

**ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE INTERVIENEN EN LA RESPUESTA
ELECTROQUÍMICA DE SULFUROS Y SULFOSALES EN ELECTRODOS DE
PASTA DE CARBONO**

ANDREA FERNANDA ORTIZ CASTELLANOS

JENNY LIZETH VILLAMIZAR ANAYA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2014

**ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE INTERVIENEN EN LA RESPUESTA
ELECTROQUÍMICA DE SULFUROS Y SULFOSALES EN ELECTRODOS DE
PASTA DE CARBONO.**

**ANDREA FERNANDA ORTIZ CASTELLANOS
JENNY LIZETH VILLAMIZAR ANAYA**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
Metalúrgico**

Director

ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES

Químico, PhD

Codirectora

YARIDE PÉREZ PACHECO

Química, Msc (c)

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo, es el resultado de toda nuestra dedicación y esfuerzo durante estos cinco años de paso por la universidad, en donde hemos adquirido conocimientos y experiencias que enriquecieron nuestra formación como personas. En primer lugar damos gracias a Dios y a la Virgen María por llevarnos de la mano, ser los gestores de nuestras habilidades y talentos, fortalecernos en los momentos difíciles y por permitarnos compartir con cada una de las personas que contribuyeron directa o indirectamente en el alcance de esta meta.

Agradecemos a los integrantes del Laboratorio de Electroquímica y del grupo GIMBA, quienes con sus aportes enriquecieron nuestro trabajo, a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y a nuestros compañeros de carrera, Clara Ochoa (nunca dejes de sonreír, tu sonrisa motiva y cautiva a los que te rodean), Luisa Sarmiento (admiramos tu prudencia y tus sabios consejos), Silvia Mantilla (Dios te bendijo con el don de la creatividad, que alegría haberte conocido), Cristian Chaparro (por tu sentido del humor, actitud positiva y tranquilidad), Fabián Florez (siempre dispuesto ayudar, tu perseverancia y dedicación seguramente te traerá éxito), Alonso Gauta (tus explicaciones fueron de gran ayuda, te deseamos lo mejor en tu vida profesional). Chicos, su amistad es un verdadero tesoro, fue un placer compartir con ustedes estos años, les dejamos todas las sonrisas que dibujaron en nosotras.

A nuestro director Dr. Ángel M. Meléndez por su constante guía, comprensión, confianza y enseñanza en el ámbito académico y personal, de usted hemos aprendido a ser dedicadas y a tener pasión por lo que hacemos. A Yaride Pérez Pacheco nuestra codirectora por su paciencia y conocimientos, gracias por estar dispuesta a ayudarnos. A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por la financiación del proyecto 1336 Lixiviación selectiva de arsénico y antimonio de sulfosales de plata en especímenes naturales y sintéticos, para aumentar la extracción de plata. Al Centro de Materiales y Nanociencias (Laboratorio de Electroquímica y de Síntesis Seca), grupo de investigación GIMBA, Laboratorio de Análisis Químico II, Laboratorio de Microscopia y Laboratorio de Rayos X.

Por mi parte, también agradezco a mis padres Hernán y Genny que aunque lejos, estuvieron dispuestos a escucharme, aconsejarme y siempre confiaron en mí, papá (eres el primer hombre de mi vida, no sé qué sería de mí sin tu amor), mamá (que alegría saber que la persona más valiente y servicial que conozco fue quién me dió la vida), Andrés Villamizar (eres un apoyo incondicional, soy muy afortunada al contar contigo), Tía Aydee (eres la abuela que nunca tuve, espero Dios te bendiga por ser un ejemplo de vida), Viviana Sanabria (sé que desde la distancia cuento contigo, eres como una hermana para mí) y Andrea Ortiz (admiro tu puntualidad, gracias por confiar en mí. Vive como si fueras a morir mañana. Aprende como si fueras a vivir siempre).

Jenny Lizeth Villamizar Anaya

Agradezco a mis padres Luis Carlos y Luz Stella por creer en mí y darme la oportunidad de volar alto, mami (eres la persona más carismática y sociable, jamás dejaré de soñar), papi (eres mi polo a tierra, siempre conoceré más), Paulita (llegaste a mi vida para hacer mis días más felices sin tus consejos no sé qué sería), nono Luis (gracias infinitas por abrirme las puertas de tu hogar), nono Juvenal(sé que desde el cielo guías mis pasos), nona Celmira y Maruja (gracias por siempre estar pendientes de mí) y Jenny Villamizar (gracias por tu amistad, admiro tu nobleza, espiritualidad y entrega hacía las personas).

Andrea Fernanda Ortiz Castellanos

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. ANTECEDENTES	20
1.1 AGLOMERANTES USADOS EN LAS PASTAS DE CARBONO	22
1.1.1 Aceites de parafina mineral	22
1.1.2 Aceites de silicón	22
1.2 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS PASTAS DE CARBONO.	22
1.2.1 Consistencia de las pastas de carbono.	22
1.2.2 RESISTENCIA ÓHMICA DE LAS PASTAS DE CARBONO.	23
1.2.3 Envejecimiento de las pastas de carbono.	23
1.2.4 Hidrofobicidad de las pastas de carbono	23
1.3 LA CARGA Y LA CANTIDAD DE SUSTANCIA INVOLUCRADA EN LA REACCIÓN	24
2. OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GENERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	26
3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	26
3.2 SÍNTESIS DE PIRARGIRITA	26
3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	26
3.4 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES	26
3.5 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS	27
3.6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	28
3.7 MEDICIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO	28
3.8 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	28

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE CALCOPIRITA EN 0.1 M H ₂ SO ₄	30
4.2 EL EFECTO DEL TIPO Y LA PROPORCIÓN DEL AGLOMERANTE EN UN MINERAL CONDUCTOR	32
4.3 EL EFECTO DEL TIPO Y LA PROPORCIÓN DEL AGLOMERANTE EN UNA MUESTRA POCO CONDUCTORA	35
4.4 DETECCIÓN DE CANTIDADES MENORES Y TRAZA DE MINERALES EN UNA MATRIZ POCO CONDUCTORA	38
4.5 EL EFECTO EN LA MEDIDA DE LA CANTIDAD DE MINERAL Y EL ENVEJECIMIENTO DEL ELECTRODO	40
4.6 UNA METODOLOGÍA PARA EVALUAR EL TIPO DE AGLOMERANTE	46
5. CONCLUSIONES	50
6. RECOMENDACIONES	52
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	53
BIBLIOGRAFÍA	61
ANEXOS	63

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Etiquetas de los aglomerantes y sus características.	27
Tabla 2. Proporción y cantidades aglomerante/sólidos (grafito + muestra mineral) y etiquetas para los tres tipos de aglomerante usados en la preparación de las pastas de carbono	30

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología experimental del proyecto.	29
Figura 2. Voltamperogramas cíclicos característicos de un a) UCPE y b) calcopirita dispersa en pasta de carbono en contacto con 0.1 M H ₂ SO ₄ , obtenidos cuando el barrido de potencial es iniciado a partir del potencial de circuito abierto en dirección positiva y a una velocidad de barrido de 20 mVs ⁻¹	31
Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de calcopirita dispersa en pasta de carbono en 0.1 M H ₂ SO ₄ , obtenidos iniciando el barrido en dirección positiva ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$), en diferentes relaciones señaladas en la figura y para los aglomerantes a) A1, b) A2 y c) A3	32
Figura 4. a) Segunda derivada de la señal obtenida con la relación aglomerante/sólidos 40/60 y el aglomerante A2. Señales de reducción del barrido inverso correspondientes a los voltamperogramas de la figura 2 para los aglomerantes b) A1, c) A2 y d) A3.	34
Figura 5. Voltamperogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) de un concentrado de zinc disperso en pasta de carbono en contacto con 0.1 M H ₂ SO ₄ , obtenidos iniciando el barrido en dirección positiva para los aglomerantes a) A1 y b) A2.	37
Figura 6. a) Voltamperogramas ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) de un concentrado de zinc en 0.1 M H ₂ SO ₄ obtenidos a diferentes tiempos después haber elaborado el CPEE e indicados en la figura (relación aglomerante A1/sólidos 30/70), iniciando el barrido en dirección positiva. b) Voltamperograma ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) de PbS en 0.1 M H ₂ SO ₄ iniciando el barrido en dirección negativa.	38
Figura 7. Voltamperogramas cíclicos de pirargirita dispersa en pasta de carbono (relación aglomerante A1/sólidos 37.5/62.5), obtenidos a diferentes tiempos de elaborado el electrodo. El barrido de potencial se inició en dirección negativa a una velocidad de barrido de 20 mVs ⁻¹ . Electrolito soporte 0.025 M H ₂ SO ₄ .	40

- Figura 8. Variación de la carga de oxidación y la corriente pico anódica en función del tiempo desde que fue elaborado el electrodo para 1) calcopirita y 2) concentrado de zinc, en las relaciones aglomerante/sólidos a) 20/80, b) 30/70, c) 35/65, d) 40/60 y e) 50/50. 42
- Figura 9. Porcentaje de variación de la carga de oxidación del concentrado de zinc, obtenido a partir del promedio y la desviación estándar, para distintas relaciones aglomerante *AI*/sólidos a diferentes tiempos de elaboración de los electrodos (figura 8). 43
- Figura 10. Análisis de componentes principales de la corriente de pico anódica para la muestra de calcopirita en distintas relaciones sólidos / aglomerante *AI*, a diferentes tiempos de elaboración de los electrodos (información figura 8). 44
- Figura 11. Análisis de componentes principales de la corriente de pico anódica para el concentrado de zinc en distintas relaciones sólidos/ aglomerante *AI*, a diferentes tiempos de elaboración de los electrodos (información figura 8). 45
- Figura 12. Voltamperogramas cíclicos de 1 mM de ferrocianuro de potasio obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} sobre UCPE (relación aglomerante/sólidos 30/70) elaborados con los aceites a) *A1*, b) *A2*, c) *A3* y d) un UCPE de tres años y medio de haber sido elaborado con el aceite *A1*(relación 37.5/62.5). Electrolito soporte 0.1 M H_2SO_4 . 46
- Figura 13. Separación de potenciales pico en función de la velocidad de barrido para UCPE elaborados con los aglomerantes a) *A1*, b) *A2* y c) *A3*, con la relación aglomerante/sólido 30/70, obtenidos a partir de los voltamperogramas 1 mM de ferrocianuro en 0.1 M H_2SO_4 46
- Figura 14. i) Voltamperogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) de 1 mM de ferrocianuro de potasio en UCPE elaborados con los aglomerantes 1) *A1* y 2) *A2* y en las relaciones aglomerante/sólidos a) 20/80, b) 30/70, c) 35/65, d) 40/60 y e) 50/50. Electrolito soporte 0.1 M H_2SO_4 . 48
- Figura 15. Fotografía representativa del ángulo de contacto que se forma entre un UCPE y una gota de agua. 49

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Difractograma de la muestra de calcopirita.	63
Anexo B. Difractograma muestra de concentrado de flotación de zinc	63
Anexo C. Espectros de infrarrojo de los aglomerantes a) A1, b) A2 y c) A3, antes y después de interactuar con cobre, calcopirita y un concentrado de flotación de zinc por 1 semana.	64
Anexo D. Micrografías de la superficie de un CPEE con una muestra de calcopirita con dos relaciones aglomerante/ sólidos a) relación 20/80 y b) relación 35/65.	634

RESUMEN

TÍTULO: Estudio de las variables que intervienen en la respuesta electroquímica de sulfuros y sulfosales en electrodos de pasta de carbono.*

AUTORES: Ortiz Castellanos, Andrea Fernanda. Villamizar Anaya, Jenny Lizeth **

PALABRAS CLAVES: Electrodos electroactivos de pasta de carbono; aglomerante; calcopirita; pirargirita; concentrado de flotación de zinc; minerales sulfurosos, voltamperometría cíclica.

DESCRIPCIÓN:

Se realizaron medidas comparativas de voltamperometría cíclica en ácido sulfúrico de distintas muestras de especímenes naturales (calcopirita y concentrado de flotación de zinc) y pirargirita sintética, en electrodos de pasta de carbono, con tres tipos de aglomerantes orgánicos no conductores denominados A1, A2, A3, diferentes proporciones aglomerante/grafito + muestra mineral (20/80, 30/70, 35/65, 40/60 y 50/50), y considerando la cantidad de mineral a diferentes tiempos de elaborado el electrodo. La mayor parte de los estudios en el tiempo se llevaron a cabo durante un periodo de dos meses. Así mismo, se realizaron electrodos de pasta de carbono sin mineral y se midió la reversibilidad del par redox Fe(III)/Fe(II) como una forma de evaluar la resistividad del aglomerante, la cual está directamente relacionada con la calidad de las respuestas electroquímicas. Se determinan las principales variables que afectan los aspectos prácticos de la preparación y funcionamiento del electrodo, así como las condiciones más apropiadas para la elaboración y uso de electrodos de pasta de carbono electroactivos, a través del tratamiento matemático de las curvas voltamperométricas, el análisis estadístico de componentes principales y la determinación de la variabilidad de la corriente o la carga a lo largo del tiempo y en las distintas relaciones aglomerante/sólidos.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director. Prof. Dr. Ángel M. Meléndez Reyes
Codirector. Quím. Yaride Pérez Pacheco.

ABSTRACT

TITLE: Study of the variables involved in the electrochemical response of sulfides and sulfosalts in carbon paste electrodes *

AUTHORS: Ortiz Castellanos, Andrea Fernanda. Villamizar Anaya, Jenny Lizeth **

KEY WORDS. Carbon paste electroactive electrodes; binder; pyrrargyrite; chalcopyrite; zinc flotation concentrate; sulfide minerals; cyclic voltammetry.

DESCRIPTION:

Comparative measurements were performed with cyclic voltammetry in sulfuric acid with different samples, natural specimens (chalcopyrite and zinc flotation concentrate) and chemically synthesized pyrrargyrite in carbon paste electrodes, using three types of non-conductive organic binders named A1, A2, A3, different ratio binder / graphite + mineral sample (20/80 , 30/70 , 35/65 , 40/60 and 50/50) and considering the quantity of mineral at different times of elaborate the electrode. Studies in time were carried out over a period of two months. Furthermore, carbon paste electrodes were made without mineral and the reversibility of redox couple Fe(III)/Fe(II) was measured as a way to evaluate the resistivity of the binder, which is directly related to the quality of the electrochemical responses. The main variables that affect the practical aspects of the preparation and operation of the electrode, as well as the most appropriate conditions for the development and use of carbon paste electrode electroactive, were determined through mathematical treatment of the voltammetric curves, principal components analysis and determining the variability of the load or current, over time and in different binder/solids ratios.

* Degree project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Adviser. Prof. Dr. Ángel M. Meléndez Reyes
Co-adviser. Quím. Yaride Pérez Pacheco.

