del electrodo de  $\text{Ag}_2\text{S}$  con respecto a la  $\text{Ag}^\circ$ , para este efecto usamos los mismos datos que en los análisis anteriores. La Fig. 66 presenta

la ubicación de los potenciales mixtos para diferentes condiciones de operación.

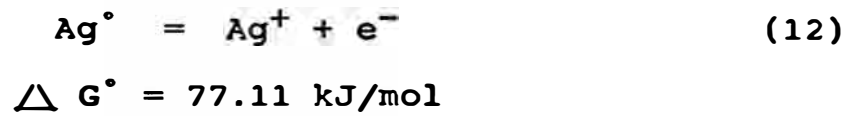
En la figura observamos que no existe mucha variación en la ubicación del potencial mixto, salvo un ligero desplazamiento hacia potenciales más positivos cuando la concentración del  $\text{Ag}^+$  es mayor.

FIG.66 POTENCIALES MIXTOS  $\text{Ag}_2\text{S}$  vs  $\text{Ag}(m)$   
Diferentes Condiciones -  $T=45\text{ C}$

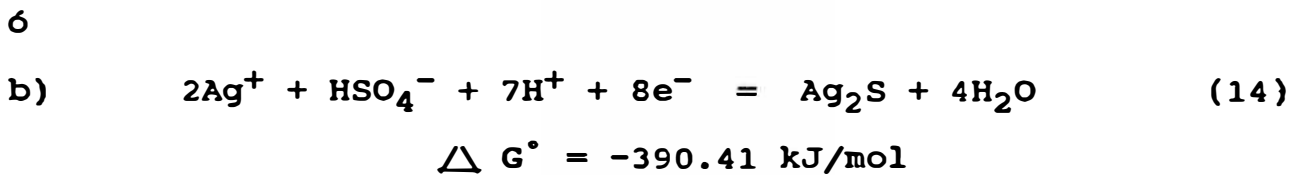
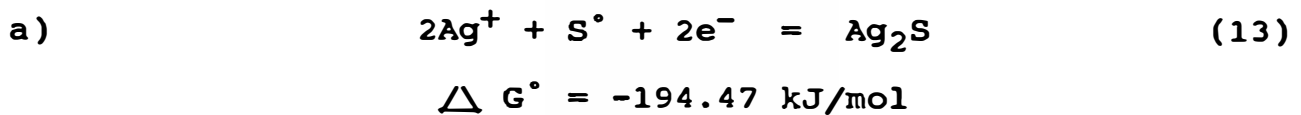


De la determinación de los potenciales mixtos, observamos que las curvas catódicas corresponden a la reducción del  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}_2\text{S}$  y las curvas anódicas corresponden a la disolución del  $\text{Ag}^0$  en  $\text{Ag}^+$ .

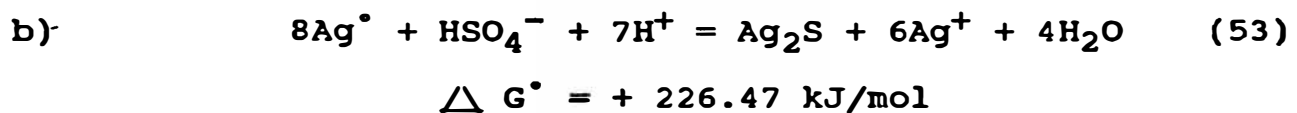
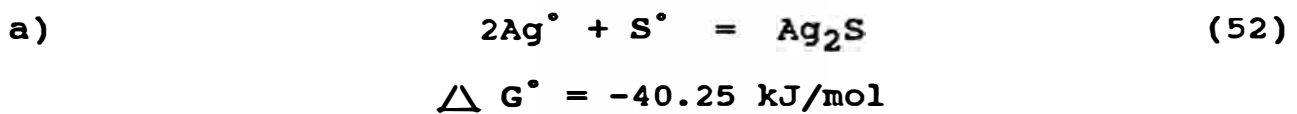
Con dicho criterio la reacción que ocurre en los sitios anódicos son:



y en los lugares catódicos se pueden considerar dos alternativas::



las reacciones completas para ambos casos son:

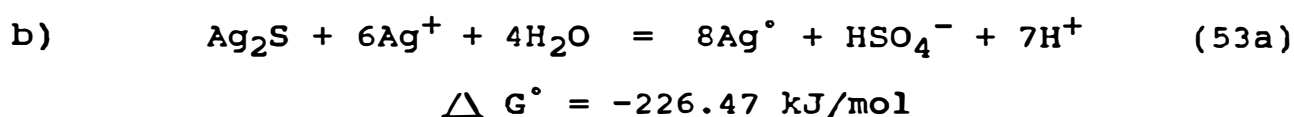


Analizando desde el punto de vista de mecanismo cinético, la reacción (a) no podría llevarse a cabo entendiendo son dos sustancias sólidas en un medio



acuoso, además de la no disponibilidad de azufre elemental en el sistema.

En cuanto a la reacción (b), en la dirección propuesta es imposible que ocurra; pero cuando ésta es invertida tendríamos lo siguiente:



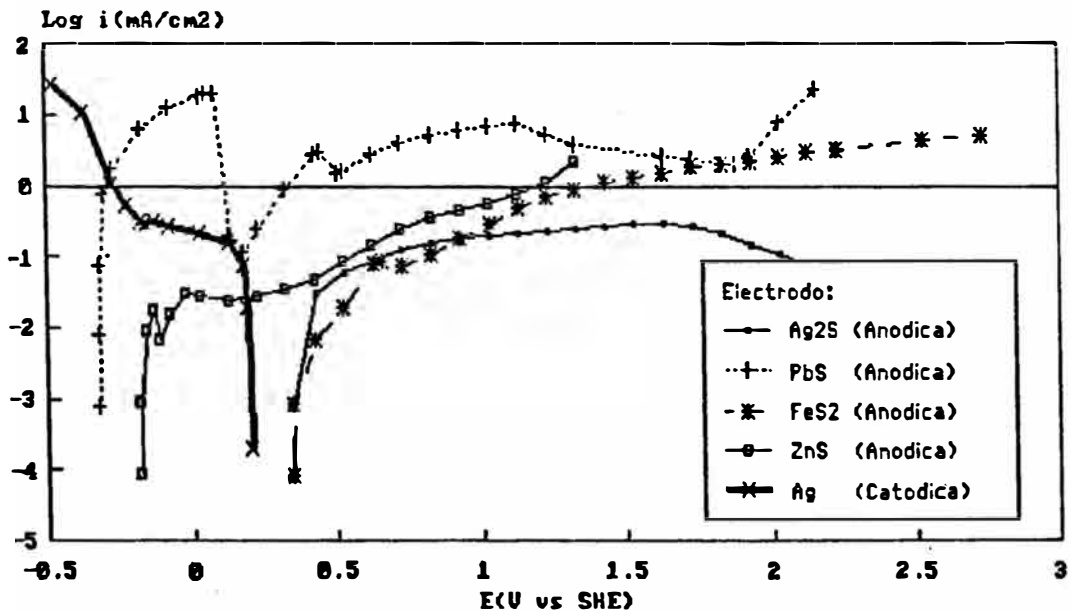
Podría explicarse que en el sistema, cuando el  $\text{Ag}_2\text{S}$  está en presencia de  $\text{Ag}^+$  en un sistema acuoso, tendría una gran posibilidad termodinámica de reducirse a  $\text{Ag}^\circ$  metálica.

