

EL EFECTO DEL TIPO DE GRAFITO EN LA CARACTERIZACIÓN DE GALENA  
(PbS) CON ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO PARA SU USO EN ESTUDIOS  
DE FLOTACIÓN Y LIXIVIACIÓN

LUIS EDUARDO SANJUANELO DE LA CRUZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2015

EL EFECTO DEL TIPO DE GRAFITO EN LA CARACTERIZACIÓN DE GALENA  
(PbS) CON ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO PARA SU USO EN ESTUDIOS  
DE FLOTACIÓN Y LIXIVIACIÓN

LUIS EDUARDO SANJUANELO DE LA CRUZ

Trabajo de grado para obtener el título de:

Ingeniero Metalúrgico

Director

Ángel Manuel Meléndez Reyes

Químico, Dr. en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2015

## Agradecimientos

A los grupos de investigación GIMBA, CIMBIOS y al Centro de Materiales y Nanociencias CMN por el uso de sus laboratorios y equipos y su acompañamiento.

Agradecimiento especial al proyecto VIE 1619 Capital Semilla y al Laboratorio de Electroquímica del CMN.

## Dedicatoria

“A esas personas que siempre me han apoyado y encaminado hacia un mejor futuro, a Dios, mi familia y al profesor Ángel Meléndez. Gracias”

## CONTENIDO

	pag.
<b>RESUMEN</b> .....	9
<b>ABSTRACT</b> .....	10
<b>ANTECEDENTES</b> .....	11
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	14
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
<b>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	15
2.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	15
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA.....	15
2.3 REACTIVOS Y SOLUCIONES.....	15
2.4 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS.....	16
2.5 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.....	17
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	19
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE GALENA.....	19
3.2 MORFOLOGÍA DE LOS POLVOS DE GRAFITO.....	20
3.3 SEMICONDUCTIVIDAD DE LA MUESTRA.....	21
3.4 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE GALENA EN MEDIO ÁCIDO... ..	22
3.5 VELOCIDAD DE PERTURBACIÓN Y LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA ... ..	24
3.6 EL EFECTO DE LA PROPORCIÓN GRAFITO/GALENA EN EL ELECTRODO.. ..	25
3.7 EL EFECTO DEL TIPO DE GRAFITO.....	27
3.8 EFECTO DE LA RELACIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA.....	29
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	31
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	32
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	33
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	36

## LISTAS DE FIGURAS

pag.

Figura 1. Comportamiento de una medida de OCP para un semiconductor tipo n antes, durante y después de la iluminación. ....	13
Figura 2. Diagrama de flujo de procedimiento experimental. ....	18
Figura 3. Perfil de difracción de rayos X de la muestra mineral estudiada (parte superior) comparado con los patrones de difracción de la base de datos PDF-2 del ICDD (parte inferior). ....	19
Figura 4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras de grafito a,b) G1, c) G2 y d) G3. Magnificaciones: a,c,d) 1000x y b) 5000x.....	20
Figura 5. Comportamiento del OCP de galena en contacto con una solución 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en la oscuridad (apagado) y bajo iluminación (encendido) con un LED rojo a una intensidad de 0.7 A. ....	22
Figura 6. Voltamperogramas cíclicos de galena dispersa en pasta de carbono en contacto con una solución 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , obtenidos con una proporción 80-20 % p/p grafito G1/mineral a una velocidad de barrido de 5 mV.s <sup>-1</sup> iniciando la perturbación en dirección a) positiva y b) negativa. Las mediciones se presentan por duplicado. ....	23
Figura 7. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para galena dispersa en pasta de carbono (proporción 50/50 % p/p) elaborada con el grafito G1. La perturbación inicia dirección negativa a diferentes velocidades de barrido indicadas en la figura. ....	25
Figura 8. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para galena dispersa en pasta de carbono usando diferentes velocidades de barrido y proporciones grafito G1/galena señaladas en la figura. ....	26
Figura 9. Corriente del máximo del pico de oxidación de Pb contra la cantidad de PbS en los electrodos de pasta de carbono elaborados con las proporciones grafito G1/galena 60/40, 80/20 y 90/10. Resultados obtenidos para las velocidades de barrido a) 20 mVs <sup>-1</sup> y b) 50 mVs <sup>-1</sup> . ....	27
Figura 10. Voltamperogramas cíclicos ( $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ ) de galena dispersa en pasta de carbono en contacto con una solución 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> obtenidos a partir de electrodos preparados usando diferentes tipos de grafito y en diferentes proporciones grafito/galena señalados en la figura. ....	28
Figura 11. Voltamperogramas cíclicos de galena dispersa en pasta de carbono en contacto con una solución 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> obtenidos para diferentes fracciones de tamaño de partícula de galena: a) 63-45 $\mu\text{m}$ , b) 45-38 $\mu\text{m}$ y c) <38 $\mu\text{m}$ . Los electrodos fueron elaborados con el grafito G2 en una relación G2/galena 70/30. ....	29

## Listas de tablas

pag.