INTRODUCCIÓN

Colombia se encuentra en un proceso de desarrollo y la situación de riesgo en el país está disminuyendo. La percepción positiva en aspectos como seguridad ha abierto las puertas a nuevos actores para la inversión tanto interna como externa, sobre todo en el sector de la minería. Este es uno de los sectores económicos más fuertes y se ha convertido en pilar de la economía colombiana, al promover el crecimiento económico y la inversión extranjera directa, beneficiando al gobierno nacional, a las regiones y a la sociedad en general [1].

La emisión de gases y partículas contaminantes, además del alto consumo de energía en los procesos pirometalúrgicos ha llevado a emplear cada vez más métodos hidrometalúrgicos, en donde las reacciones que ocurren son principalmente de naturaleza electroquímica. Los sulfuros son los minerales más comunes de donde se extraen los metales base, los metales preciosos, y los semimetales, por lo que es importante el entendimiento de las reacciones involucradas sobre todo en los procesos de lixiviación, además de los procesos de concentración por flotación [2,3]. En este contexto, el uso de electrodos de pasta de carbono electroactivos (CPEE), elaborados con grafito de grado espectroscópico, un aglomerante orgánico no conductor y la muestra mineral, ha mostrado una gran ventaja en la evaluación de la reactividad y caracterización de minerales sulfurosos, debido a su reproducibilidad y fácil renovación de su superficie, además de poder evaluar sólidos particulados de tamaño micrométrico tal y como se obtienen en el procesamiento de minerales [4].

Por lo tanto, esta investigación busca abrir un camino para contribuir a resolver la problemática de investigación y desarrollo en minería identificada en el Programa Nacional de Investigaciones en Energía y Minería [5], proyectada para el periodo 2005-2015, en donde se menciona que "... la falta de un desarrollo científico y tecnológico para el sector minero es expresión de la carencia de una estructura fuerte; este se encuentra en una fase con condiciones de desempeño muy anteriores a las de una sociedad de conocimiento. Es

indispensable entonces, un proceso de organización y/o asociación que propicie generación de valor...”

De esta manera, el uso de electrodos de pasta de carbono aplicado a avanzar en la comprensión de la reactividad de minerales propios de las regiones como Antioquia, Chocó, Caldas, Quindío, Risaralda, Nariño, Tolima y Santander [6-9], con potencial uso no solo en la extracción de oro y plata [10-14], también para predecir o explicar el comportamiento de las diferentes clases de partículas minerales (concentrados minerales) en las operaciones de procesamiento de minerales reales o simuladas [15-16], estudiar o predecir los problemas relacionados con los residuos minerales sólidos que son causantes de problemas ambientales como el drenaje ácido de mina o roca [17], y estudiar alternativas que sustituyan el uso de reactivos tóxicos como el cianuro o estrategias que permitan aumentar la extracción de metales por la vía hidrometalúrgica a partir del entendimiento de la reactividad de los minerales [11,14]. Además, los CPEE posibilitan abordar el reto que actualmente tiene la metalurgia extractiva, ya que los minerales de los que antes era más fácil extraer estos metales se están agotando, y ahora hay una abundancia cada vez mayor de diversos minerales refractarios [18], los cuales son difíciles de disolver y es necesaria la investigación en este campo por las implicaciones económicas, tecnológicas y ambientales que trae consigo. Ejemplo de ello son la pirargirita y la calcopirita que actualmente son una de las principales menas de plata y cobre a nivel mundial y que requieren ser investigadas a profundidad [13-16,19-27]

Una gran cantidad de estudios electroquímicos de minerales sulfurosos utilizando electrodos de pasta de carbono han sido publicados [4,11,13,15,18-26,28,32-33,36,54-58,60,61,63]; sin embargo, hasta donde se sabe, son escasas las investigaciones en la literatura sobre las variables que influyen en una apropiada respuesta electroquímica [4,22,28], relacionados con la elaboración de los CPEE: tipo de grafito y aglomerante, proporción óptima de los componentes, envejecimiento y vida útil de la pasta, entre otros. Esta falta de conocimiento ha llevado en algunas ocasiones a que no sea posible alcanzar una reproducibilidad y repetibilidad (repetitividad o precisión en la medida) adecuada en las mediciones [23].

Por las razones mencionadas anteriormente, en esta investigación se utiliza una combinación de mediciones de voltamperometría, espectroscopia infrarroja, microscopia y ángulo de contacto, donde se evalúan, distintos minerales sulfurosos representativos de los metales base y preciosos, con la finalidad de encontrar las principales variables que afectan los aspectos prácticos de la preparación y funcionamiento del electrodo, se hace un esfuerzo por entender el papel del aglomerante no conductor en la pasta; además, se muestran las condiciones más apropiadas para la elaboración y uso de CPEE, y se propone una metodología para evaluar si un determinado aglomerante es adecuado para usarlo en un CPEE.

1. ANTECEDENTES

Cualquier sistema o combinación de materiales elaborados a partir de una unión, no química e insoluble entre sí, de dos o más componentes, da lugar a un material compuesto con propiedades y características específicas [29]. En este sentido, con la finalidad de caracterizar por polarografía especies orgánicas solubles en solución, en 1958 Ralph Norman Adams [30] introdujo los electrodos de pasta de carbono, UCPE (por sus siglas en inglés), los cuales son materiales de este tipo elaborados con una fase conductora (polvo de carbono), dispersa uniforme y aleatoriamente en una sustancia aislante (líquido aglomerante, generalmente aceite de silicón o nujol). El polvo de grafito es el principal componente del UCPE, por lo que al momento de su elección para la elaboración del electrodo se deben tener en cuenta los siguientes criterios: tamaño de partícula con distribución uniforme, alta pureza química y baja capacidad de adsorción [31]. El aglomerante representa el carácter aislante de la pasta actuando como un medio inerte permitiendo la mezcla homogénea de los sólidos, cuyas propiedades prevalecen sobre las del grafito. Considerando lo anterior es posible obtener resultados satisfactorios en el área del electroanálisis.

Posterior a los UCPE surgieron los electrodos electroactivos de pasta de carbono o electrodos modificados, CPEE (por sus siglas en inglés), elaborados con un sólido insoluble pulverizado (muestra a caracterizar) y disperso homogéneamente en la pasta de carbono formada por el polvo de grafito y un aglomerante orgánico. Uno de los minerales más usados a nivel mundial es la calcopirita CuFeS_2 por ser la principal mena para la extracción del cobre, no obstante, su lixiviación está limitada por la oxidación del sulfuro a azufre elemental, sulfato férrico o jarosita; además, no es posible obtener información de los

procesos que ocurren en la interfase mineral/lixivante durante la reacción de oxidación[32], es por eso que se introdujeron los métodos electroquímicos que facilitan el estudio de las reacciones redox de forma inmediata, repetible y reproducible.

Otro mineral de interés, por ser una mezcla de minerales multicomponentes, es el concentrado de flotación de zinc cuya compleja mineralogía ha sido estudiada por A.M. Meléndez *et al.* [16] mediante la utilización de CPEE con aglomerante no conductor, presentando características como alta estabilidad, homogeneización de la pasta, superficie con pequeñas cantidades de material y resultados que facilitan el análisis cualitativo y semicuantitativo del concentrado. R.M. Luna-Sánchez e I. González [33] abordaron la electroquímica de los procesos de oxidación y reducción en la pirargirita para la obtención de plata metálica. La naturaleza refractaria de este mineral indica la dificultad para lixiviarlo haciendo que la caracterización voltamperométrica, sea la herramienta más adecuada para entender los procesos redox involucrados en la lixiviación de especies metálicas de concentrados sulfurosos.

Al igual que el polvo de grafito el aglomerante orgánico utilizado en la preparación de UCPE debe cumplir con ciertos criterios:

a) Sustancia químicamente inerte: las interacciones tanto en el volumen del electrodo como en la interfase electrodo / electrolito son de naturaleza puramente física, como resultado de la alta estabilidad de los líquidos aglomerantes usados en la preparación de pastas de carbono [34,35].

b) Electroinactividad: se requiere cuando se desea realizar experimentos de voltamperometría y cronoamperometría, con el objetivo de obtener la señal de interés de la interfase electrodo / electrolito [35].

c) Baja volatilidad: para evitar cambios en la consistencia de la mezcla que puedan reducir el tiempo de vida de los electrodos.

d) Mínima solubilidad en agua: al ser el aglomerante hidrófobo se garantiza que las reacciones electroquímicas ocurran en la interfase electrodo/electrolito [36].

1.1 AGLOMERANTES USADOS EN LAS PASTAS DE CARBONO

1.1.1 Aceites de parafina mineral

Son una mezcla de hidrocarburos alifáticos líquidos los cuales son compuestos orgánicos no derivados del benceno, formados por átomos de carbono e hidrógeno organizados en cadenas que pueden ser abiertas o cerradas [37]. Son ampliamente usados para la elaboración de UCPE y como solventes en espectroscopías ultravioleta e infrarroja. Se caracteriza por ser transparente, inodoro, inocuo y de baja viscosidad. Se encuentran bajo el nombre Nujol y uvasol de la marca Sigma-Aldrich y Merck respectivamente.

1.1.2 Aceites de silicón

Representan el segundo grupo de aglomerantes más usado en la elaboración de UCPE. Son conocidos como siloxanos polimerizados o polisiloxanos, son mezclas de polímeros de compuestos orgánicos e inorgánicos que consisten en una cadena inorgánica de silicio y oxígeno (-Si-O-Si-O-Si-O-) con grupos laterales orgánicos unidos a los átomos de silicio [38]. Se caracterizan por ser químicamente inertes, aislantes, inocuos y no inflamables. En comparación con los aceites minerales, los aceites de silicón son más viscosos y como consecuencia las pastas de carbono presentan mayor compactación [39], lo que permite alta estabilidad en la resistividad óhmica y una mejor evaluación electroquímica [40].

1.2 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS PASTAS DE CARBONO.

1.2.1 Consistencia de las pastas de carbono.

Según Adams [41], la pasta debe presentar una textura de mantequilla, por tal motivo, es importante hallar la proporción adecuada de aglomerante (aceite) / sólidos (grafito/mineral) evitando texturas fangosas o muy secas que puedan distorsionar los resultados voltamperométricos [42]. Además, otra característica de la pasta es la homogeneización, la cual muchas veces no se logra obtener una vez preparada la mezcla, por lo que se recurre a empujarla con el émbolo al introducirla en el cuerpo del electrodo.

1.2.2 Resistencia óhmica de las pastas de carbono.

La resistencia óhmica en los UCPE se ve afectada directamente por la cantidad del aglomerante [43] y en menor medida, por el tipo de grafito y el mineral usado, el tiempo de estabilización y la posición de almacenamiento del electrodo [19]. Una posible explicación de este fenómeno es la hipótesis de la teoría de la percolación con el modelo de esferas empaçadas [44], este modelo fue propuesto para materia sólida, sin embargo, es aplicable para las pastas de carbono. Cuando la cantidad de aglomerante en un UCPE excede en 40 (% p/p), las partículas de carbón se encuentran 'flotando' en el medio líquido y la separación de la fase sólida y líquida ocurre debido a la gravedad, conduciendo a un incremento substancial de la resistencia [45]. La gran cantidad de aglomerante en el interior del electrodo rodea las partículas de grafito obstruyendo el paso de corriente a través de los sólidos, inhibiendo la electrolisis del medio y disminuyendo la transferencia de carga.

1.2.3 Envejecimiento de las pastas de carbono.

Las pastas de carbono (grafito y aglomerante) exhiben cambios en el tiempo atribuidos al efecto del envejecimiento. Inicialmente, las medidas electroquímicas son inestables para las pastas frescas, la estabilidad de las señales se alcanza al curso de 12 a 24 horas [39] e incluso semanas o meses [46-48] y en algunos casos curiosamente años [30], este deterioro en las respuestas es debido principalmente a la desecación de la pasta lo que hace que la mezcla sea quebradiza, este fenómeno limita el tiempo de vida útil del electrodo, el cual a su vez está relacionado con las características de los principales constituyentes de la pasta [39] y principalmente con la estabilidad del aglomerante.

1.2.4 Hidrofobicidad de las pastas de carbono

La hidrofobicidad es reflejada en un efecto repelente en la superficie de la pasta de carbono hacia los iones y moléculas hidrofílicos [42,49], incluyendo las pastas con relativamente bajo contenido de aglomerante [42,50], esta resulta en reversibilidad moderada o incluso irreversibilidad en el comportamiento de los componentes y pares redox en los UCPE. Dicha irreversibilidad o moderada reversibilidad, es indeseable en aplicaciones

voltamperométricas debido al oscurecimiento o superposición de las señales que se desplazan hacia el límite de potencial correspondiente [43, 51].

1.3 LA CARGA Y LA CANTIDAD DE SUSTANCIA INVOLUCRADA EN LA REACCIÓN

La integración de los picos de oxidación de un voltamperograma permite mediante la ley de Faraday conocer la cantidad de especies electroactivas transformadas, ya que esta ley relaciona proporcionalmente la cantidad de sustancia involucrada en la transformación electroquímica. La transferencia de carga en el electrodo a su vez depende de varios parámetros tales como la composición de pasta (proporciones relativas entre el carbono, sólido, y el aglomerante), la naturaleza, la estructura y la morfología del compuesto electroactivo y la configuración del electrodo [52].

Los aspectos antes mencionados que influyen en la elaboración y respuesta de los electrodos ha sido ampliamente estudiada para UCPE; sin embargo, los estudios de electrodos de pasta de carbono conteniendo de manera dispersa a la muestra sólida a caracterizar (CPEE) no ha sido estudiada a profundidad, y hasta donde se sabe no se han estudiado aspectos como el efecto del tipo de aglomerante, y el tiempo de envejecimiento del electrodo, por lo que aquí se investigan entre otras cosas estos aspectos. Por lo tanto, a continuación se presenta la hipótesis que sustenta este trabajo:

HIPÓTESIS

La composición de la pasta de carbono en un CPEE influye en el tipo de respuesta electroquímica debido principalmente al aglomerante.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la composición en electrodos de pasta de carbono electroactivos (CPEE) para determinar las condiciones experimentales adecuadas en la caracterización electroquímica de minerales sulfurosos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar el efecto que tienen tres tipos de aglomerantes en la respuesta electroquímica de CPEE al caracterizar muestras de minerales con diferente conductividad.
- Determinar la cantidad de aglomerante y muestra mineral apropiadas para obtener CPEE con respuestas electroquímicas satisfactorias.
- Evaluar la respuesta electroquímica del electrodo en función del tiempo desde que fue elaborado el electrodo.
- Proponer una metodología para seleccionar un aglomerante adecuado para elaborar un CPEE.

3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El espécimen natural de calcopirita es procedente de la mina Kidd Creek en Ontario Canadá (Excalibur Mineral Company), mientras que el concentrado de flotación de zinc de México, y la muestra de pirargirita fue sintetizada como se describe más abajo y fue proporcionada para su caracterización como parte de este proyecto. La muestra de calcopirita fue molida en un mortero de ágata hasta el pasante de una malla Tayler 400 (-37 μm), y la muestra de pirargirita corresponde al pasante de la malla 325 (-44 μm).