## c.2 Relación entre las Curvas de Polarización de los Diferentes Electrodo

Efecto del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{Ag}^+$ .- para este análisis se ha decidido estudiar las curvas en condiciones estandares para los cuatro electrodo:  $\text{H}_2\text{SO}_4=150\text{g/l}$ ,  $\text{Ag}^+ =5\text{mg/l}$ , temperaturas entre 45-48°C (Fig 67). Analizando en primer lugar los potenciales de reposo:

Electrodo	$E_{rep}$ (V vs SHE)
FeS <sub>2</sub>	+0.355
Ag <sub>2</sub> S	+0.348
ZnS	-0.179
PbS	-0.319

**Fig.67 - CURVAS POLARIZACION  
ELECTRODOS MULTIPLES**  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=158g/l; Ag<sup>+</sup>=5mg/l; T=45 C



Comparando con resultados para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1M y 20-25°C mostrados en la referencia (11), los valores difieren, lo cual es debido a la presencia del ión Ag<sup>+</sup>, diferente concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes temperaturas.

De acuerdo a lo afirmado en las consideraciones teóricas, en cuanto a las interacciones galvánicas; en este caso podemos observar que los minerales con

más alto potencial de reposo son el  $\text{FeS}_2$  y el  $\text{Ag}_2\text{S}$ , que en nuestro caso reaccionarán catódicamente respecto a los electrodos de  $\text{ZnS}$  y el  $\text{PbS}$  que reaccionarán anódicamente. Lo que significa si las partículas de  $\text{FeS}_2$  y  $\text{Ag}_2\text{S}$  están en contacto eléctrico, se facilitará la oxidación del  $\text{ZnS}$  y el  $\text{PbS}$ , por lo tanto se acelerará la lixiviación de estos últimos.

Observando las curvas se nota la peculiaridad, el  $\text{ZnS}$  y el  $\text{PbS}$  presentan su zona de pasivación debido a la formación de  $\text{Ag}$  metálica sobre su superficie, antes del potencial de equilibrio del  $\text{FeS}_2$  y el  $\text{Ag}_2\text{S}$ , lo que de algún modo influiría en el potencial mixto formado por la interacción galvánica ; es decir existiría una obstaculización en el rate de disolución del  $\text{ZnS}$  y el  $\text{PbS}$ . Este factor sería el responsable de que parte de la plata se reporte en los concentrados de flotación de los residuos de lixiviación. Observando el diagrama Eh-pH para el sistema  $\text{Ag-S-H}_2\text{O}$ , en las condiciones de operación tenemos que el  $\text{Ag}_2\text{S}$ , la  $\text{Ag}$  metálica y el  $\text{S}$ , pueden coexistir, más no el  $\text{Ag}^+$ ; es por esta razón que no se reporta  $\text{Ag}$  en las soluciones de lixiviación de calcinas de Zinc.

## V. CONCLUSIONES

Con el presente estudio se aclaran ciertos conceptos y criterios acerca de los mecanismos que ocurren en los procesos hidrometalúrgicos. Dicho entendimiento es logrado con la ayuda de los conceptos electroquímicos, que constituyen los fundamentos del comportamiento de las reacciones hidrometalúrgicas. En tal sentido se pretende establecer los relacionamientos entre los conceptos termodinámicos y los electroquímicos. La termodinámica de los sistemas hidrometalúrgicos, específicamente la aplicación de los diagramas Eh - pH, pueden ser relacionados indirectamente con los diagramas de polarización ( $E$  vs  $\log i$ ), para explicar la presencia de determinados compuestos que pueden encontrarse bajo ciertas condiciones específicas, ya sea en forma de solución o precipitados sólidos. Una correlación directa entre el potencial de reposo y los diagramas Eh - pH no es posible debido a las variaciones localizadas cerca a la superficie del electrodo, tanto de las especies sólidas como de las disueltas, esto ocasionado por el

efecto tiempo y concentración de las especies involucradas.

Una ayuda adicional para este entendimiento es la observación de las evidencias experimentales que ocurren sobre la superficie mientras se corren las pruebas de barrido potenciodinámico. Manteniendo condiciones estándares para varios electrodos pueden realizarse comparaciones de los sistemas incluidos y obtener conclusiones acerca de los efectos estudiados.

En forma general, la mayor parte de los efectos estudiados indican variaciones en el potencial de reposo o de equilibrio. La variación de la forma de las curvas es otro aspecto importante, gran parte de las curvas presentan zonas activas, difusas y pasivas; cuyos rangos en el potencial permiten predecir comportamientos de las reacciones de disolución en determinadas condiciones experimentales, que pueden ser útiles para establecer parámetros operativos industriales.

Lo concluido en los dos primeros puntos puede ser reafirmado con los resultados obtenidos en las pruebas experimentales. Por ejemplo en el caso del estudio del electrodo de  $\text{Ag}_2\text{S}$  en electrolitos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Ag}^+$ , puede observarse que los datos coinciden con lo demostrado por otros investigadores; además cuando se fijan condiciones

de acidez (pH), las curvas de polarización describen la formación de compuestos que están de acuerdo con lo especificado en los diagramas Eh-pH; para esa condición de pH (aprox. 0.0 para 150gH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l), se observa que la disolución de la plata se da por:



$$E = 1.008 + 0.059\log[\text{Ag}^+]$$

y que posteriormente puede existir una precipitación o formación de una capa pasivante dado por:

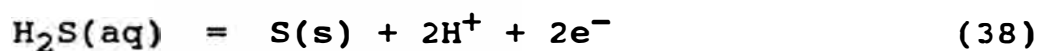


$$E = 1.67 - 0.0886\text{pH} - 0.0295\log[\text{Ag}^+] \quad (54a)$$

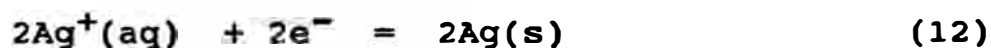
La concentración de la plata afecta sobre la disolución del Ag<sub>2</sub>S en forma negativa. Cuanto mayor es la concentración de plata la pasivación puede deberse a la formación de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre la superficie del electrodo.

En el caso de electrodos de PbS, FeS<sub>2</sub> y ZnS en electrolitos conteniendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Ag<sup>+</sup> cuando son sometidos a polarizaciones, se observan aspectos importantes en el comportamiento de la plata. Cuando la plata está en concentraciones de 40mg/l, lo cual podría simular las

condiciones de operación del circuito convencional de lixiviación de calcinas de zinc, se observa en las curvas zonas de pasivación brusca, que puede deberse a la formación de plata metálica sobre la superficie de los electrodos. Específicamente en el caso del electrodo de ZnS, en la curva catódica, la precipitación de la plata se debe a las reacciones:

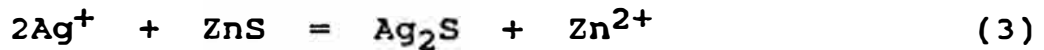


En el caso de pasivación en las curvas anódicas, la precipitación de la plata se debe a :



Se realizaron pruebas sobre un trozo de esfalerita para confirmar lo anterior; los resultados de los análisis químicos indicaron que la presencia de la capa azulada sobre la superficie del sólido puede ser debido a la presencia de plata metálica. Observando el comportamiento de los electrodos durante las pruebas de polarización se notó la formación de un precipitado pardo oscuro que cae hacia la solución, es decir no es un

precipitado que se adhiere a la superficie del electrodo, como es el caso de la capa azulada. El precipitado pardo oscuro puede deberse a la presencia del  $\text{Ag}_2\text{S}$ , que para el caso del  $\text{ZnS}$  puede ser formado por la reacción:



Este entendimiento puede contribuir en incrementar la recuperación de la plata en el circuito de lixiviación de zinc, en el sentido de establecer los parámetros que permitan obtener la plata dentro del concentrado de los residuos de lixiviación de zinc. De acuerdo a lo observado, la plata que se reporta en el concentrado es aquella que se adhiere firmemente sobre los sulfuros como especie metálica y otra parte que sería difícilmente recuperable es el precipitado de  $\text{Ag}_2\text{S}$  que es soltado a la solución, cuya característica es de ser lamoso y esto se reportaría en los relaves de los residuos de lixiviación de zinc.