3.2 SÍNTESIS DE PIRARGIRITA

Se mezclaron proporciones estequiométricas de los elementos de alta pureza (Alfa Aesar, 99.999%) S, Sb y Ag, para formar distintos sulfuros y sulfosales, en una atmósfera de N_2 y las mezclas fueron sellados dentro de tubos de cuarzo limpios y evacuados a una presión de 10^{-4} torr. La sulfosal fue sintetizada calentando a una velocidad de $3.3^\circ/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de 700°C , la cual se mantuvo constante durante 48 h. Un primer enfriamiento de 700°C a 500°C fue programado a una velocidad de $0.8^\circ/\text{min}$, y un enfriamiento más lento le siguió entre 500°C y 400°C a $0.1^\circ/\text{min}$; al llegar a esta última temperatura, el calentamiento fue suspendido [53].

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las muestras fueron colocadas en portamuestras de polimetilmetacrilato mediante la técnica de llenado frontal. La medición se realizó en un difractómetro de polvo RUKER modelo D8. El intervalo de medición fue de $2-70^\circ$ en 2θ y la radiación usada fue $\text{CuK}\alpha 1$.

3.4 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Se prepararon soluciones de ácido sulfúrico (96% pureza) 0.1 M y 0.025 M, además de soluciones 10^{-3} M $\text{KFe}(\text{CN})_6$ en 0.1 M H_2SO_4 usando agua desionizada de alta pureza ($18.2 \text{ M } \Omega \text{ cm}^{-1}$) y reactivos de grado analítico.

3.5 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Para la elaboración de cada uno de los electrodos de pasta de carbono con calcopirita y concentrado de flotación de zinc se preparó 1.0 g de pasta con una relación de sólidos 90/10 %p/p (grafito / mineral). La cantidad de grafito (Alfa Aesar, pureza 99.99955%, 5-15 μm) fue 0.4499 g y 0.0511 g de muestra. Las relaciones aglomerante/sólidos fueron 20/80, 30/70, 35/65, 40/60 y 50/50 % p/p y se utilizaron tres tipos de aglomerantes Sigma-Aldrich con diferentes densidades (Tabla 1). En el caso de la muestra de pirargirita la composición fue 13.98 % de pirargirita, 53.78 % de grafito y 32.24 % de aglomerante *A1*.

Tabla 1. Etiquetas de los aglomerantes y sus características.

Etiqueta	Agglomerante	Densidad [g/mL]
<i>A1</i>	Aceite de silicón $\text{C}_7\text{H}_8\text{OSi}$	0.963
<i>A2</i>	Aceite mineral ligero	0.838
<i>A3</i>	Aceite mineral para espectroscopía infrarroja	0.838

Para la elaboración de los electrodos primero se adicionó la muestra y el grafito en un mortero de ágata y se mezcló por diez minutos con una espátula, después se agregó el aglomerante a la mezcla y se dejó reposar por cinco minutos con el fin de impregnar los sólidos con la mayor cantidad de aceite y luego se homogeneizó la pasta por veinte minutos con el pistilo del mortero. Después de esto se cuarteó la pasta con la espátula por diez minutos hasta obtener un polvo o una pasta dependiendo de la composición, finalmente se homogenizó la pasta con el pistilo por treinta minutos. La pasta fue introducida en una jeringa de 1 mL y 0.2 cm de diámetro (área geométrica 0.0314 cm^2); el contacto eléctrico con el potencióstato fue establecido con un alambre de cobre calibre 12, el cual fue soldado a un alambre de platino con soldadura de plata y sólo el alambre de platino entra en contacto con la pasta de carbono. Antes de iniciar cada medida, la superficie del electrodo

fue renovada empujando una pequeña cantidad de pasta y posteriormente suavizando la parte baja del electrodo en una superficie limpia de papel.

Los electrodos de pasta de carbono se prepararon de la forma antes mencionada sin incluir la muestra mineral, pesando 0.5 g de grafito (Alfa Aesar) y el aglomerante *AI* según de describe más adelante.

3.6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, con un potencióstato AUTOLAB PGSTAT/ 302N y el software NOVA 1.10. El volumen de solución contenido en la celda fue de 80 mL y la solución bajo agitación se burbujeó con nitrógeno durante 20 minutos para eliminar el oxígeno disuelto en la solución. El electrodo de trabajo fue de pasta de carbono y se utilizó como contraelectrodo una barra de grafito de 5 mm de diámetro (Alfa Aesar, pureza 99.99955%) y un electrodo de referencia Ag/AgCl(3.0 M) (0.210 V vs NHE) en un capilar de Luggin.

La velocidad de barrido para caracterizar los sólidos se estableció en 20 mVs^{-1} , después de un estudio de velocidades de barrido, mientras que en los electrodos sin mineral las velocidades de barrido fueron 10, 20, 50, 75 y 100 mVs^{-1} . Las mediciones fueron realizadas por duplicado e iniciando el barrido a partir del potencial a circuito abierto.

3.7 MEDICIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO

Se midió el ángulo de contacto sobre la superficie de los CPEE con un equipo Dataphysics OCA 15EC y el software SCA20. Para obtener una mayor área de medición (0.23 cm^2) el contenedor del electrodo (jeringa) fue cortado y sobre esta superficie se dejó caer una gota de agua desionizada $3 \mu\text{L}$ y velocidad de dosificación $1 \mu\text{L s}^{-1}$.

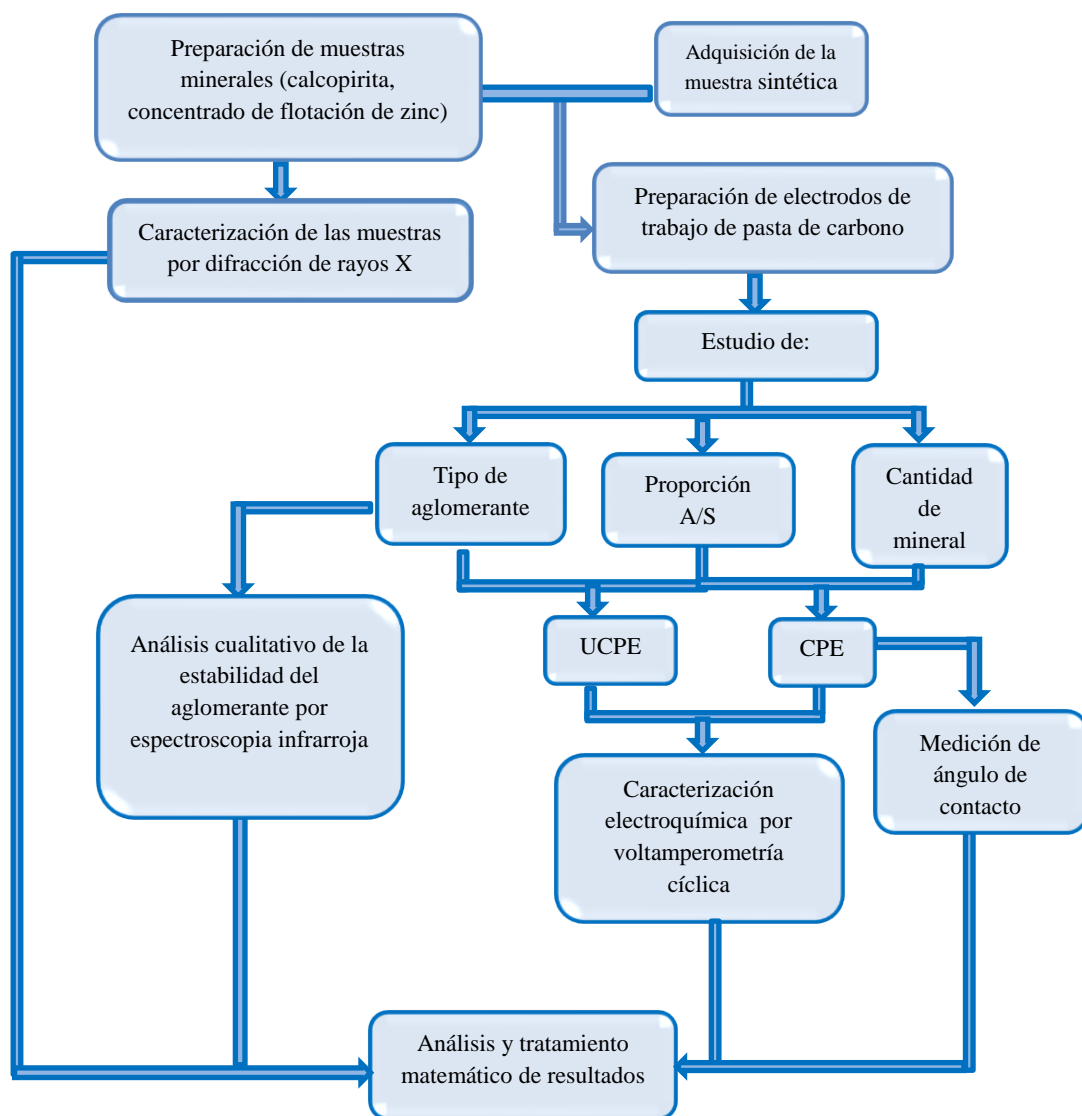
3.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de infrarrojo de los distintos aglomerantes (3 mL) antes y después de permanecer en agitación durante 1 semana (600 rpm con una barra magnética de teflón) con a) un alambre delgado de Cu (3 cm), b) 50 mg de calcopirita y c) 50 mg de concentrado de

zinc fueron obtenidos con un equipo Bruker Tensor 27 y el software OPUS, usando una celda de NaCl. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

El procedimiento experimental se desarrolló como se presenta en el diagrama de flujo de la Figura 1, donde se ilustran las etapas llevadas a cabo durante el proyecto.

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología experimental del proyecto.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de estudiar el efecto del tipo y la proporción del aglomerante, además de la influencia del tiempo de envejecimiento en la respuesta electroquímica de CPEE, se evaluó el comportamiento electroquímico de distintos minerales, elaborando pastas de carbono con 3 aglomerantes y en distintas proporciones (Tabla 2).

Tabla 2. Proporción y cantidades aglomerante/sólidos (grafito + muestra mineral) y etiquetas para los tres tipos de aglomerante usados en la preparación de las pastas de carbono.

Aglomerante /sólidos (% p/p)	Proporción	Muestra mineral (%)	Aglomerante (μL) ^a		
			A1	A2	A3
20/80	0.25	6.40	130	149	149
30/70	0.43	4.90	223	256	256
35/65	0.54	4.23	280	269	269
40/60	0.66	3.60	346	333	333
50/50	1.00	2.50	519	597	597

La proporción mineral/grafito se estableció en una relación 1/9.
^a Cantidades usadas en la preparación de 1g de CPEE. A1: aceite de silicón, A2: aceite mineral ligero y A3: aceite mineral para espectroscopia infrarroja.

4.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE CALCOPIRITA EN 0.1 M H_2SO_4

En el intervalo de potencial estudiado, la corriente del electrodo sin la muestra mineral (UCPE, Figura 2a) presenta una corriente despreciable en comparación con la respuesta del mineral (Figura 2b), y esta última exhibe el comportamiento característico de calcopirita en 0.1 M H_2SO_4 registrado en electrodos masivos [20,21] y en pasta de carbono [54]. Al iniciar la perturbación se observa una pequeña señal de oxidación A_1 , denominada por Biegler y Horne [55] “preonda de oxidación”, la cual ha sido asociada principalmente a la formación de una capa pasiva de covelina CuS (Ec. [1]) o a un sulfuro deficiente en metal

involucrando un polisulfuro (Ec. [2-4]), aunque hasta el momento no se ha establecido con certeza la naturaleza química de esta capa [36-42].

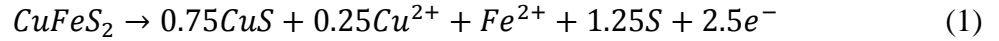
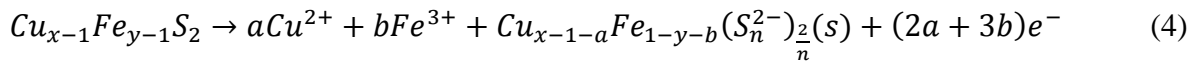
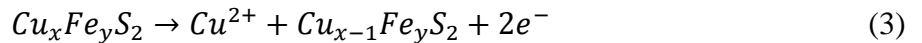
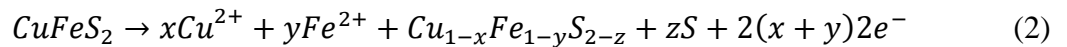
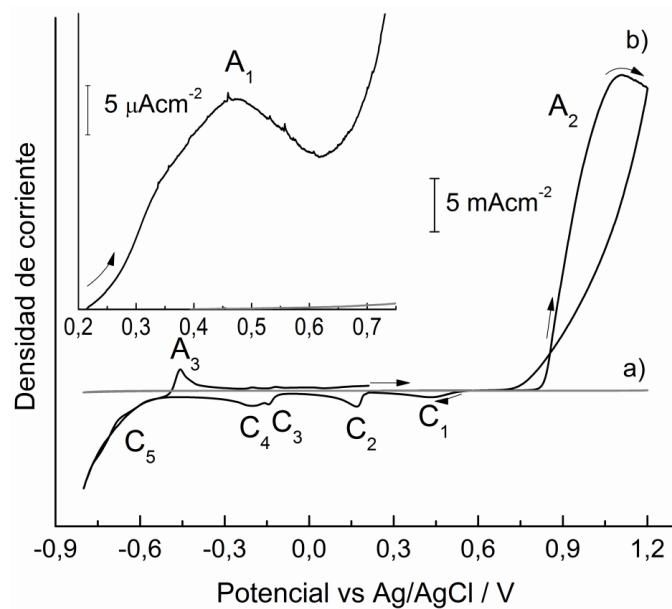
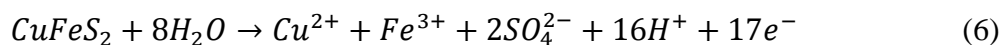
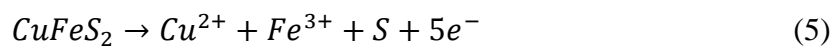


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos característicos de un a) UCPE y b) calcopirita dispersa en pasta de carbono en contacto con 0.1 M H₂SO₄, obtenidos cuando el barrido de potencial es iniciado a partir del potencial de circuito abierto en dirección positiva y a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹.



A potenciales mayores que 0.8 V se registra un aumento continuo de la corriente (pico A₂) asociado a la disolución de calcopirita para producir Cu²⁺, Fe³⁺, S y SO₄²⁻ (Ec. [5,6]) y después del máximo de pico A₂ (E = 1.1 V) hay una disminución de la corriente asociada a la formación de azufre, sulfato férrico o jarosita [24-27, 55-57].

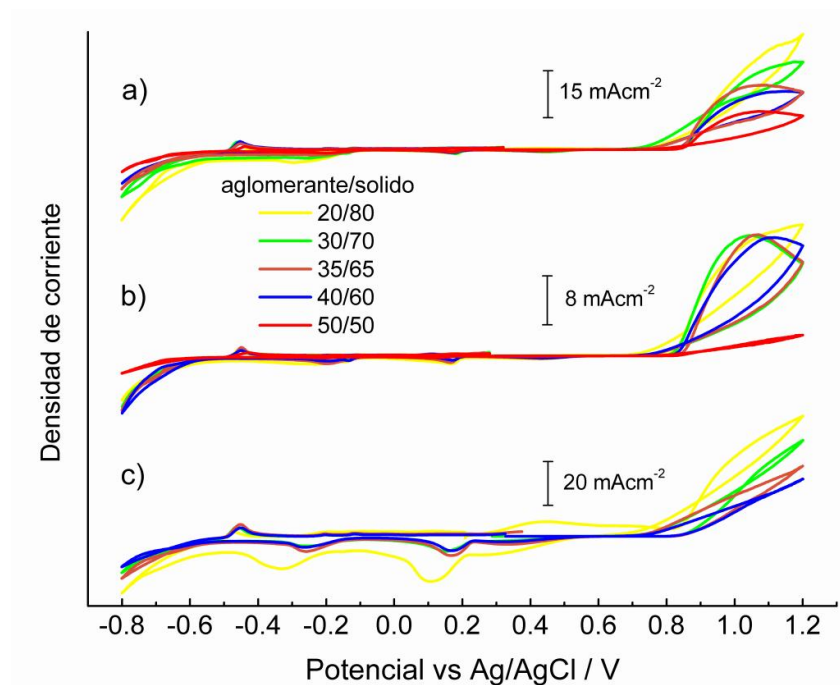


Al invertir el barrido de potencial en 1.2 V se registran al menos 5 procesos de reducción, etiquetados como C₁, C₂, C₃ y C₄, los cuales son asociados a la reducción de los productos formados durante el barrido directo, en tanto que C₅ corresponde a la reacción de evolución de hidrógeno. El pico C₁ ha sido atribuido a la reducción de especies sólidas de azufre metaestables [54,57], mientras que los tres picos siguientes (C₂, C₃ y C₄) involucran procesos asociados a sulfuros y óxidos de cobre (Cu₂S, CuS, CuO) [24,56,57].

4.2 EL EFECTO DEL TIPO Y LA PROPORCIÓN DEL AGLOMERANTE EN UN MINERAL CONDUCTOR

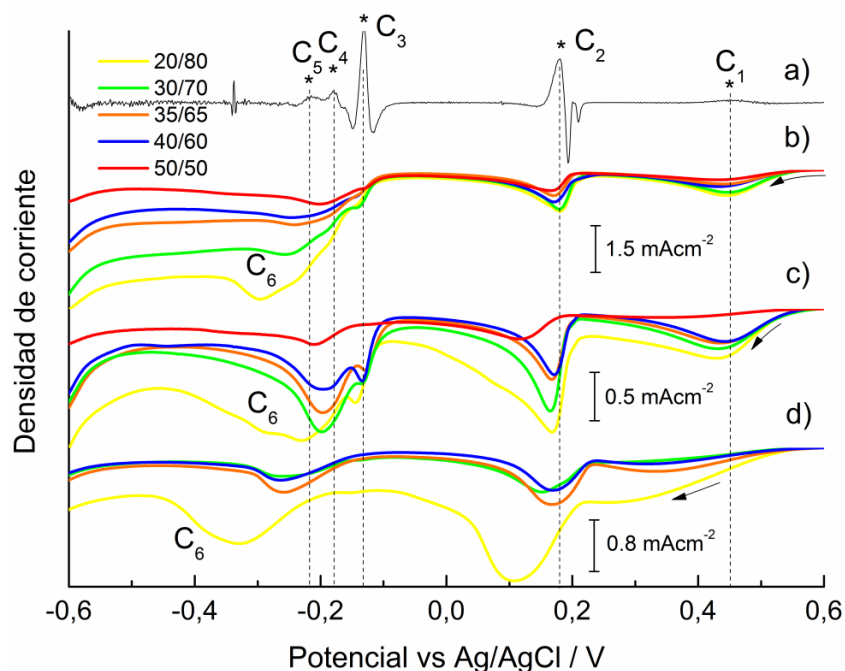
En la Figura 3 se presentan comparativamente las respuestas voltamperométricas de calcopirita en CPEE elaborados con los aglomerantes A1, A2 y A3, según las cantidades mostradas en la Tabla 2. Entre mayor es la proporción del aglomerante en la superficie de

Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de calcopirita dispersa en pasta de carbono en 0.1 M H₂SO₄, obtenidos iniciando el barrido en dirección positiva ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$), en diferentes relaciones señaladas en la figura y para los aglomerantes a) A1, b) A2 y c) A3.



los electrodos menor es la respuesta en corriente, esto se debe a que la cantidad de calcopirita disminuye al ir aumentando la proporción aglomerante/sólidos y por tanto se registra una menor transformación. Es importante mencionar que la proporción grafito/calcopirita se mantuvo constante en una relación 9/1, ya que Meléndez et al. [58] han informado que una cantidad limitada de mineral sulfuroso en la pasta genera señales voltamperométricas con forma de pico y bien definidas. En el caso del aglomerante A2 (Figura 3b), el efecto de incrementar su proporción (disminución del porcentaje de CuFeS_2) no disminuye tan marcadamente la corriente de pico A_2 como con los otros aglomerantes. Cuando se utiliza la mayor proporción aglomerante/sólidos (50/50), sólo con el aceite A2 la velocidad de los procesos disminuye significativamente mostrando un comportamiento resistivo que se observa en la menor inclinación de la curvas voltamperométricas (Figura 3b, curva roja). La caída óhmica antes descrita es confirmada por el desplazamiento de las corrientes de pico registradas en el barrido inverso (Figura 4c, curva roja).

Figura 4. a) Segunda derivada de la señal obtenida con la relación aglomerante/sólidos 40/60 y el aglomerante A2. Señales de reducción del barrido inverso correspondientes a los voltamperogramas de la figura 2 para los aglomerantes b) A1, c) A2 y d) A3.



Los picos C_1 y C_2 son similares en los voltamperogramas obtenidos con los aglomerantes A1 y A2 (Figuras 4b,c), con este último se observa un pico C_3 seguido de un pico ancho que determinando su segunda derivada (Figura 4a) se demuestra que en realidad son dos picos superpuestos C_4 y C_5 , mientras que con el aglomerante A1 aunque no se observan de manera definida los picos C_3 , C_4 y C_5 es posible identificarlos sin necesidad de recurrir a tratamientos matemáticos de la curva. Independientemente del aglomerante usado, en la relación aglomerante/sólidos 20/80 se registra un sexto proceso C_6 , el cual se atribuye a alguna de las impurezas de la muestra mineral (Anexo A); en la Figura 3c se observa claramente la señal asociada a la impureza al iniciar el barrido directo. Otro rasgo distintivo es el incremento en la corriente de reducción de los procesos C_4 y C_5 conforme disminuye la cantidad del aglomerante A1, mientras que para A2 la proporción en estos picos es independiente de la cantidad de aglomerante. Esto puede estar relacionado a que los CPEE elaborados con el aglomerante A2 no muestran una gran sensibilidad a la cantidad de

muestra caracterizada (Figura 3b); además, la respuesta obtenida con el aglomerante *A1* en la relación aglomerante/sólido 50/50 presenta magnitudes de corriente y proporciones entre los picos similares a los registrados con el aglomerante *A2*. Es importante resaltar que con excepción del aglomerante *A2* en la relación 50/50, independientemente de la cantidad de aglomerante la forma de las señales no se ve distorsionada con el aglomerante *A1* y *A2*.

Todas las respuestas obtenidas con el aglomerante *A3* presentan caída óhmica (Figuras 3c y 4d), lo que distorsiona las señales y desplaza a potenciales más positivos las corrientes de pico en el caso de los procesos de oxidación y a potenciales más negativos en los procesos de reducción. Esta distorsión evita estudiar adecuadamente los procesos de oxidación/reducción de la calcopirita, adicionalmente, la pasta de carbono elaborada con el aglomerante *A3* en la relación aglomerante/sólidos 50/50 presentó una consistencia líquida que no hizo posible su uso en el electrodo.

4.3 EL EFECTO DEL TIPO Y LA PROPORCIÓN DEL AGLOMERANTE EN UNA MUESTRA POCO CONDUCTORA

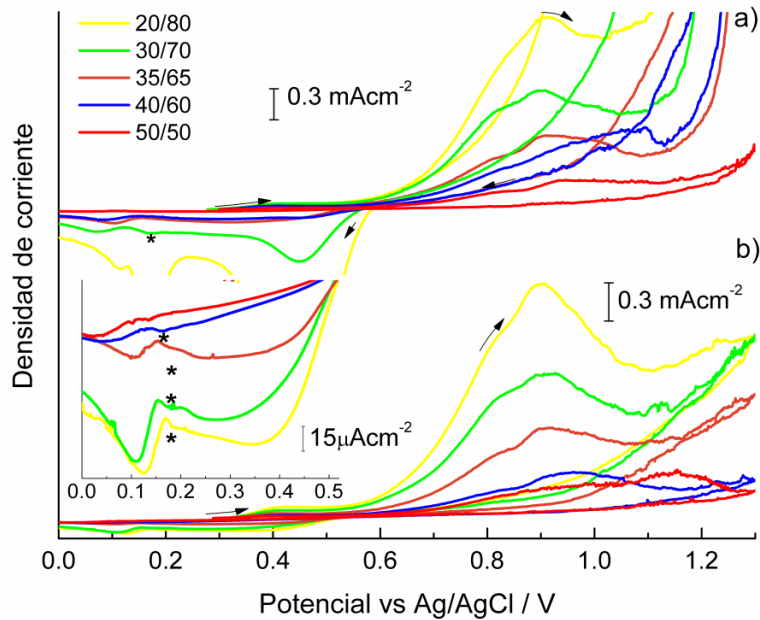
Hasta aquí se ha evaluado el comportamiento de la calcopirita, un mineral semiconductor que dependiendo del ambiente geoquímico en que fue formado su resistividad puede variar en el intervalo de 10^{-1} a 10^{-4} Ωm [58], por lo que se considera un mineral arquetípico que presenta alta conductividad y el cual es usado en hidrometalurgia. Sin embargo, cuando se tiene un mineral pobremente conductor la resistencia óhmica puede incrementarse en el CPEE, por lo que se puede plantear la hipótesis que dependiendo de la cantidad de aglomerante usado puede hallarse un umbral de percolación. Así, con el objetivo de verificar o desechar esta hipótesis se elaboraron pastas de carbono con un concentrado de flotación de zinc (Anexo B) que contiene predominante esfalerita (ZnS), un mineral con un band gap muy alto (3.6 eV a 3.9 eV) [59] en comparación con el de la calcopirita 0.6 eV [60], y que es el más pobre conductor de los minerales sulfurosos comunes [59]. Aunque en un concentrado mineral de esfalerita hay impurezas en cantidades menores o traza de otros minerales [16], y la esfalerita puede contener hierro en forma de solución sólida ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x$)S aumentando su conductividad [44], se ha informado que la resistividad de concentrados de

zinc se encuentra en el orden 10^7 a $10^8 \Omega\text{m}$ [59]; por tanto, una muestra de concentrado de zinc puede ser considerada representativa de los minerales pobremente conductores.

En la Figura 5 se muestra el comportamiento característico de un concentrado de zinc, el cual contiene esfalerita como mineral predominante y otros minerales sulfurosos presentes como impurezas en cantidades menores: pirrotita, calcopirita, piritita y cuarzo (Anexo B). Cuando el barrido es iniciado en dirección positiva se observan dos picos de oxidación superpuestos y posteriormente la reacción de evolución de oxígeno, al invertir el barrido se registran unos picos que corresponden a la reducción de los productos formados durante el barrido directo. Ya que la esfalerita no muestra actividad electroquímica, los procesos registrados en la Figura 5 corresponden a la oxidación y reducción de los minerales sulfurosos que se encuentran como impurezas [16,61], y por ello la magnitud de los picos es mucho menor a la obtenida con calcopirita.

A potenciales mayores que 0.8 V las curvas se vuelven ruidosas conforme la relación aglomerante/sólidos se incrementa, esto es más notorio con el aglomerante A2 en comparación al A1. Además, en las relaciones 40/60 y 50/50 se observa un desplazamiento de los picos de oxidación y reducción que es consecuencia de la caída óhmica.

Figura 5. Voltamperogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) de un concentrado de zinc disperso en pasta de carbono en contacto con $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, obtenidos iniciando el barrido en dirección positiva para los aglomerantes a) A1 y b) A2.



Lo antes expuesto puede atribuirse al fenómeno de percolación debido a que una cada vez mayor cantidad de aglomerante envuelve a las partículas minerales evitando un contacto eléctrico efectivo en la pasta de carbono; además, conforme aumenta la cantidad de aglomerante disminuye la cantidad de muestra por lo que más carbono envuelve a las partículas minerales, descartando que la pobre percolación se deba a la muestra mineral. Además, las curvas voltamperométrica de concentrados de zinc reportada en la literatura usando CPEE conteniendo menores cantidades de grafito y mayores cantidades de concentrado de zinc (31 % de muestra, 47 % de grafito y 28 % de aceite de silicón A1; relación aglomerante/sólidos 28/78) no presentan caída óhmica [16].

4.4 DETECCIÓN DE CANTIDADES MENORES Y TRAZA DE MINERALES EN UNA MATRIZ POCO CONDUCTORA

La presencia de calcopirita en el concentrado de zinc puede verificarse por el pico de reducción del barrido inverso que se registra a potenciales cercanos a ~ 0.180 V y el cual es señalado con un asterisco en la Figura 5. Por otra parte, en la Figura 6a se muestra un pico de oxidación que se registra en ~ -0.4 V obtenido después de haber invertido la perturbación dos veces (último segmento de la perturbación) y que corresponde a la disolución del plomo metálico según la Ec[7], el cual es obtenido al reducir PbS (galena) en el barrido anterior [15,62]. Esto es verificado al comparar el pico de oxidación ~ -0.4 V (Figura 6a) con el registrado en el barrido inverso del voltamperograma de PbS cuando la perturbación es iniciada en dirección negativa (Figura 6b).