Otro aporte que se obtiene es el análisis del comportamiento de diferentes electrodos frente a un mismo tipo de electrolito. Sobreponiendo curvas individuales se logra establecer ciertos relacionamientos en cuanto a las posibles interacciones galvánicas entre los sólidos presentes en un sistema de lixiviación; considerando que los minerales con más alto potencial de reposo actúan



catódicamente frente a los minerales con menor potencial de reposo, que actúan anódicamente. En los sistemas estudiados donde se incluyen pHs ácidos, se observa que los minerales con mayor potencial de reposo son el  $\text{Ag}_2\text{S}$  y el  $\text{FeS}_2$ .

Con este trabajo se reafirma experimentalmente, que el campo de estabilidad de  $\text{Ag}^\circ$  que rodea el campo de estabilidad del  $\text{Ag}_2\text{S}$  es una consecuencia que la plata metálica puede ser formada ya sea por oxidación o reducción del  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Esto también es confirmado por la evidencia mineralógica de que la plata nativa frecuentemente es encontrado en zonas supergénicas u oxidadas. En nuestro caso, que consideramos una solución ácida en presencia de  $\text{Ag}^+$  la reacción propuesta puede ser:



$$\Delta G^\circ = -226.47 \text{ kJ/mol}$$

## VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Miller, J. D.; McDonough, P. J. y Portillo, H. Q.; "Electroquímica en la Lixiviación de la Chalcopirita con Sulfato Férrico Catalizado con Plata", en Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometallurgical Systems, Martin C.Kuhn, Editor; SME-AIME, New York, 1981, pp327,338.
- (2) Price, D. W. y Warren, G. W.; "La Influencia del Ión Plata en la Respuesta Electroquímica de la Chalcopirita y Otros Electrodos de Minerales Sulfurados en Acido Sulfúrico"; Hydrometallurgy 15(1986), Elsevier Science Publisher B. V. Amsterdam, The Netherlands, pp303-324.
- (3) Warren, G. W., Drouven, B. y Price, D. W.; "Relacionamientos entre el Diagrama de Pourbaix para el Sistema  $Ag-S-H_2O$  y la Oxidación y Reducción Electroquímica del  $Ag_2S$ "; Metallurgical Transactions B, Volume 15B, June, 1984. pp235-242.

- (4) Benari, M. D.; Hefter, G. T. y Parker, A. J.; "Disolución Anódica de la Plata, Cobre, Paladio y Oro en Soluciones de Dimetilsulfoxido-haluro"; Hydrometallurgy 10(1983), Elsevier Science Publisher B. V. Amsterdam, The Netherlands, pp367-389.
- (5) Bukhtierov, A. V. y Ryazanov, A. I.; "Disolución Electroquímica de la Plata en Soluciones Alcalinas con Ión Acetato Presente"; Soviet Electrochemistry Vol. 11 N°11, Nov. 1975, pp1555-1559.
- (6) Kakovskii, I. A. y Gubailovskii, V. V.; "Cinética de la Disolución del Cloruro de Plata en Soluciones Acuosas Conteniendo Iones Cloruro"; Soviet Non-Ferrous Metals Research, 1975, Vol.3, N°1, pp34-36.
- (7) Sverdlov, S. S.; Tyurin, N. G. y Karasev, K. A.; "Reducción Catódica de la Plata a Partir de Electrolitos de Acido Clorhídrico Saturado-Plata"; Soviet Non-Ferrous Metals Research, 1975, Vol.3, N°4, pp149-151.
- (8) Shivrín, G. N. y Shivrín, E. M.; "Cinética de la Reducción Electroquímica de Complejos Metálicos de Thiourea"; Soviet Non-Ferrous Metals Research, 1976, Vol.4, N°5, pp192-194.

- (9) Wadsworth, M. E. "Reacciones en la Lixiviación de Sulfuros y Metales"; Technical Papers, Mining Engineering, June 1985, pp557-562.
- (10) Wadsworth, M. E.; "Reacciones Electroquímicas en Hidrometalurgia"; (Art.) State College of Mines, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112.
- (11) Hiskey, J. B. y Wadsworth, M. E.; "Procesos Electroquímicos en la Lixiviación de Sulfuros y Oxidos Metálicos" en Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometallurgical Systems; Martin C.Kuhn, Editor; SME-AIME; New York, 1981 .pp303-325.
- (12) Crundwell, F. K.; "La Influencia de la Estructura Electrónica de los Sólidos en la Disolución Anódica y Lixiviación de Minerales Sulfurados Semiconductores"; Hydrometallurgy, 21(1988), Elsevier Science Publisher B.V. Amsterdam, The Netherlands. pp155-190.
- (13) Centromín Perú; "Operaciones Metalúrgicas de la Oroya"; 1983.
- (14) Dutrizac, J. E.; "Comportamiento de la Plata en Circuitos Hidrometalúrgicos de Zinc"; Zinc'85, Tosawa, ed. Min. Metal Inst. Japon, Tokyo, 1985. pp707-725.

- (15) Chen, T. T. y Dutrizac, J. E.; "Caracterización Mineralógica de Concentrados de Plata Producidos a Partir de Residuos de Lixiviación Neutra de Zinc"; Metallurgical Transactions B, Volume 19B, Octubre 1988, pp803-817.
- (16) Potter, G. M. y Bhappu, R. B.; "La Química de la Recuperación de Oro y Plata a Partir de Recursos Naturales" en Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometallurgical Systems, Martin C.Kuhn; SME-AIME, New York, 1981, pp27-35.
- (17) Wyslouzil, D. M. y Salter, R. S.; "Fundamentos de la Lixiviación de la Plata" en Lead-Zinc'90- Edit.por T.S.Mackey y R.D.Prengaman; The Minerals, Metals & Materials Society, 1989. pp87-107
- (18) Narasaguodar, R. A. y otros; "La Disolución Anódica de Electrodos de ZnS en Soluciones de Acido Sulfúrico"; Hydrometallurgy, 9(1982), Elsevier Science Publisher, B.V.; Amsterdam, The Netherlands. pp37-55.
- (19) Peters, E.; "Lixiviación de Sulfuros" en Advances in Mineral Processing Cap.26, pp445-461.
- (20) Kovtun, V. N.; Magilenko, V. F. y Galushko, V. P. "Determinación de los Parámetros Cinéticos de la

Reacciones Electroquímicas", Soviet Electrochemistry,  
Vol.9, N°6, Junio 1973. pp852-855.