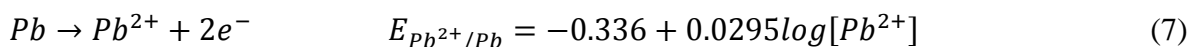
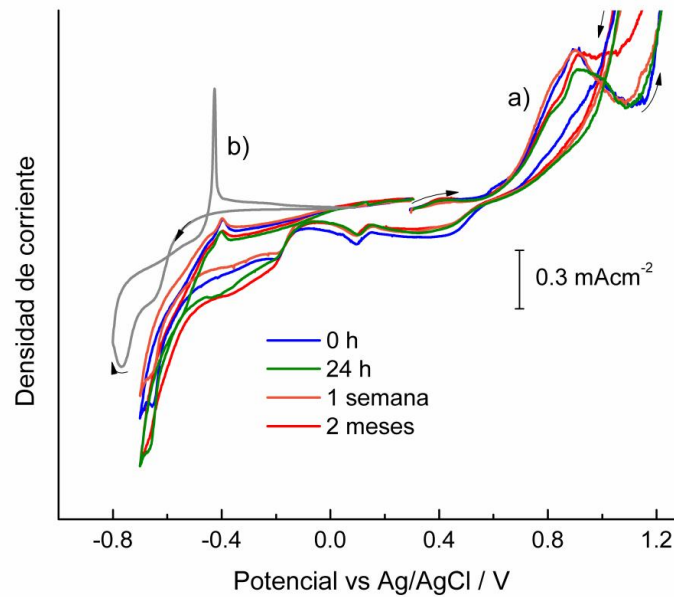
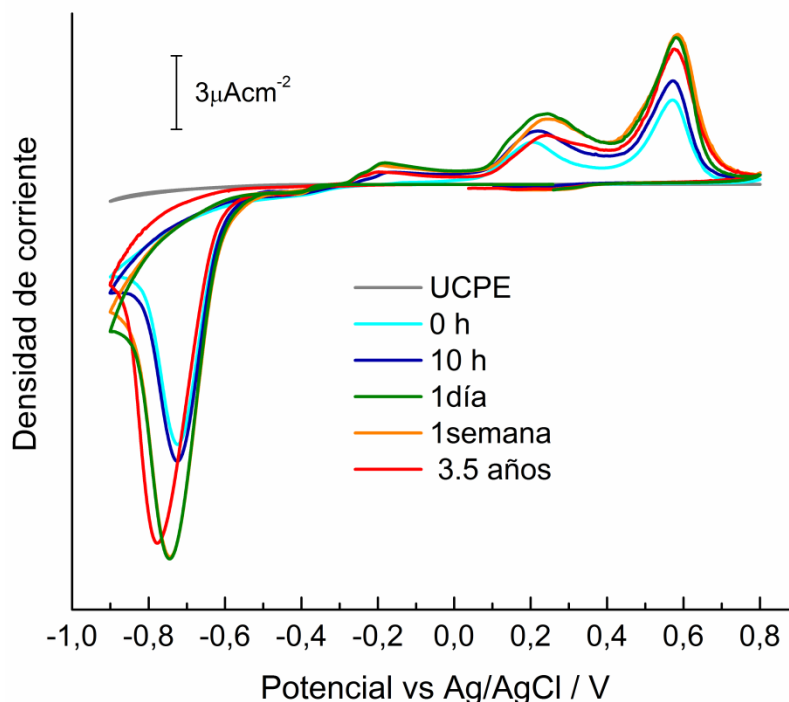


Figura 6. a) Voltamperogramas ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) de un concentrado de zinc en $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ obtenidos a diferentes tiempos después haber elaborado el CPEE e indicados en la figura (relación aglomerante $Al/sólidos$ 30/70), iniciando el barrido en dirección positiva. b) Voltamperograma ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) de PbS en $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ iniciando el barrido en dirección negativa.



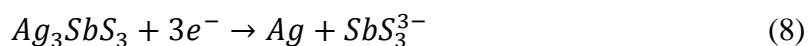
Lo antes expuesto muestra que el uso de CPEE permite identificar PbS en un concentrado de zinc, lo cual no fue posible usando difracción de rayos X, indicando así que el PbS se encuentra en cantidades menores al 1 % que es el límite de detección de esta última técnica. Por otra parte, en la Figura 6a se muestra que independientemente del tiempo transcurrido desde la elaboración del electrodo, el comportamiento voltamperométrico es reproducible aunque la magnitud de la corriente varía aunque no de manera significativa. Los resultados que hasta aquí se tienen indican que, no es necesario contar con grandes cantidades de muestra en el electrodo para lograr una caracterización adecuada, y al parecer la medida no se ve modificada significativamente desde el momento en que es elaborado el electrodo. Con el propósito de verificar estos resultados se caracterizó una muestra de la sulfosal pirargirita (Ag_3SbS_3), la cual es una de las principales menas de plata en la actualidad [18], y que fue evaluada a diferentes tiempos de elaborado el CPEE (Figura 7).

Figura 7. Voltamperogramas cíclicos de pirargirita dispersa en pasta de carbono (relación aglomerante *Al*/sólidos 37.5/62.5), obtenidos a diferentes tiempos de elaboración el electrodo. El barrido de potencial se inició en dirección negativa a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹. Electrolito soporte 0.025 M H₂SO₄.



4.5 EL EFECTO EN LA MEDIDA DE LA CANTIDAD DE MINERAL Y EL ENVEJECIMIENTO DEL ELECTRODO

En la Figura 7 se muestra el comportamiento de pirargirita cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa, a potenciales cercanos a -0.6 V se observa el de inicio de la reducción de pirargirita para formar plata metálica y un tioantimonito de plata [11] según se describe en la Ec. [8].

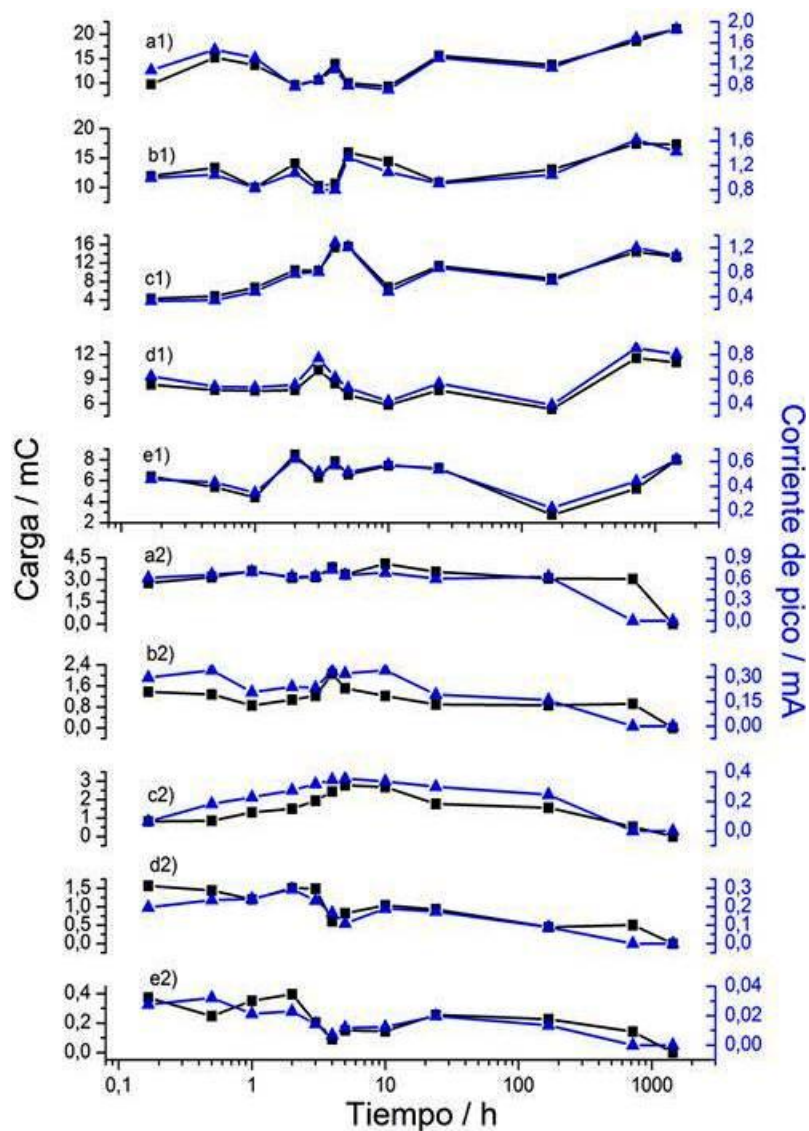


El proceso de reducción de pirargirita se registra como una señal en forma de pico y bien definida, contrariamente a las mediciones de pirargirita en 0.025 M H₂SO₄ realizadas usando un CPEE con una relación en peso grafito/pirargirita 50/50 y usando el aglomerante *Al* (cantidad no informada) que son reportadas en la referencia [33], donde se observa sólo un

incremento continuo de la corriente y no un pico definido. Esto se debe a que la pequeña cantidad de mineral usada en este estudio (13.98 % de pirargirita, 53.78 % de grafito y 32.24 % de aglomerante *AI*) evita que la respuesta sea alta y que haya un aumento continuo de la corriente, obteniéndose una menor transformación y por tanto un pico de reducción. Esto muestra que es más conveniente elaborar electrodos conteniendo una pequeña proporción mineral/grafito (ver Anexo D), las proporciones usadas aquí son 0.11 y 0.26.

Con el objetivo de estudiar cómo es afectada la respuesta electroquímica de diferentes minerales con el tiempo de envejecimiento de la pasta de carbono, se realizaron caracterizaciones de los electrodos a partir del momento de haber elaborado el CPEE. En el caso de la pirargirita las caracterizaciones realizadas inmediatamente después de haber elaborado el electrodo tienen comportamientos similares a las obtenidas después de 10 h, 1 día, 1 semana y 3.5 años (Figura 7). En el caso de la reducción de pirargirita (Ec. [8]) después 3 años y medio se observa que la pendiente de la curva de reducción que inicia en ~ -0.6 V disminuye ligeramente, y también el pico se encuentra ligeramente desplazado a potenciales más negativos. Esto implica que la velocidad de transferencia de carga y la energía para realizar el proceso de reducción disminuyen ligeramente al usar un electrodo después de un tiempo muy largo de haber sido elaborado, posiblemente debido al envejecimiento del aglomerante. Por otra parte, las medidas obtenidas después de 1 día y 1 semana son casi idénticas lo que confirma lo que Meléndez et al. han informado [11,13, 14, 18, 63] sobre dejar en reposo al electrodo antes de su utilización para completar la homogenización de la pasta. Para profundizar en este aspecto se realizó un estudio sistemático en el tiempo con la muestra de calcopirita y el concentrado de zinc (Figura 8).

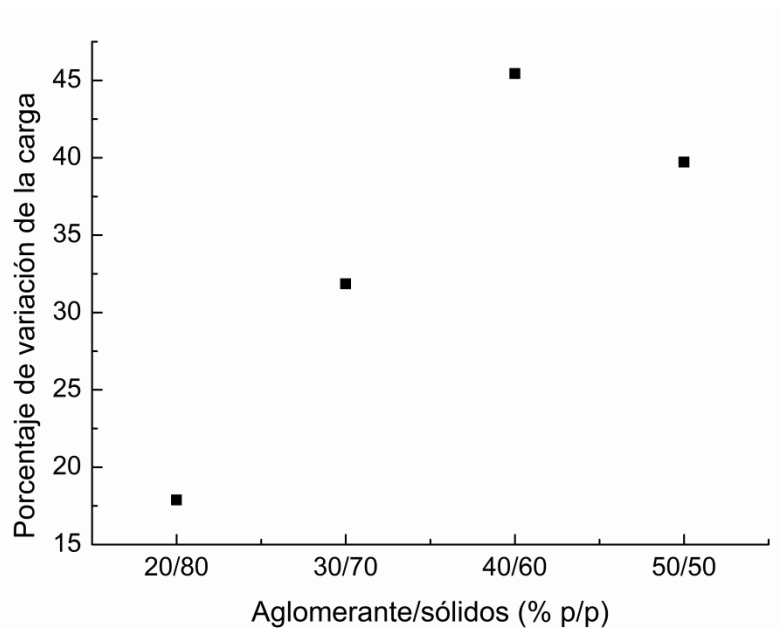
Figura 8. Variación de la carga de oxidación y la corriente pico anódica en función del tiempo desde que fue elaborado el electrodo para 1) calcopirita y 2) concentrado de zinc, en las relaciones aglomerante/sólidos a) 20/80, b) 30/70, c) 35/65, d) 40/60 y e) 50/50.



La Figura 8 muestra cómo varía en función del tiempo la carga de oxidación determinada durante el barrido directo, desde el potencial a circuito abierto hasta 1.2 V en el caso de la calcopirita y hasta 1.3 V para el concentrado de zinc, obtenida integrando el área bajo estas curvas y dividiéndola entre la velocidad de barrido (20 mVs^{-1}), y también se muestra como varía el máximo de la corriente del pico de oxidación. Estas medidas fueron realizadas con

las proporciones presentadas en la Tabla 2, para el aglomerante *Al*, y durante un tiempo de 2 meses. Las variaciones en la carga y la corriente son similares observándose que las medidas varían en función del envejecimiento del electrodo. En la Figura 9 se muestra que conforme aumenta la cantidad de aglomerante, el porcentaje de la desviación estándar en relación al promedio de la carga de oxidación, para todos los tiempos estudiados (Figura 8) aumenta linealmente hasta que la relación es 40/60, y posteriormente el porcentaje de desviación disminuye en la relación 50/50. Esto demuestra que la variación en las medidas se debe principalmente a la cantidad de aglomerante presente en el electrodo.

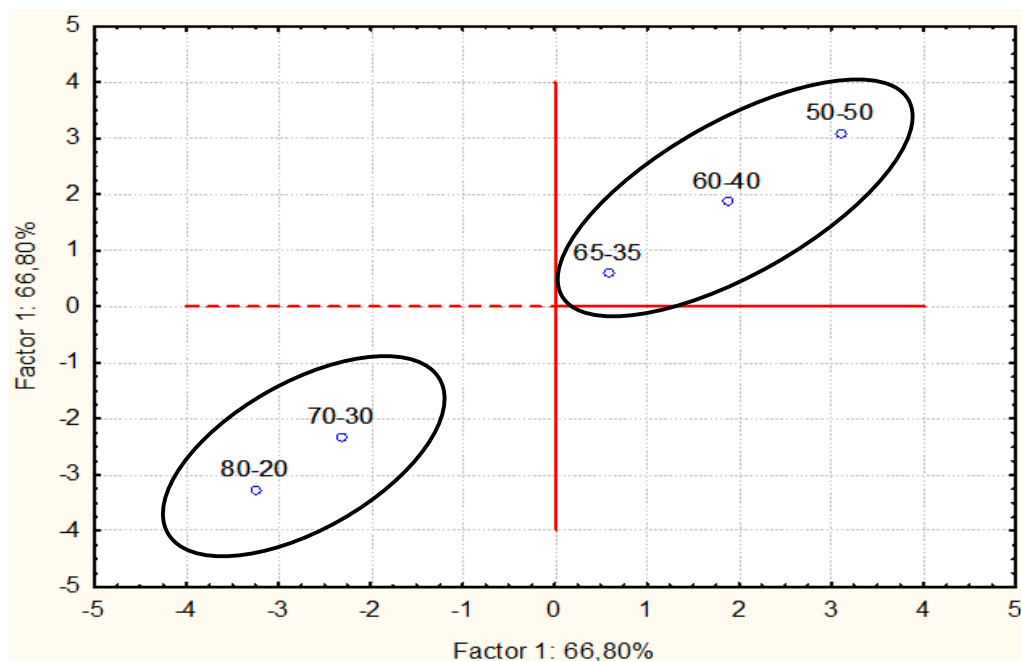
Figura 9. Porcentaje de variación de la carga de oxidación del concentrado de zinc, obtenido a partir del promedio y la desviación estándar, para distintas relaciones aglomerante *Al*/sólidos a diferentes tiempos de elaboración de los electrodos (figura 8).



Se realizó un análisis estadístico de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés) usando el software Statistics, con el objetivo de encontrar las similitudes y diferencias en el comportamiento electroquímico de las muestras de calcopirita y el concentrado de zinc, teniendo en cuenta 2 variables independientes (factores), 1) la relación aglomerante/sólidos y 2) el tiempo en que fue obtenida la medida después de la elaboración

del electrodo. En la Figura 10 se presentan los factores con mayor grado de variabilidad (mayor de 50%) para la muestra de calcopirita, encontrándose que hay dos grupos, el primero corresponde a las relaciones 20/80 y 30/70 mientras que el segundo lo forman las demás relaciones (35/65, 40/60 y 50/50). En general el primer grupo se caracteriza por tener las corrientes más altas debidas a la mayor cantidad de muestra mineral conductora, lo que se observa por el traslape de la curva de oxidación de calcopirita y la curva asociada a la evolución del medio (Figura 3a), mientras que en el segundo grupo se observa un pico bien definido debido a las menores corrientes de oxidación.

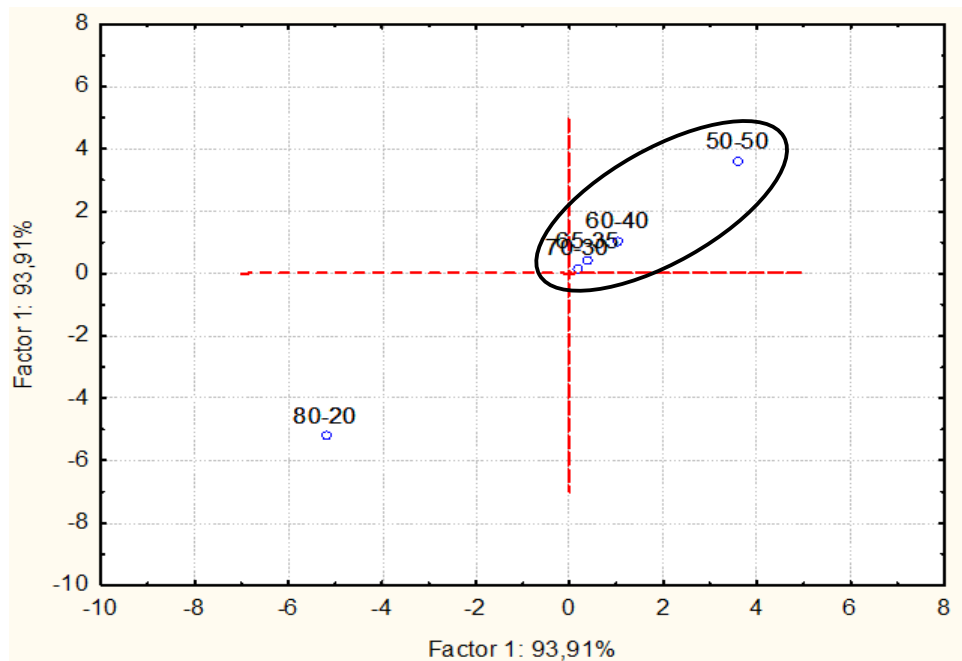
Figura 10. Análisis de componentes principales de la corriente de pico anódica para la muestra de calcopirita en distintas relaciones sólidos / aglomerante *A1*, a diferentes tiempos de elaboración de los electrodos (información figura 8).



De la misma manera, en la Figura 11 se observa que hay dos grupos similares uno que corresponde a las medidas realizadas con la relación 80/20 y el otro formado por las relaciones restantes. Esto confirma los resultados de la Figura 9, ya que las medidas

obtenidas con la relación 80/20 presentan la menor desviación estándar en el tiempo debido a la menor cantidad de aglomerante.

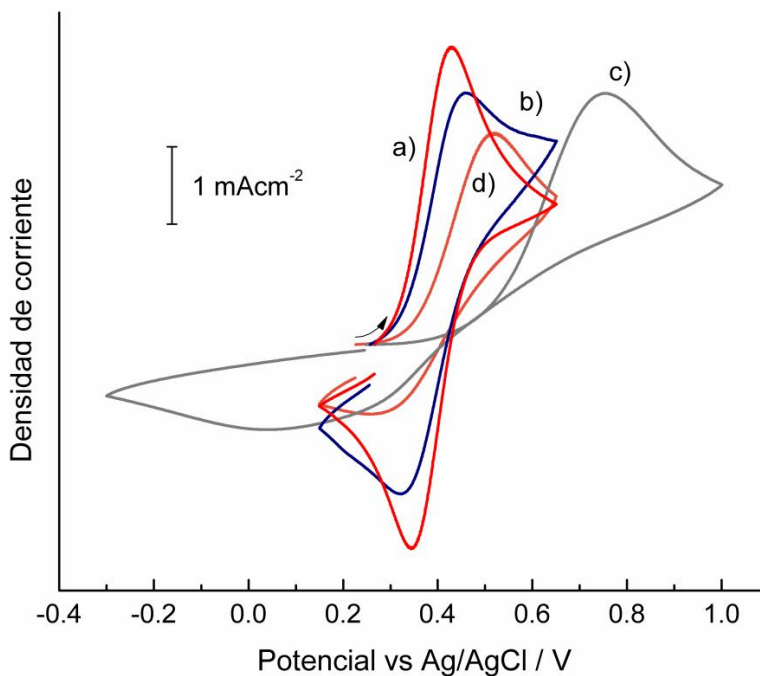
Figura 11. Análisis de componentes principales de la corriente de pico anódica para el concentrado de zinc en distintas relaciones sólidos/ aglomerante *AI*, a diferentes tiempos de elaboración de los electrodos (información figura 8).



4.6 UNA METODOLOGÍA PARA EVALUAR EL TIPO DE AGLOMERANTE

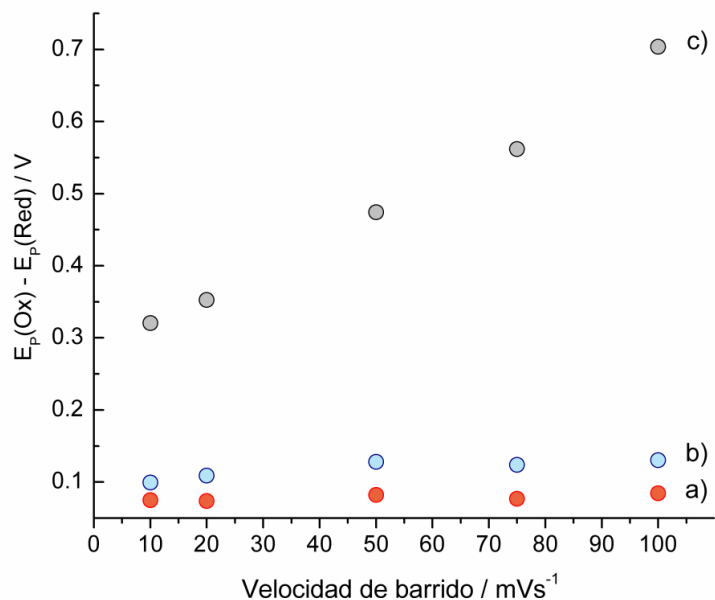
Con el objetivo de investigar el efecto del aglomerante para así poder plantear una estrategia que permita seleccionar un aceite adecuado para su uso, se evaluó la respuesta voltamperométrica de electrodos de pasta de carbono elaborados con los tres aceites, sin la presencia de la muestra mineral. Los UCPE elaborados con los aglomerantes *A1*, *A2* y *A3* fueron caracterizados en una solución 1 mM de ferrocianuro de potasio. En la Figura 12 se muestran los voltamperogramas representativos del proceso de oxidación/reducción del Fe(II)/Fe(III), el comportamiento de este par redox es aproximadamente reversible o nernstiano [64] para el aglomerantes *A1*, ya que la separación de los potenciales de pico

Figura 12. Voltamperogramas cíclicos de 1 mM de ferrocianuro de potasio obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} sobre UCPE (relación aglomerante/sólidos 30/70) elaborados con los aceites a) *A1*, b) *A2*, c) *A3* y d) un UCPE de tres años y medio de haber sido elaborado con el aceite *A1*(relación 37.5/62.5). Electrolito soporte 0.1 M H_2SO_4 .



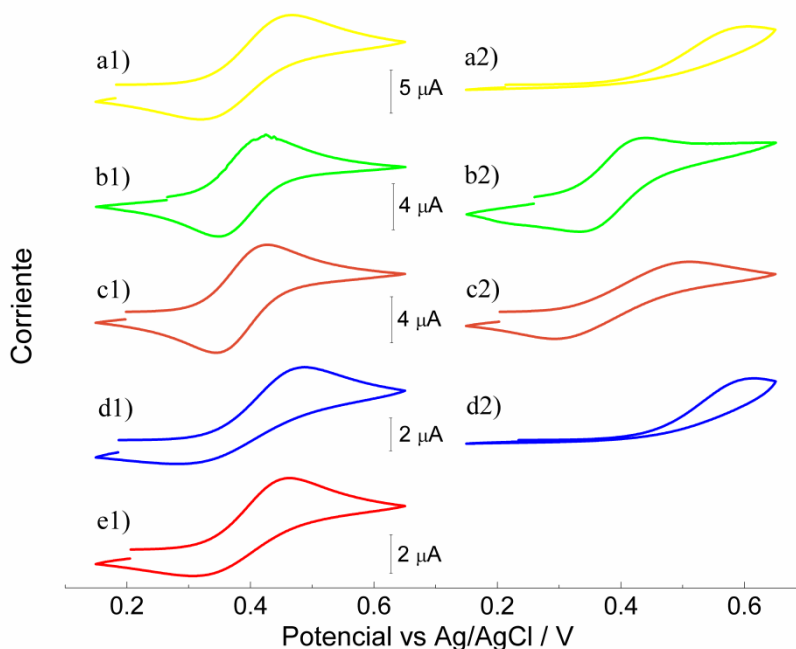
anódico y catódico es cercano a 0.059 V, el cual corresponde a un proceso de transferencia de carga que involucra 1 electrón. La separación de picos se incrementa en el siguiente orden $A1$ (0.084 V) < $A2$ (0.099 V) < $A3$ (0.704V), en el caso del UCPE elaborado con $A1$ después de tres años y medio la separación de picos es 0.264 V. De acuerdo a la literatura [45] la conductividad de los UCPE tienen relación directa con la separación de picos antes mencionadas, así a mayor separación de picos más resistivo es el electrodo. Esto se encuentra relacionado con los resultados obtenidos con los diferentes aceites, el aglomerante que produjo las mejores medidas fue el $A1$, seguido del $A2$, mientras que el $A3$ no es un buen aglomerante dada la gran resistividad que presenta el electrodo. De esto se concluye que la caída óhmica que exhiben las respuestas se debe principalmente al tipo de aglomerante y también influye la cantidad de este en el electrodo. La separación de los potenciales de pico se determinó en función de la velocidad de barrido y los resultados se muestran en la Figura 13, como se observa a mayor velocidad de barrido la separación de

Figura 13. Separación de potenciales pico en función de la velocidad de barrido para UCPE elaborados con los aglomerantes a) $A1$, b) $A2$ y c) $A3$, con la relación aglomerante/sólido 30/70, obtenidos a partir de los voltamperogramas 1 mM de ferrocianuro en 0.1 M H_2SO_4 .



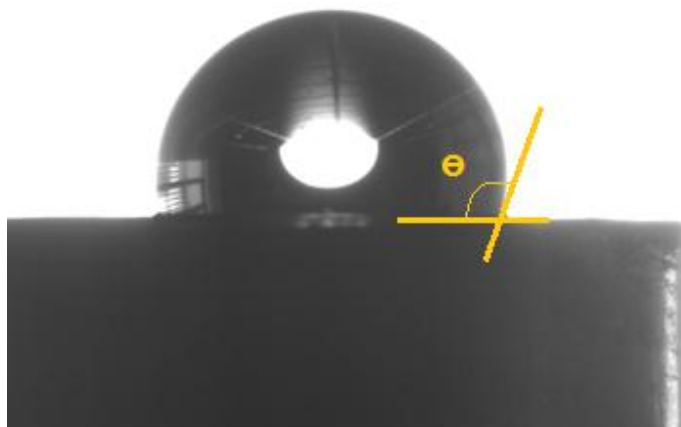
los picos aumenta, afortunadamente las velocidades de la perturbación bajas son las más adecuadas para caracterizar sólidos [11,14,15]. En la Figura 14 se muestran los voltamperogramas característicos de ferrocianuro de potasio realizados sobre UCPE en las diferentes relaciones aglomerante/sólidos con el aceite *A1* y *A2*. De acuerdo a lo anteriormente discutido las proporciones 30/70 y 35/65 para el aglomerante *A1* presentan sistemas aproximadamente reversibles con la menor separación de picos ~ 0.08 V, por lo que son las proporciones que presentan la menor resistividad. En el caso de la proporción 50/50 para el aglomerante *A2* la consistencia líquida de la pasta evitó realizar cualquier medida.

Figura 14. i) Voltamperogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) de 1 mM de ferrocianuro de potasio en UCPE elaborados con los aglomerantes 1) *A1* y 2) *A2* y en las relaciones aglomerante/sólidos a) 20/80, b) 30/70, c) 35/65, d) 40/60 y e) 50/50. Electrolito soporte 0.1 M H_2SO_4 .



Se ha reportado que el contacto eléctrico entre la pasta de carbono y el potenciostato puede establecerse con un alambre de platino o cobre [52]. Ciertamente, el cobre metálico puede catalizar la descomposición de aceites minerales a altas temperaturas [65], también puede suponerse que la interacción de la muestra mineral con el aceite puede descomponerlo, ocasionando en este último caso las variaciones en la magnitud de las medidas mostradas en la Figura 8. Con el objetivo de investigar si la interacción de un alambre de cobre o la muestra mineral puede descomponer al aglomerante se puso en contacto un alambre de cobre, o una muestra mineral pulverizada (calcopirita o concentrado de zinc), en agitación en cada uno de los aceites utilizados. Después de 1 semana de estar agitándose estos sistemas a 600 rpm con una barra de agitación se obtuvieron los espectros de infrarrojo (Anexo C); sin embargo, no se observaron cambios estructurales en ninguno de los aceites. Finalmente, se midió el ángulo de contacto (Figura 15) para las distintas relaciones aglomerante *AI*/sólidos, encontrando que a pesar del cambio en la cantidad de aglomerante el ángulo de contacto fue aproximadamente constante obteniendo para las 5 relaciones un valor de $108^\circ \pm 1.75^\circ$. Esta medida indica que el grado de mojabilidad es bajo, debido a que el aglomerante y el grafito que son hidrófobos, lo que lleva como consecuencia que las reacciones involucradas en los procesos de reducción u oxidación estén confinadas en la superficie del electrodo y no en todo su volumen [66].