- (21) Cordova, N. "Determinación de la Posibilidad Termodinámica y Cálculo de la Velocidad de Reacción del Procesos de Neutralización del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Diluido con la Calcina (ZnO)"
- (22) Silverman, D. C.; "Aplicación de los Diagramas EMF-pH para la Predicción de la Corrosión"; CORROSION-NACE, Vol.38; N°10, Oct.1982, pp541-549.
- (23) Linkson, P. B. y otros; "Métodos de Cálculo para la Generación de Diagramas Eh-pH", Minerals Sci. Engng., Vol.11, N°2, Abril 1979, pp65-79.
- (24) Crundwell, F. K.; "Efecto de la Impureza Hierro en los Concentrados Sulfurados de Zinc Sobre la Velocidad de Disolución"; Aiche Journal, Julio 1988, Vol.34, N°7, pp1128-1134.
- (25) Baev, A. V. y Orlov, A. I.; "Mecanismos Electroquímicos de la Disolución de Sulfuros"; Soviet Non-Ferrous Metals Research; Vol.3, N°5, 1975, pp182-184.

- (26) Galvele, José R.; "Corrosión"; Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C. - 1979.
- (27) Sohn, Hong Yong; Wadsworth, Milton E.; "Cinética de los Procesos de la Metalurgia Extractiva"; Edit. Trillas, México, 1986.
- (28) Power, G. P.; Ritchie, I. M.; "Potenciales Mixtos "; Journal Chemical Education, Volume 60, Number 12, December 1983, pp1022-1025.
- (29) Maloy, J. T. "Factores que Afectan la Forma de las Curvas Corriente Potencial", Journal Chemical Education, Volume 60, Number 4, April 1983, pp285-289.

**A N E X O S**



## A N E X O

## DETERMINACION DE PARAMETROS CINETICOS

En este anexo al trabajo de investigación, se pretende hacer un relacionamiento de los datos que se han obtenido experimentalmente; con modelos cinéticos aplicados a sistemas electroquímicos, en las condiciones ya indicadas. Es necesario establecer que las curvas obtenidas no han sido el resultado de las rigurosas condiciones específicas para hacer el tratamiento matemático y hacer las predicciones acerca de los mecanismos cinéticos.

Las principales dificultades radican en la falta del equipo, como el sistema de disco rotatorio, que permite eliminar los problemas de difusión en las zonas cercanas a la doble capa eléctrica en la interfase sólido-líquido.

Si se comparan las curvas obtenidas convencionalmente a partir de sistemas de corrosión de metales, en nuestras curvas observamos comportamientos anómalos, debido fundamentalmente a la formación de capas de compuestos intermedios que interfieren con una cinética normal de disolución de los sulfuros. Adicionalmente las pendientes observadas difieren de dichos sistemas convencionales por las condiciones de alta acidez y una temperatura moderadamente elevada.

Para efectos de este intento, se tomarán las curvas que han tenido mejor comportamiento, en cuanto a su continuidad, a fin de hacer el tratamiento matemático en una forma más conveniente. Los sistemas propuestos son para los electrodos de ZnS, Ag<sub>2</sub>S y Ag(m) en electrolito conteniendo únicamente 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l y a una temperatura de 45°C.

La cinética de los procesos electroquímicos puede ser expresada mediante la ecuación de Butler - Volmer:

$$i_t = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (55)$$

lo que significa que cuando se rompe el equilibrio, imponiendo una polarización al electrodo, se aprecia instrumentalmente una corriente externa, resultante de la

suma algebraica de los correspondientes a los procesos parciales.

Para polarizaciones suficientemente grandes:

$$\eta \gg \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{ó bien,} \quad -\eta \gg \frac{RT}{\beta nF}$$

Reduciéndose la ecuación (55) a:

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \quad (55a)$$

$$i_c = -i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{-\beta nF}{RT} \eta\right) \quad (55b)$$

donde T es la temperatura absoluta, R es la constante de los gases, F el N° de Faraday = 96 500 coulombios, n el cambio de valencia en los procesos redox,  $\alpha$  y  $\beta$  coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea el electrodo,  $\eta$  la polarización aplicada e  $i_{\text{corr}}$ , la densidad de corriente de corrosión buscada. Las semireacciones anódica y catódica, se corresponden con las rectas de Tafel, con pendientes:

$$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad \text{y} \quad b_c = \frac{-2.3RT}{\beta nF} \quad (56a \text{ y } 56b)$$

De la ecuación (55a), tomando logaritmos:

$$\log i_a = \log i_{\text{corr}} + \frac{\alpha n F}{2.3RT} \eta \quad (57a)$$

de donde:

$$\eta = \frac{-2.3RT}{\alpha n F} \log i_{\text{corr}} + \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log i_a \quad (58)$$

$$\eta = a + b_a \log i_a \quad (59)$$

#### CALCULO DE LA PENDIENTES DE TAFEL Y DE LOS PARAMETROS $\alpha$ Y $\beta$

Para la determinación de  $b_a$  y  $b_c$ , se procede mediante técnicas de regresión de los datos  $\log i$  vs  $\eta$  ( $E - E_0$ ), en los rangos comprendidos entre  $\pm 60\text{mV}$  hasta  $\pm 180\text{mV}$  partiendo del potencial de equilibrio. Las pendientes de ambos brazos (anódico y catódico) determinarán  $b_a$  y  $b_c$  respectivamente, es decir los datos de regresión nos proporcionarán la constante y la pendiente de la ecuación (72) que corresponde para la determinación de  $b_a$  y de igual forma se realiza para  $b_c$ . La determinación de  $\alpha$  y  $\beta$  se realiza mediante:

$$\alpha = \frac{2.3RT}{b_a n F} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{-2.3RT}{b_c n F} \quad (60) \quad (61)$$

Los resultados para las condiciones de los electrodos de ZnS, Ag<sub>2</sub>S y Ag(m) en electrolito conteniendo 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l y a una temperatura de 45°C, son las siguientes:

ELECTRODO ZnS

$$n_c = -0.558 - 0.225 \log i_c$$

$$n_a = 1.431 + 0.577 \log i_a$$

ELECTRODO Ag<sub>2</sub>S

$$n_c = -0.673 - 0.344 \log i_c$$

$$n_a = 0.407 + 0.208 \log i_a$$

ELECTRODO Ag(m)

$$n_c = -0.582 - 0.519 \log i_c$$

$$n_a = 0.294 + 0.262 \log i_a$$

Las constantes han sido recalculadas a partir de las pendientes de Tafel y de las Log  $i_0$  determinadas en base a las intersecciones de dichas rectas.

Resumiendo se tiene:

CUADRO RESUMEN DE PARAMETROS CINETICOS  
 $H_2SO_4 = 150g/l$ ,  $Ag^+ = 0g/l$ ,  $T^\circ = 45^\circ C$

ELECTR.	PARAMETROS CINETICOS					
	$\log i_0$	$n_0^*$	$b_a$	$b_c$	$\alpha$	$\beta$
ZnS	-2.480	-0.047	0.577	-0.225	0.055	0.144
Ag <sub>2</sub> S	-1.955	0.011	0.208	-0.344	0.063	0.092
Ag(m)	-1.120	-0.032	0.262	-0.519	0.241	0.121

(\*) El valor indicado en la columna  $n_0^*$  corresponde a la desviación de 0 V, el cual es determinado a partir de la intersección de las dos pendientes de Tafel.