Figura 15. Fotografía representativa del ángulo de contacto que se forma entre un UCPE y una gota de agua.



5. CONCLUSIONES

La evaluación de la reactividad de sulfuros y sulfosales usando electrodos de pasta de carbono electroactivos, tomando en cuenta las variables involucradas en la elaboración y uso del electrodo, es útil para caracterizar el comportamiento electroquímico de minerales particulados, tal y como se encuentran en las distintas etapas del procesamiento de minerales y su importancia consiste en, que pueden ser usados para caracterizar los productos que se obtienen en las distintas etapas del beneficio de minerales y la extracción hidrometalúrgica, como por ejemplo la concentración por flotación de espuma, y la lixiviación. Además se tiene la posibilidad de evaluar los problemas ambientales asociados con el drenaje ácido de roca.

La percolación es el principal fenómeno que afecta la respuesta electroquímica de los electrodos de pasta de carbono electroactivos y esta tiene una relación directa con la resistividad de la muestra y el tipo de aglomerante. Los aglomerantes son estables químicamente al estar en contacto con un alambre de cobre (contacto eléctrico al potencióstato) o las muestras minerales estudiadas.

La relación aglomerante/sólidos 30/70 es la más adecuada para la caracterización electroquímica debido a que presenta la menor resistividad de la pasta y es de fácil manipulación; en este último aspecto, las relaciones 20/80 y 50/50 dificultaron su manipulación al ser en el primer caso seca y en el segundo pastosa. Además, la muestra a caracterizar debe encontrarse diluida en la pasta o en una pequeña cantidad para obtener medidas voltamperométricas con forma de picos y bien definidos. La menor variabilidad en la magnitud de la corriente y la carga involucrada en el proceso electroquímico a lo largo del tiempo muestra que la relación 30/70 es la mejor para la realización de medidas electroquímicas de minerales sulfurosos y sulfosales.

Finalmente, se propuso una metodología electroquímica para seleccionar un aglomerante que sea adecuado para elaborar un CPEE, mediante la evaluación indirecta de la resistividad del aglomerante midiendo la reversibilidad electroquímica del par Fe(III)/Fe(II). Por otra parte, es necesario tomar en cuenta la resistividad de la muestra pues para aquellas pobremente conductoras el umbral de percolación es menor.

6. RECOMENDACIONES

Estudiar el efecto que tiene el tamaño de partícula tanto del mineral como del grafito en el comportamiento electroquímico.

Investigar si al cambiar el tipo de carbono (grafito, grafeno, carbón vítreo, entre otros) la respuesta electroquímica se ve modificada.

Evaluar si un medio básico en lugar de uno ácido interactúa de manera diferente con la pasta de carbono.

Comparar el comportamiento de minerales sulfurosos particulados en electrodos de pasta con otros tipos de electrodos.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Potencial minero colombiano [online]. Bogotá.: Ministerio de Minas y Energía. Boletín "Desde la Colombia minera". Julio de 2010. Disponible en World Wide Web: <http://www.minminas.gov.co/minminas/downloads/UserFiles/File/Minas_%20Anllela/Bol-etines/Espanol_b12_web.html>.
- [2] D. Vaughan. Sulfide mineralogy and geochemistry: Introduction and overview. En: Reviews in Mineralogy and Geochimistry. 2006, vol. 61, p. 1-6.
- [3] K. Rosso y D. Vaughan. Reactivity of sulfide mineral surfaces. En: Reviews in Mineralogy and Geochimistry. 2006, vol. 61, p. 557 - 608.
- [4] E. Ahlberg y J. Ásbjörnsson. Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of galena. En: Hydrometallurgy. 1993, vol. 34, p. 171-185.
- [5] Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología "Francisco José de Caldas" Colciencias. Plan estratégico: programa nacional de investigaciones en energía y minería. Bases para una política de promoción de la innovación y el desarrollo tecnológico en Colombia 2005–2015 [online]. Bogotá, 2005. Disponible en World Wide Web:<<http://www.corpoica.org.co/sitioweb/Documento/JatrophaContrataciones/PLANE-ESTRATEGICO-COLCIENCIAS-COLOMBIA.pdf>>
- [6] A.N. Gallego-Hernández y M. Akasaka, Ag-rich. Tetrahedrite in the el zancudo deposit, Colombia: occurrence, chemical compositions and genetic temperatures. En: Resource Geology. 2007, vol. 57, p. 386.
- [7] A.N. Gallego-Hernández y M. Akasaka, Ag-rich. Tetrahedrite in the el zancudo deposit, Colombia: occurrence, chemical compositions and genetic temperatures. En: Resource Geology. 2010, vol. 60, p. 218.

- [8] R. Mathur, J. Ruiz, P. Herb y L. Hahn, K.-P. Burgath, Re–Os isotopes applied to the epithermal gold deposits near Bucaramanga, northeastern Colombia. En: Journal of South American Earth Sciences. 2003, vol. 15, p. 815.
- [9] H. Bustos-Rodriguez, D. Oyola Lozano, Y.A. Rojas-Martínez, G.A. Pérez-Alcázar y A.G. Balogh. Invisible gold in Colombian auriferous soils. En: Hyperfine Interactions. 2005, vol. 166, p. 605.
- [10] C. Gasparini. The mineralogy of silver and its significance in metal extraction. En: CIM Bulletin. 1984, vol. 77, p. 99.
- [11] A.M. Meléndez, R. Arroyo e I. González. On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects. En: The Journal of Physical Chemistry. 2010, vol. 11, p. 2879–2886.
- [12] G. Deschênes, J. Rajala, A.R. Pratt, H. Guo, M. Fulton y S. Mortazavi. Advances in the cyanidation of silver. En: Minerals and Metallurgical Processing. 2011, vol. 28, p. 37.
- [13] A.M. Meléndez, I. González y R. Arroyo, Electrochemical aspects of silver sulfosalts dissolution in acid thiourea solution. En: ECS Transactions. 2011, vol. 36, p. 491.
- [14] A.K. Darban, M. Aazami, A.M. Meléndez, M. Abdollahy e I. González. Electrochemical study of orpiment (As_2S_3) dissolution in a NaOH solution. En: Hydrometallurgy. 2011, vol. 105, p. 296–303.
- [15] G. Urbano, A.M. Meléndez, V.E. Reyes, M.A. Veloz, e I. González. Galvanic interactions between galena–sphalerite and their reactivity. En: International Journal of Mineral Processing. 2007, vol. 82, p. 148–155.
- [16] A.M. Meléndez, A. Hernández-Gómez, C. Lara e I. González. Electrochemical determination of minor elements in zinc flotation concentrates. En: ECS Transactions. 2010, vol. 28, p. 259.

- [17] R. Cruz, I. González y M. Monroy. Electrochemical characterization of pyrrhotite reactivity under simulated weathering conditions. En: Applied Geochemistry. Enero 2005. vol 20, p. 109-121.
- [18] A.M. Meléndez. Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales Ag_3AsS_3 (proustita) y Ag_3SbS_3 (pirargirita) en soluciones de cianuro: extracción de plata. Tesis doctorado. México, D.F. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 2011.
- [19] G.A. Hope, G.K. Parker y R.Woods. Gold enhanced observation of surface products in chalcopyrite dissolution. En: ECS Transactions. 2006, vol. 2, no.3, p.177-188.
- [20] I. Lázaro, M.J. Nicol, A rotating ring–disk study of the initial stages of the anodic dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. Ed: Journal of Applied Electrochemistry. 2006, vol. 36, p. 425–431.
- [21] G. Parker. Spectroelectrochemical of chalcopyrite leaching. Tesis de doctorado. Queensland, Australia. Universidad de Griffith, 2005.
- [22] D.G. Horta, D. Bevilaqua, H.A. Acciari, O. Garcia Júnior y A.V. Benedetti. Optimization of the use of carbon paste electrodes (CPE) for electrochemical study of the chalcopyrite. En: Química Nova. 2009, Vol. 32, p. 1734-1738.
- [23] M. Eghbalnia y D.G. Dixon. Electrochemical study of leached chalcopyrite using solid paraffin-based carbon paste electrodes. En: Hydrometallurgy. 2011, vol. 110, p. 1-12.
- [24] D. Nava e I. González. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid. En: Electrochimica Acta. 2006, vol. 51, p. 5295–5303.
- [25] A. Ghahremaninezhad, D.G. Dixon y E. Asselin. Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS_2) dissolution in sulfuric acid solution. En: Electrochimica Acta. 2013, vol. 87, p. 97–112.

- [26] A. Parker, C. Klauber, A. Kougianos, H.R. Watling y W. van Bronswijk. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. En: Hydrometallurgy. 2003, vol. 71, p. 265–276.
- [27] C. Klauber. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. En: International Journal of Mineral Processing. 2008, vol. 86, p. 1–17.
- [28] I. Lázaro e I. González. Electrochemical study of orpiment (As_2S_3) and realgar (As_2S_2) in acidic medium. En: Journal of The Electrochemical Society. 1997, Vol. 144, p. 4129-4132.
- [29] A. Besednjak. Conceptos generales. En: Materiales compuestos. Procesos de fabricación de embarcaciones. 1ed. Barcelona: Ediciones UPC, 2005. p. 15.
- [30] I. Švancara, K. Vytras, K. Kalcher, A. Walcarius y J. wang. Carbon paste electrodes in facts, number, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. En: Electroanalysis. 2009, vol. 21, p. 7.
- [31] M.T. Ramírez. Diferentes electrodos composite con matriz de grafito. Estudio comparativo de su funcionamiento y de sus potencialidades. Tesis de doctorado. México, D.F. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 1996
- [32] I. Lázaro e I. Gonzáles. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite. En: Hydrometallurgy. 1995, vol. 38, p.278.
- [33] R.M. Luna-Sánchez e I. González. Electrochemical behavior of the oxidation and reduction processes for pyrargyrite (Ag_3SbS_3) in acidic media. En: ECS Transactions. 2006, vol. 2, p. 155 -162.
- [34] R.N. Adams. Electrochemistry at solid electrodes. Nueva York: Marcel Dekker, 1969. p. 26–27, 30, 55, 100, 125–130, 280–283,330–367.

- [35] K. Kalcher, I. Švancara, R. Metelka, K. Vytras y A. Walcarius. Heterogeneous electrochemical carbon sensors. En: The Encyclopedia of Sensors. 2007, vol. 4, p. 283–429.
- [36] T. Kuwana y W.G. French. Carbon paste electrodes containing some electroactive compounds En: Analytical Chemistry. 1964, vol. 36, p. 241-242.
- [37] R.T. Morrison y R.N. Boyd. Química orgánica. 5 ed. Pearson-Addison Wesley, 1998. p.469.
- [38] F. Cardarelli. Materials Handbook. En: Springer-Verlag. 2000, p. 719.
- [39] I. Švancara y K. Schachl. Testing of unmodified carbon paste electrodes. En: Chemické Listy. 1999, vol. 93, p. 490–499.
- [40] I. Švancara, K. Vytras y M.R. Smyth. Application of carbon paste electrodes in highly methanolic solutions. En: Electrochimica Acta. 1992, vol. 37, p. 1355–1361.
- [41] R.N. Adams. Carbon paste electrodes. A review. En: Review of Polarography (Japan). 1963, vol. 11, p. 71 -78.
- [42] K. Kalcher, J.-M. Kauffmann, J. Wang, I. Švancara, y K. Vytras. Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: A review with particular emphasis on the period 1990–1993. En: Electroanalysis. 1995, vol. 7, p. 5-22.
- [43] M. Rice, Z. Galus y R.N. Adams. Graphite paste electrodes: Effects of paste composition and surface states on electron-transfer rates. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. 1983, vol. 143, p. 89–102.
- [44] I. Švancara, K. Vytras, J. Zima y J. Barek. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. En: Analytica Chimica Acta. 2001, Vol. 31, p. 311–345.
- [45] T. Mikysek, I. Švancara, K. Kalcher, M. Bartos, K. Vytras y J. Ludvik. New approaches to the characterization of carbon paste electrodes using the ohmic resistance

effect and qualitative carbon paste indexes. En: *Analytica Chimica Acta*. 2009, vol. 81, p. 6327–6333.

[46] C. Olson y R.N. Adams. Carbon paste electrodes: Application to anodic voltammetry. En: *Analytica Chimica Acta*. 1960, vol. 22, p. 582–589.

[47] C. Olson y R.N. Adams. Carbon paste electrodes: Application to cathodic reductions and anodic stripping voltammetry. En: *Analytica Chimica Acta*. 1963, vol. 29, p. 358–363.

[48] C. Olson. Investigation concerning the development and use of carbon paste electrode for voltammetric measurements. Tesis de doctorado. Lawrence, KS. Universidad de Kansas, 1962.

[49] K. Kalcher. Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis. En: *Electroanalysis*. 1990, vol. 2, p. 419–433.

[50] I. Švancara y K. Vytřas. Preparation and properties of carbon paste electrodes. En: *Chemické Listy*. 1994, vol. 88, p. 138.

[51] M. Hvízdalova. A study on applicability of carbon paste electrodes in voltammetry. Tesis de maestría. Pardubice, República Checa. Universidad de Pardubice, 1994.

[52] I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius y K. Vytřas. Electrochemical investigation with carbon paste electrodes and sensors. En: *Electroanalysis with carbon paste electrodes*. 1ed. Florida: CRC press, 2012. p. 160.

[53] D.K. Arkhipenko, A.A. Godovikov, S.N. Nenasheva, B.G. Orekhov, V.S. Pavlyuchenko y M.G. Serbulenko. En: *Soviet Journal of Quantum Electronics*. 1972, vol. 1, p. 613.

[54] F.A. Flórez y J.A. Gauta. Estudio electroquímico de los productos de la oxidación de minerales sulfurosos de hierro en diferentes medios ácidos. Tesis de pregrado. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander–UIS, 2014.

- [55] T. Biegler, M.D. Horne. The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite. En: Journal of The Electrochemical Society. 1985, vol. 132, p. 1363-1369.
- [56] R.I. Holliday y W.R. Richmond. An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution. En: Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1990, vol. 288, p. 83-98.
- [57] Y.L. Mikhlin, Y.V. Tomashevich, I.P. Asanov, A.V. Okotrub, V.A. Varnek y D.V. Vyalikh. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite (CuFeS₂) reacted in acidic solutions. En: Applied Surface Science. 2004, vol. 225, p 395–409.
- [58] D.F. Pridmore y R.T Shuey. The electrical resistivity of galena, pyrite, and chalcopyrite. En: American Mineralogist. 1976, vol. 61, p. 248-259.
- [59] R.T Shuey. Semiconducting ore minerals. En: Journal of Cheochemical Exploration. 1976, vol.5, p. 167.
- [60] F.K. Crundwell. The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semi-conducting sulphide minerals. En: Hydrometallurgy. 1988, vol. 21, p. 155–190.
- [61] E. Ahlberg y J. Ásbjörnsson. Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite. En: Hydrometallurgy. 1994, vol. 36, p. 19-37.
- [62] M. Pourbaix. Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions. Pergamon Press, Oxford, 1977.
- [63] A.M. Meléndez, E. Lima e I. González. Influence of cation Na/Ca/Ag ratio on ion exchange rate in zeolite a-modified carbon paste electrodes. En: The Journal of Physical Chemistry. 2008, Vol. 112, p. 17206–17213.