En forma convencional de presentación de los gráficos, se han reordenado los datos de tal forma que en el eje y se encuentren los datos de polarización (diferencia de potencial con respecto al de equilibrio) y en el eje x la densidad de corriente. En las figuras 68, 69 y 70 se presentan los diagramas de Evans, en las que se muestran los datos originales y los calculados a partir de la ecuación de regresión. En las figuras 71, 72 y 73 se presentan las curvas de polarización originales y las curvas calculadas a partir de los datos de regresión.

FIG.68 DIAGRAMA DE EVANS  
ZnS - 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l - 45 C

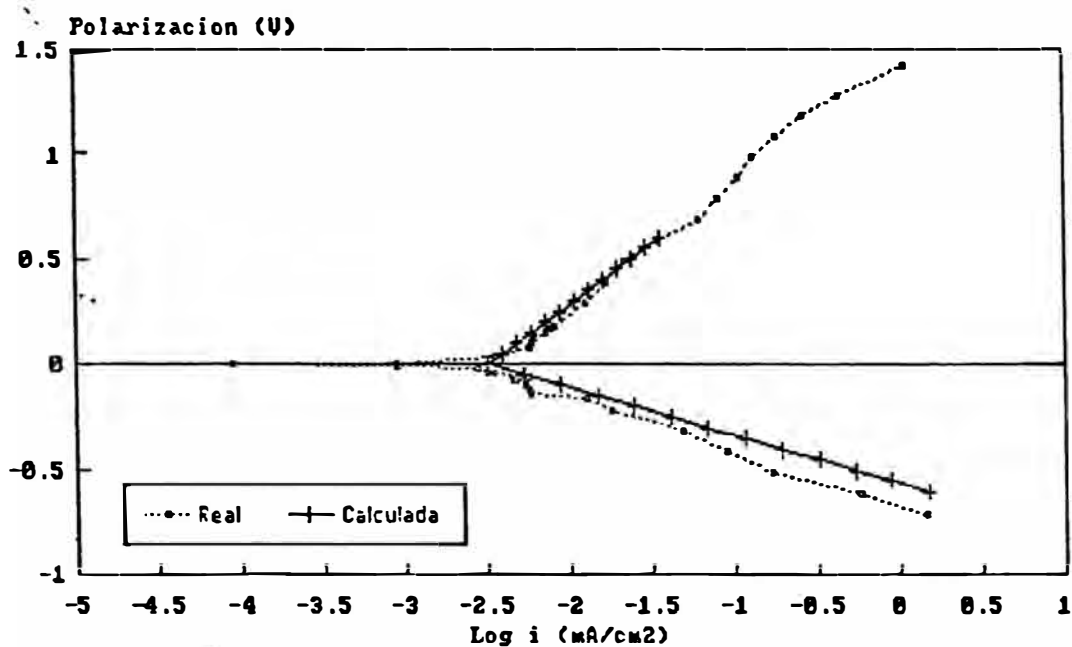


FIG.69 DIAGRAMA DE EVANS  
Ag<sub>2</sub>S - 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l - 45 C

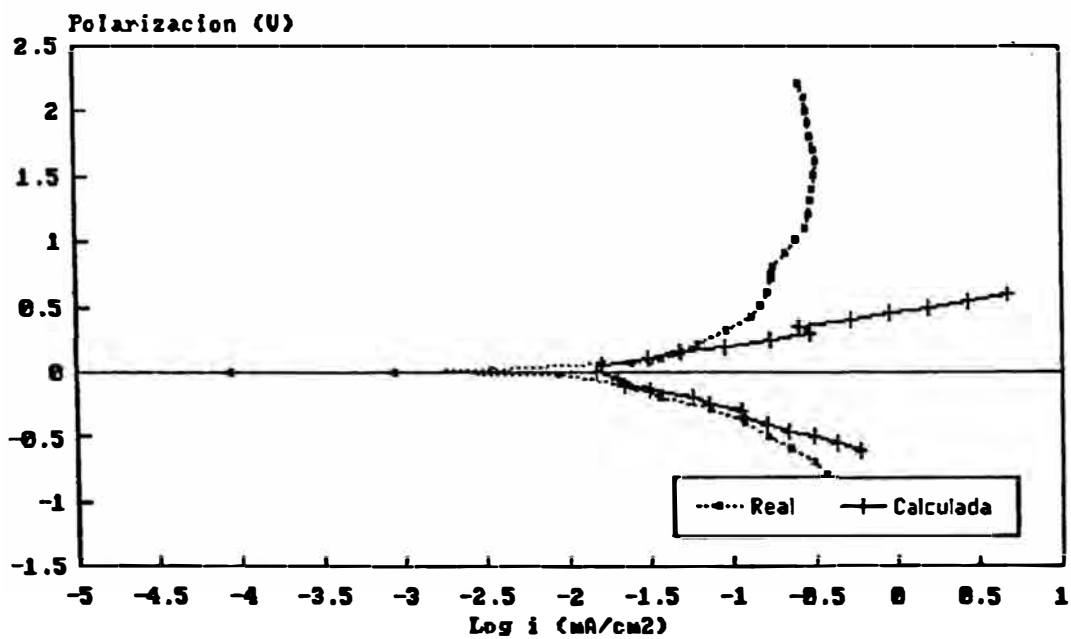


FIG.70 DIAGRAMA DE EVANS  
Ag(m) - 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l - 45 C

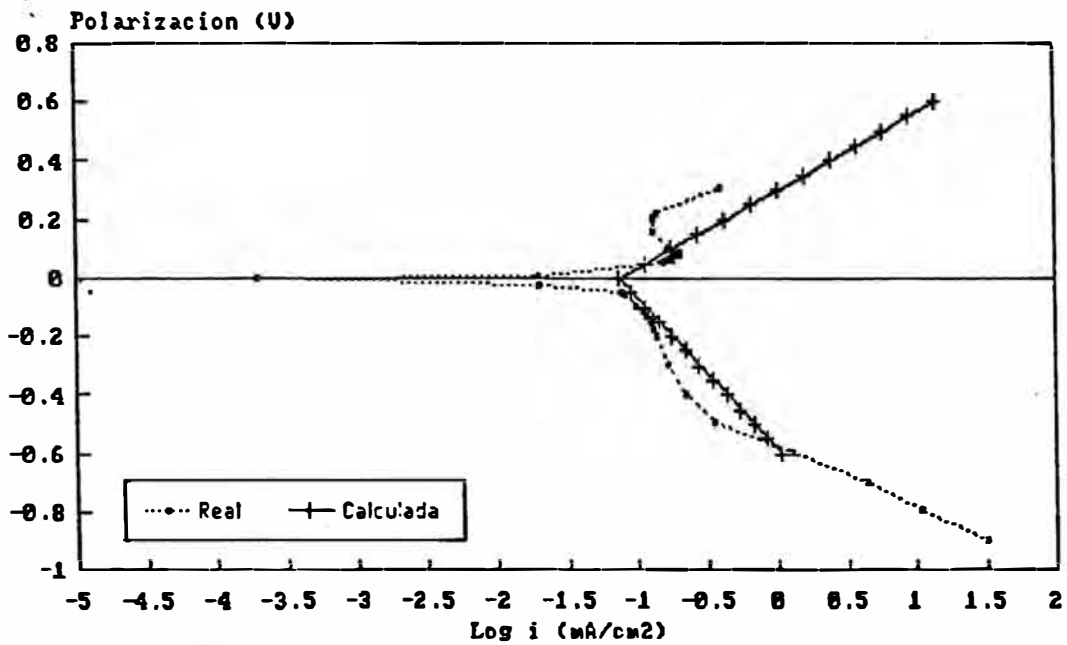


FIG.71 CURVA DE POLARIZACION CALCULADA  
ZnS - 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l - 45 C

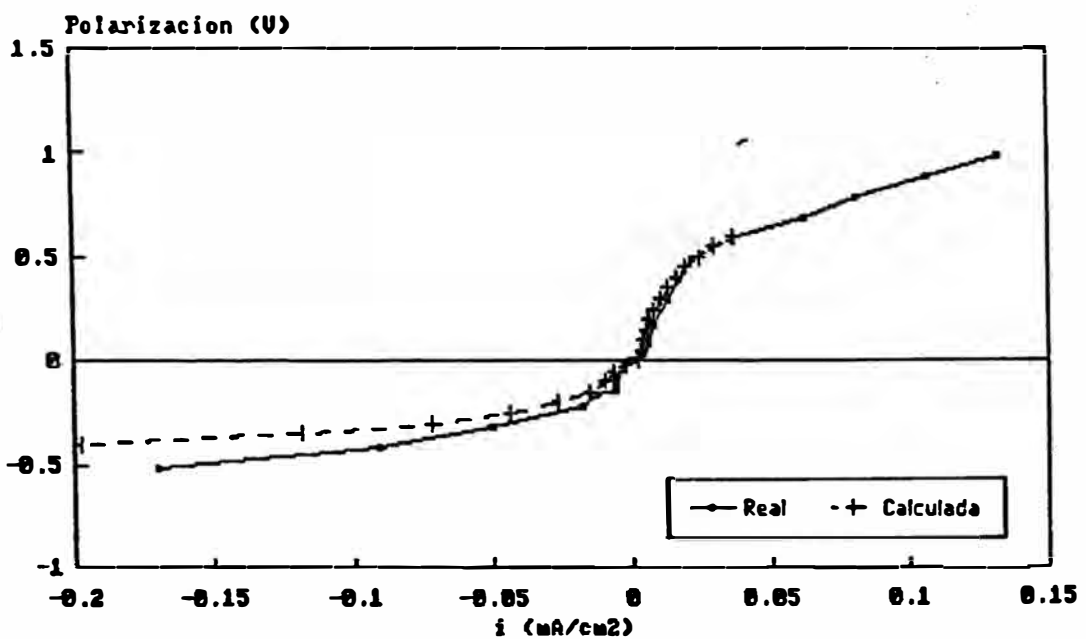




FIG.72 CURVA DE POLARIZACION CALCULADA  
 Ag<sub>2</sub>S - 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l - 45 C

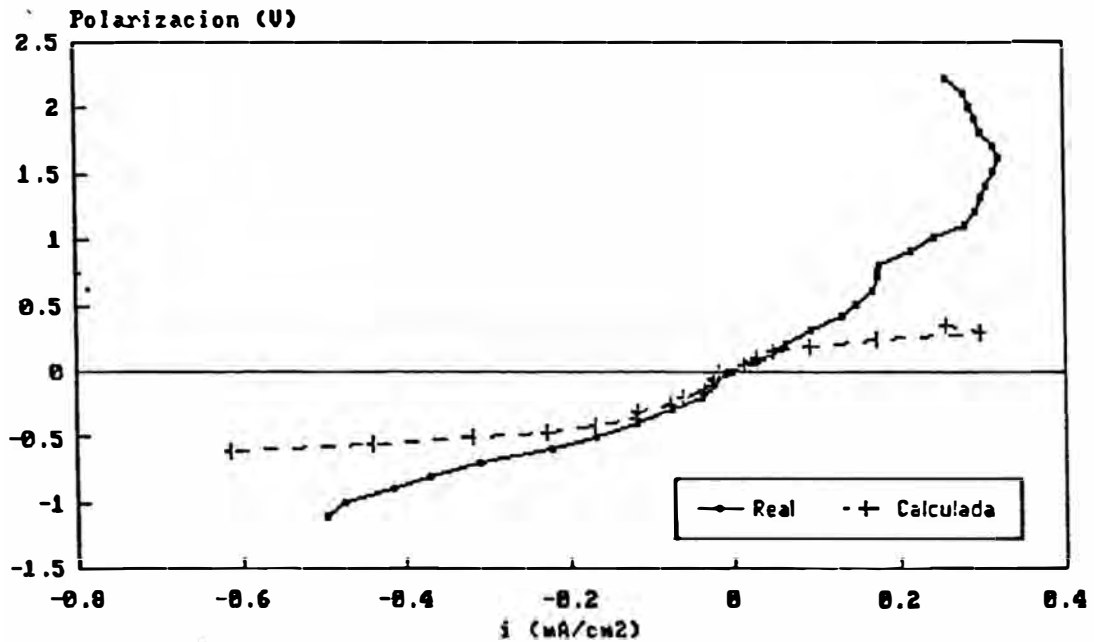
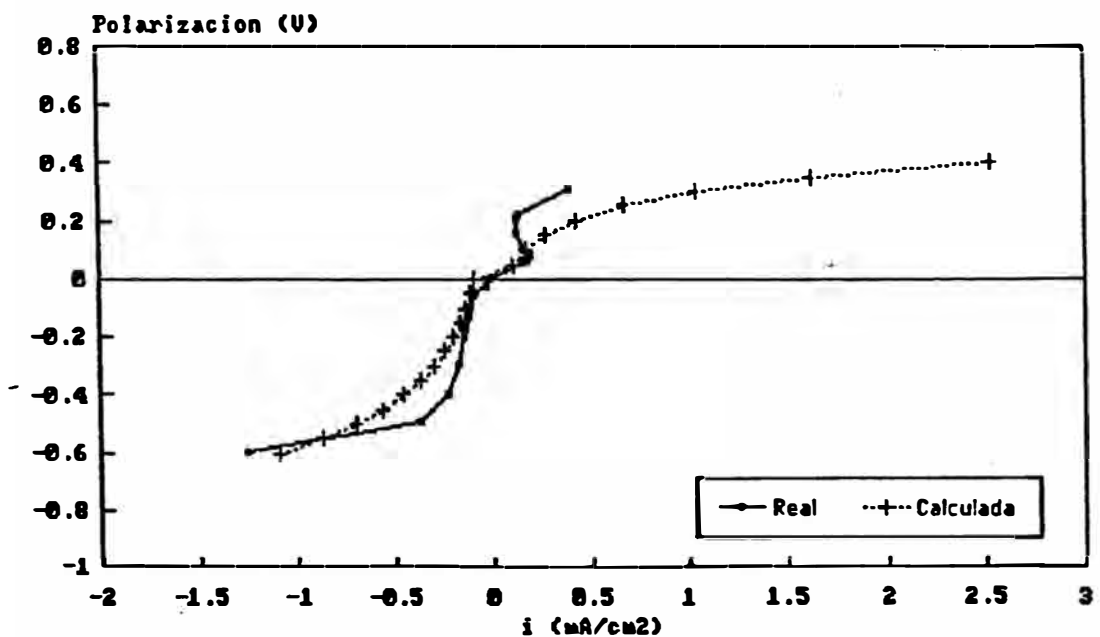