[64] A.J. Bard. L.R. Faulkner. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2^a ed. E.U.A: Eiley, 2001.

[65] J.M. Bobbitt., J.F. Colaruotolo y S.-J. Huang. Preparative graphite-paste electrode. En: Journal of the Electrochemical Society. 1973, vol. 120, p. 773–773.

[66] A. Vaughan y S. Swingler. Silicone oil degradation analysis [online].University of Southampton Diciembre 31 de 2010. Disponible en World Wide Web: <<http://www.ecs.soton.ac.uk/research/projects/527>>

BIBLIOGRAFÍA

ADAMS, R.N. Carbon paste electrodes. A review. En: Review of Polarography (Japan). 1963, vol. 11, p. 71 -78.

AHLBERG, E. and ÁSBJÖRNSSON, J. Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of galena. En: Hydrometallurgy. 1993, vol. 34, p. 171-185.

AHLBERG, E. and ÁSBJÖRNSSON, J. Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite. En: Hydrometallurgy. 1994, vol. 36, p. 19-37.

HOPE, G.A.; PARKER, G.K. and WOODS, R. Gold enhanced observation of surface products in chalcopyrite dissolution. En: ECS Transactions. 2006, vol. 2, no.3, p.177-188.

HORTA , D.G.; BEVILAQUA, D.; ACCIARI, H.A.; GARCIA JÚNIOR, O. and BENEDETTI, A.V. Optimization of the use of carbon paste electrodes (CPE) for electrochemical study of the chalcopyrite. En: Química Nova. 2009, Vol. 32, p. 1734-1738.

KUWANA, T. and FRENCH, W.G. Carbon paste electrodes containing some electroactive compounds En: Analytical Chemistry. 1964, vol. 36, p. 241-242.

LÁZARO, I. and GONZÁLES, I. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite. En: Hydrometallurgy. 1995, vol. 38, p.278.

LUNA-SÁNCHEZ, R.M. and GONZÁLEZ, I. Electrochemical behavior of the oxidation and reduction processes for pyrargyrite (Ag_3SbS_3) in acidic media. En: ECS Transactions. 2006, vol. 2, p. 155 -162.

MELÉNDEZ, A.M. Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales Ag_3AsS_3 (proustita) y Ag_3SbS_3 (pirargirita) en soluciones de cianuro: extracción de plata. Tesis doctorado. México, D.F. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 2011.

MELÉNDEZ, A.M.; ARROYO, R. and GONZÁLEZ, I. On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects. En: The Journal of Physical Chemistry. 2010, vol. 11, p. 2879–2886.

MELÉNDEZ, A.M.; GONZÁLEZ, I. and ARROYO, R. Electrochemical aspects of silver sulfosalts dissolution in acid thiourea solution. En: ECS Transactions. 2011, vol. 36, p. 491.

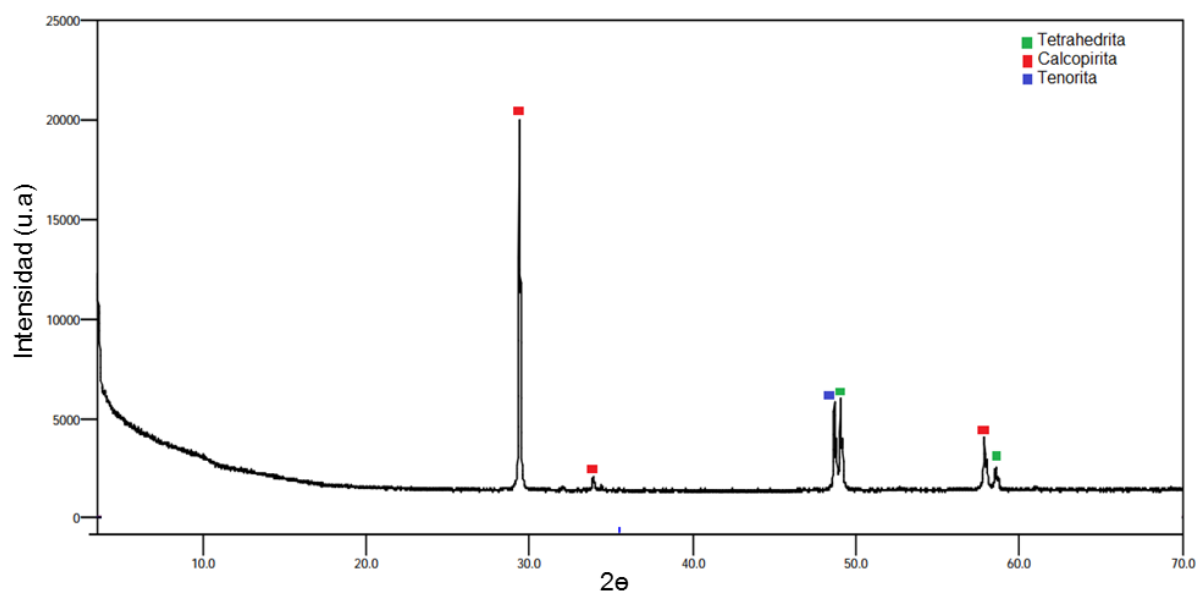
MELÉNDEZ, A.M.; HERNÁNDEZ-GÓMEZ, A.; LARA, C. and GONZÁLEZ, I. Electrochemical determination of minor elements in zinc flotation concentrates. En: ECS Transactions. 2010, vol. 28, p. 259.

NAVA, D. and GONZÁLEZ, I. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid. En: Electrochimica Acta. 2006, vol. 51, p. 5295–5303.

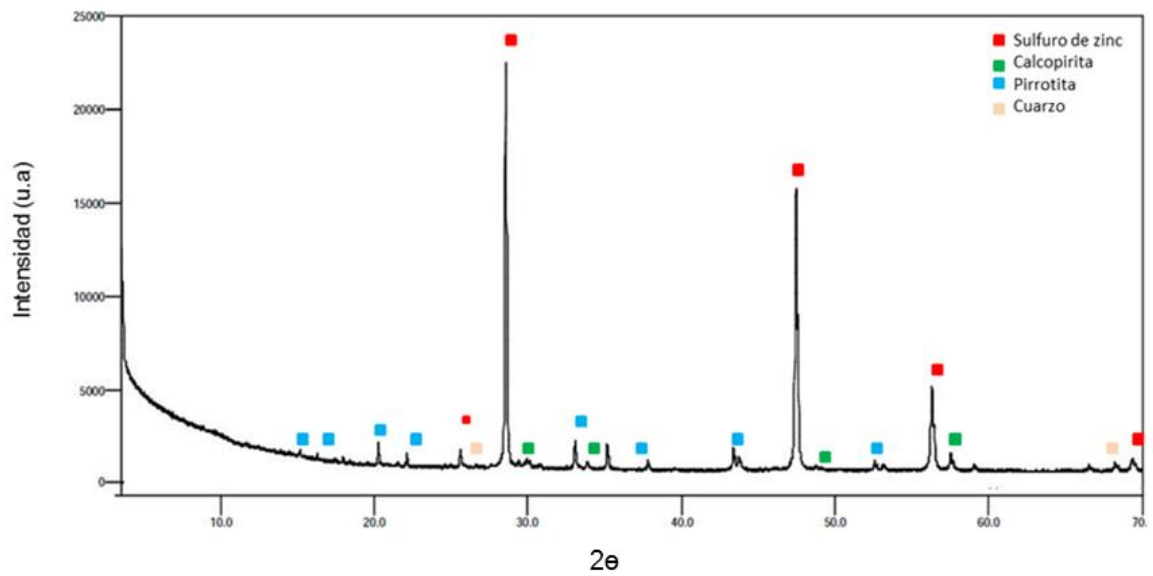
PARKER, A.; KLAUBER, C.; KOUGIANOS, A.; WATLING, H.R. and VAN BRONSWIJK, W. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. En: Hydrometallurgy. 2003, vol. 71, p. 265–276.

ANEXOS

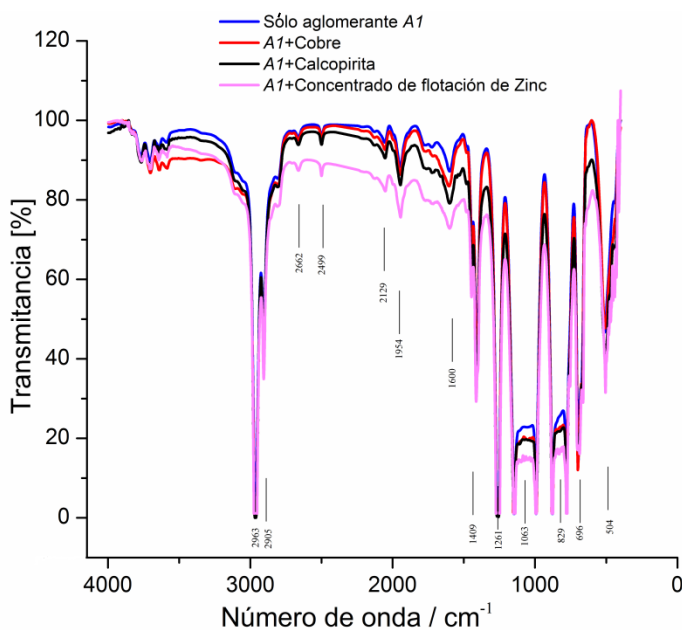
Anexo A. Difractograma de la muestra de calcopirita.



Anexo B. Difractograma del concentrado de flotación de zinc.

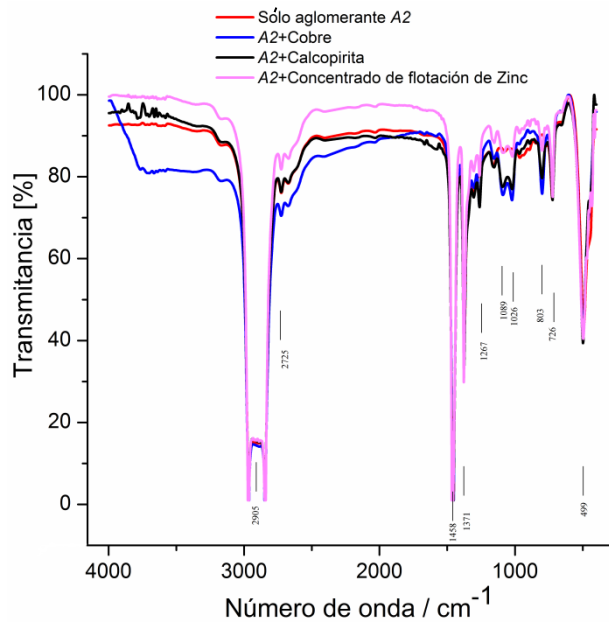


Anexo C. Espectros de infrarrojo de los aglomerantes a) A1, b) A2 y c) A3, antes y después de interactuar con cobre, calcopirita y un concentrado de flotación de zinc por 1 semana.



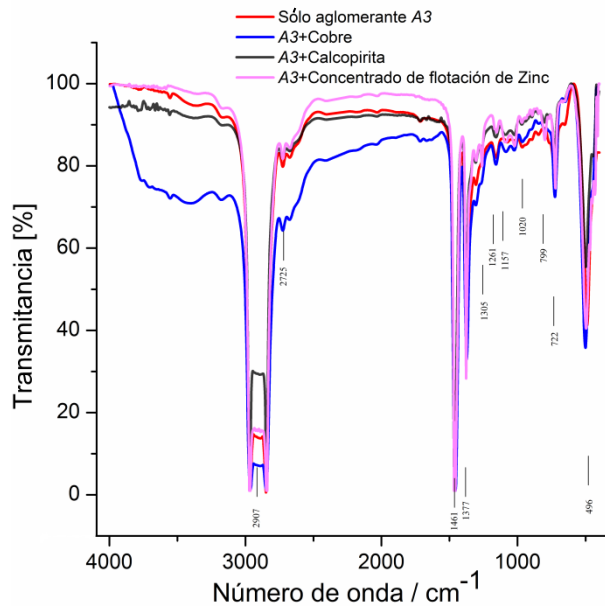
No Onda	Identificación	Señal
2963	-CH3 tensión	2850-3000
2905	-CH3 tensión	2850-3001
2129	Arómaticos	
1954		
1600	-Si-ph	1600-1430
1409	Flexión CH3	1379
1261	-Si-CH3	1410-1265
1063	-Si-O-Si-	1100-1000
829	=C-H del ph	860-780 Ar

a)



No Onda	Identificación	Señal
2905,5	-CH3 tension	2850-3000
1458	-CH2 Ciclos	1460
1371	Fexión CH3	1379
1026	Alqueno	1000-650

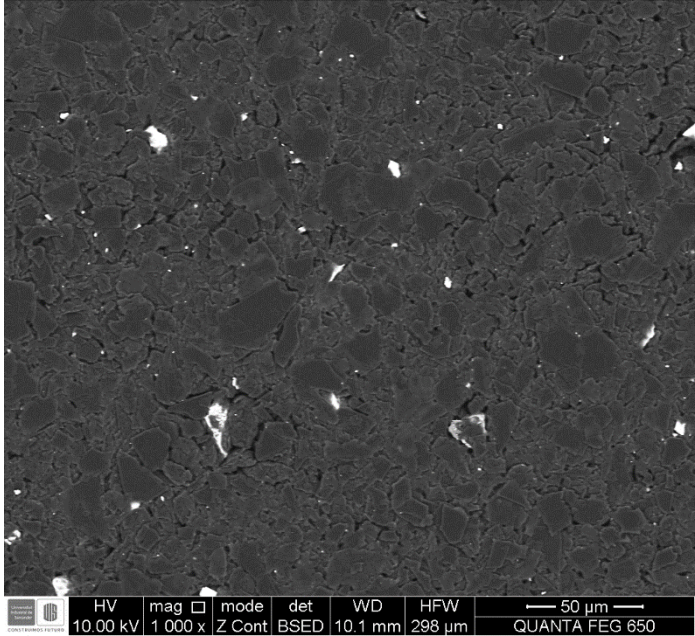
b)



No Onda	Identificación	Señal
2907	-CH3 tension	2850-3000
1461	-CH2 Ciclos	1460
1377	Fexión CH3	1379
1020	Alqueno	1000-650

c)

Anexo D. Micrografías de la superficie de un CPEE con una muestra de calcopirita con dos relaciones aglomerante/ sólidos a) relación 20/80 y b) relación 35/65.



a)