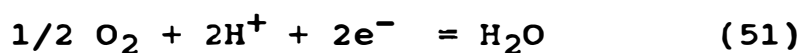
FIG.73 CURVA DE POLARIZACION CALCULADA  
 Ag(m) - 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l - 45 C



DETERMINACION DE POTENCIALES MIXTOS A PARTIR DE LAS  
PENDIENTES DE TAFEL

Para las reacciones electroquímicas consideradas en la Fig.27, tenemos:

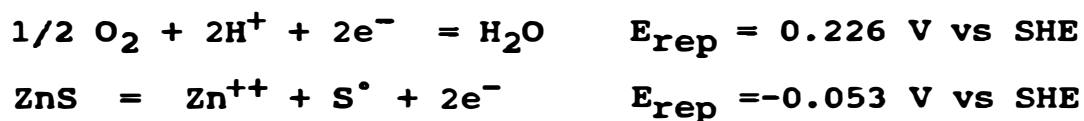
Reacción Catódica:



Reacción Anódica:



Si se trabajan dichos electrodos ZnS y Ag(m), en un sistema potencioestático, en condiciones de electrolito: 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l, 0 mg Ag<sup>+</sup>/l y a una temperatura de 45°C; de las curvas de polarización, se obtuvieron los potenciales de equilibrio o de reposo:



es decir, cuando los valores de las intensidades de corriente, tanto anódica y catódica se anulan mutuamente, ( $I_t = I_a - I_c = 0$ ), para cada caso en particular.

El criterio indicado parte de la teoría del Potencial Mixto, en la que se indica que cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción, y no puede existir acumulación neta de carga eléctrica durante una reacción electroquímica.

Siguiendo dicho criterio, se han determinado las pendientes de las curvas anódica y catódica para cada electrodo usado, y luego se usan los brazos de interés para determinar el  $i_0$  y el  $E_0$  para el potencial mixto producido, de acuerdo al método de Stern y Geary, basado en el principio de que el potencial de estado estacionario de un electrodo es aquel en el cual la suma de las velocidades de todas las reacciones de oxidación es igual a la suma de las velocidades de todas las reacciones de reducción.

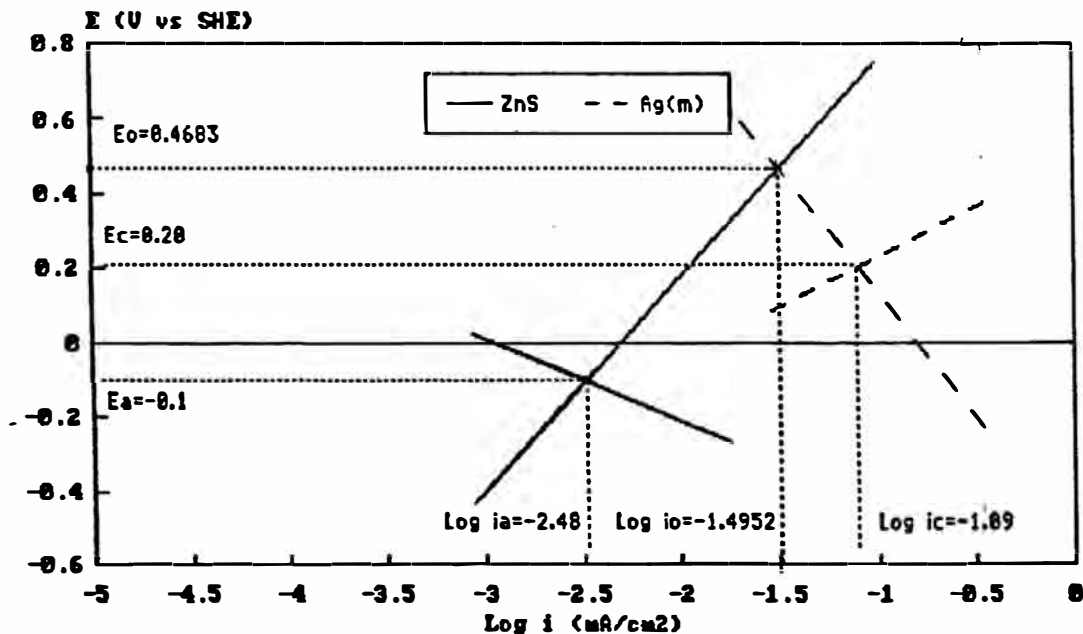
En sistemas hidrometalúrgicos consideramos el  $i_{mix}$  y el  $E_{mix}$ , como los correspondientes  $i_{corr}$  y el  $E_{corr}$  en sistemas de corrosión; la intersección de las rectas anódica y catódica nos darán los valores para el par galvánico propuesto, en este caso consideramos los valores reales del potencial de equilibrio, en las condiciones indicadas. En el siguiente cuadro se presentan los valores de  $\log i_{mix}$  y el  $E_{mix}$  para los pares considerados:

**CUADRO RESUMEN DE POTENCIALES MIXTOS**  
 $H_2SO_4 = 150g/l, Ag^+ = 0g/l, T^\circ = 45^\circ C$

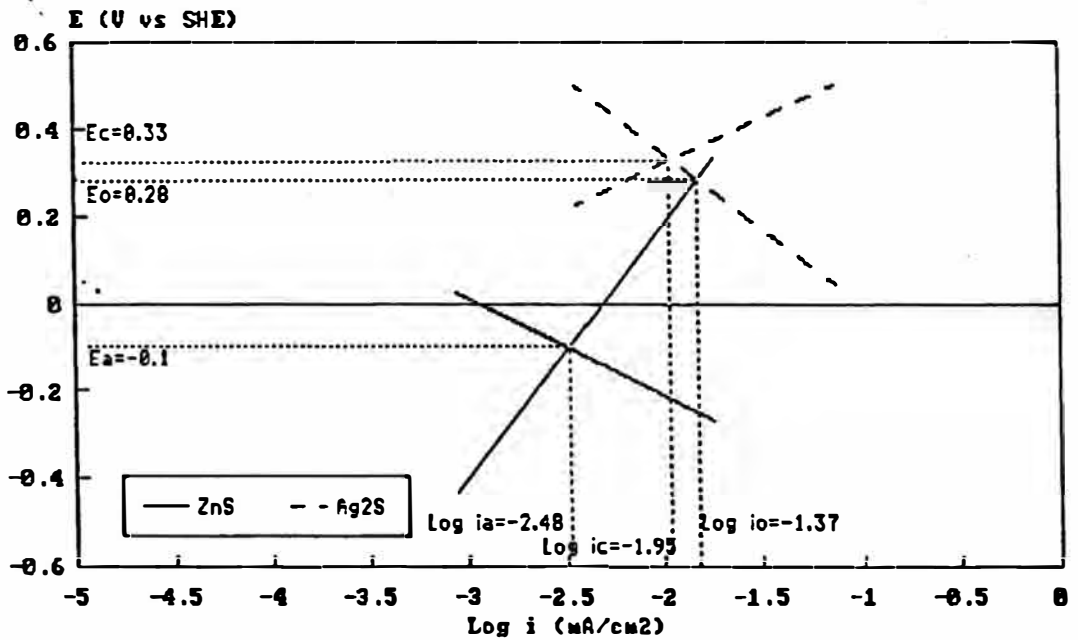
PAR GALVANICO	$\log i_{mix}$	$E_{mix}$	$\log i_a$	$E_a$	$\log i_c$	$E_c$
ZnS - Ag	-1.495	0.468	-2.479	-0.100	-1.094	0.201
ZnS - $Ag_2S$	-1.817	0.283	-2.479	-0.100	-1.946	0.327
Ag - $Ag_2S$	-1.370	0.129	-1.094	0.201	-1.946	0.327

En las figuras 74, 75 y 76 se muestran los potenciales mixtos determinados a partir de las rectas de Tafel para cada par.

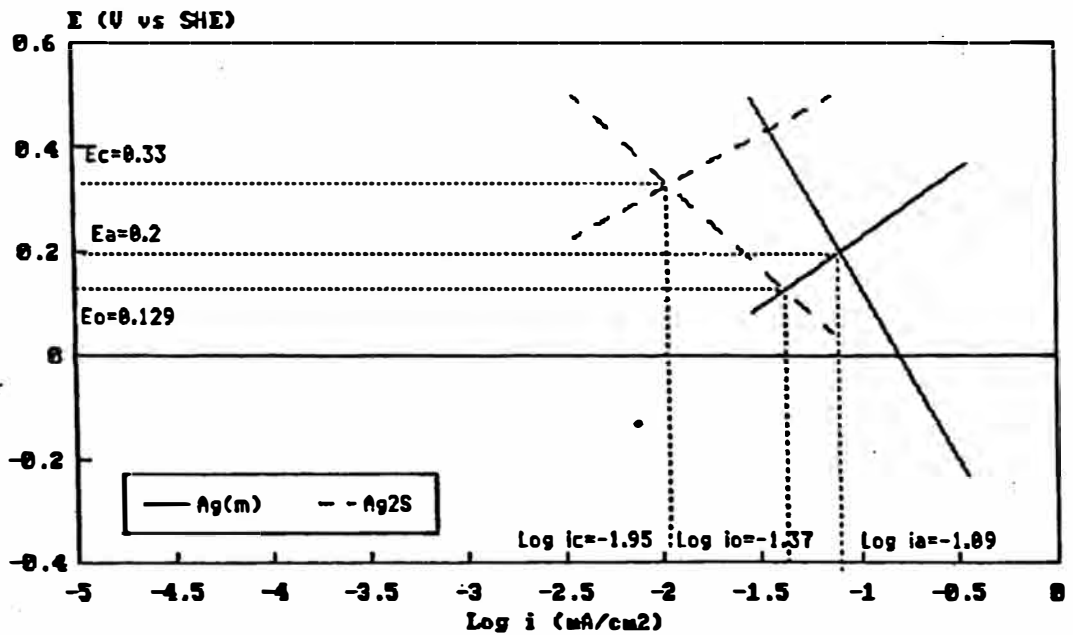
**FIG.74 POTENCIAL MIXTO**  
**ZnS-Ag(m) - 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l - 45 C**



**FIG.75 POTENCIAL MIXTO  
ZnS-Ag2S - 150 g H2SO4/1 - 45 C**



**FIG.76 POTENCIAL MIXTO  
Ag(m)-Ag2S - 150 g H2SO4/1 - 45 C**



## COMENTARIOS

En los procesos de disolución de especies sulfuradas que incluyen reacciones electroquímicas, es un tanto dificultoso poder aplicar la teoría de la cinética electroquímica, debido a que existen una serie de fenómenos intermedios, que incluso son de naturaleza diferente a la barrera de energía que debe vencerse en la transferencia de carga. Uno de estos fenómenos es la formación de capas pasivantes sobre la superficie de los electrodos de trabajo, como en el caso de la formación de azufre elemental como producto de la oxidación electroquímica de los sulfuros, o de otros compuestos sulfurados o de oxidación intermedia.

Otro aspecto discutible es la diferencia de conductividad que ofrecen los electrodos estudiados, en nuestro caso el sulfuro de zinc, ha sido preparado a partir de especies químicamente puras con mezcla de grafito, con la finalidad de proporcionarle la conductividad adecuada, entendiendo que los sulfuros tienen diferente comportamiento en esta propiedad eléctrica, como por ejemplo la facilidad que tienen los metales de conducir la corriente eléctrica, y también algunos de los electrodos que se han empleado en este trabajo de investigación.

La estimación de los parámetros cinéticos, mediante técnicas como la del Método de Intersección, que

nos permite determinar el  $i_{\text{corr}}$  o densidad de corriente de intercambio, se dificulta por la irregularidad de la forma de las curvas en la cercanía del potencial de equilibrio y en los límites pre-establecidos para realizar los análisis de regresión de las rectas de Tafel. Lo mismo podría sustentarse, si se pretendería realizar un análisis de regresión no lineal aplicada directamente a la ecuación de Butler - Volmer.

No obstante, se han calculado parámetros cinéticos tales como las pendientes  $b_a$ ,  $b_c$ , los coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa eléctrica que rodea al electrodo como son  $\alpha$  y  $\beta$ , estos valores nos han permitido determinar la densidad de corriente de intercambio, cuyo valor nos permite estimar la velocidad de corrosión.

Los valores de  $b_a$  y  $b_c$  determinados en este anexo, difieren de los valores sugeridos por Stern y Weisert, quienes indican que dichos valores varían por lo general entre 0.03 y 0.18, y que los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  se encuentran alrededor de 0.5. Referente a los valores de  $b_a$  y  $b_c$  se encuentran por encima de los sugeridos, teniendo en cuenta que la regresión se ha realizado entre  $\pm 60$  mV hasta  $\pm 180$  mV, a cuyos valores se aplicó el criterio de cálculo para  $n \gg RT/\alpha nF$ , es decir el método de intersección.

De acuerdo a Maloy, J.T (29), las corrientes capacitivas en la doble capa eléctrica, debido al reacomodo físico de los iones en dicha doble capa, influyen en la forma de estas curvas voltamétricas, debiendo este efecto minimizarse con técnicas tales como el disco rotatorio.

Otro aspecto que influye en la forma de las curvas es la velocidad de barrido o "scan rate" aplicado a las pruebas de polarización, debido a los objetivos inicialmente establecidos, esta ha sido de 2mV/s. Para determinaciones de parámetros cinéticos se requieren de velocidades mucho menores que oscilan alrededor de 10mV/min.

#### CONCLUSION FINAL

Para el análisis individual de las curvas de polarización y la aplicación de los diagramas de Evans, en cada electrodo, se han obtenido coeficientes de determinación ( $r^2$ ) superiores a 0.9, los datos simulados difieren en 50 mV como máximo (ZnS) y en el mejor de los casos esta diferencia es de 7 mV ( $Ag_2S$ ). El análisis individual de cada electrodo nos permite determinar las velocidades de disolución a partir de los diagramas de Evans.

La mejor aproximación de los potenciales mixtos determinados a partir de las pendientes de Tafel, se



encuentran en el análisis de los electrodos de ZnS y Ag<sub>2</sub>S, en vista de que los datos analizados presentan, una mejor continuidad en sus curvas, existiendo una diferencia en el potencial mixto de 17mV entre el valor determinado a partir de los datos simulados y los encontrados intersectando directamente las curvas anódicas y catódicas originales, y de 0.037mA/cm<sup>2</sup> en la diferencia de la densidad de corriente encontrada para dicho potencial mixto.

Es decir, si las condiciones de experimentación fuesen las adecuadas se podrían tener mejores resultados, en cuanto a la aplicación de los modelos cinéticos.

oooo00000oooo