Tabla 1. Etiquetas y descripción de los grafitos usados en la preparación de los electrodos. .....	15
Tabla 2. Distribución de electrodos de pasta de carbono preparados para las mediciones electroquímicas. ....	16
Tabla 3. Proporción y cantidades del grafito, aglomerante y mineral (galena) usados en la preparacion de las pastas de carbono. ....	21

## RESUMEN

**TÍTULO:** El efecto del tipo de grafito en la caracterización de galena (PbS) con electrodos de pasta de carbono para su uso en estudios de flotación y lixiviación\*

**AUTOR:** Luis Eduardo Sanjuanelo De la Cruz\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Voltamperometría de micropartículas, electrodos de pasta de carbono, semiconductores particulados, grafito.

**DESCRIPCIÓN:** Se realiza un estudio electroquímico para determinar el tipo de semiconductividad de un mineral de galena PbS, así como para determinar la influencia que tiene el tipo grafito y el tamaño de las partículas de galena al estudiar la reactividad de galena en un medio acuoso de ácido sulfúrico usando electrodos de pasta de carbono y voltamperometría cíclica. Para ello se evalúa la velocidad a la que se llevan a cabo las mediciones (velocidad de barrido de potencial), la proporción grafito/mineral en la pasta, el efecto de usar tres distintos tipos de grafito de alta pureza y la relación entre el tamaño de partícula del grafito y el mineral. La muestra de galena de tamaño micrométrico se caracteriza por difracción de rayos X cualitativa y cuantitativamente por el método de refinación Rietveld, y la morfología y tamaño del grafito se estudia por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y análisis químico por espectroscopia de electrones retrodispersados. La semiconductividad es determinada por medidas de potencial de circuito abierto con iluminación monocromática. Los resultados muestran que todos los tipos de grafitos estudiados son útiles para la caracterización electroquímica de la muestra de galena, aunque sus propiedades físicas influyen en la elaboración y uso de los electrodos. La velocidad de perturbación y la cantidad de la muestra de galena dispersada en la pasta de carbono influyen en el tipo de respuesta electroquímica.

---

\* \* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Profesor Ángel M. Meléndez. Codirector: Isaías Rentería

## ABSTRACT

**TITLE:** The effect of the graphite in the characterization of galena (PbS) with carbon paste electrodes for use in flotation and leaching studies \*

**AUTHOR:** Luis Eduardo Sanjuanelo De la Cruz \*\*

**KEYWORDS:** Voltammetry of microparticles, carbon paste electrodes, semiconducting microparticles, graphite.

**DESCRIPTION:** A photochemical measurement was performed in order to determine the semiconductivity of microsized lead sulfide (galena) particles with a composite electrode (carbon paste electrode, CPE), which was elaborate with graphite powder, galena particles and silicon oil. The influence of graphite type and particle size on study of galena reactivity in aqueous sulphuric acid solution using CPE and cyclic voltammetry was evaluated. Graphite/mineral ratio in CPE and scan rate in voltammetry was studied on the reactivity of galena. In addition, comparison of three different types of high purity graphite and graphite/mineral particle size relation were evaluated. Micrometric galena samples were quantitatively characterized by XRD using Rietveld refining method, and graphite morphology and size were examined by field emission scanning electron microscopy and chemical analysis by EDS. Open circuit potential with monochromatic illumination was used to determine the semiconductivity of galena. The results show that all types of graphite studied are useful for electrochemical characterization of the sample of galena, although their physical properties influence the preparation and use of electrodes. The rate of perturbation in voltammetry and galena amount of dispersed in the carbon paste influence the electrochemical response.

---

\* Bachelor thesis

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: Profesor Ángel Meléndez. Coadviser: Isafas Rentería

## ANTECEDENTES

La extracción de metales base (por ejemplo, Cu, Pb y Zn) y metales preciosos (Au, Ag y Pt) a partir de minerales sulfurosos abarca gran parte de la metalurgia extractiva no ferrosa, la cual produce los metales que son esenciales para el funcionamiento de la sociedad actual. A pesar de los problemas ambientales asociados con la extracción de plomo a partir de galena (PbS) por la vía pirometalúrgica, hasta el momento no hay una alternativa viable para extraer al plomo por la vía hidrometalúrgica [1]. Así, uno de los retos que actualmente tiene la industria es lograr una estrategia de disolución de galena por la vía hidrometalúrgica (lixiviación), la cual debe ser económicamente viable. Por esta razón es de suma importancia estudiar la reactividad de galena y en general la de los minerales sulfurosos metálicos, para así desarrollar procesos hidrometalúrgicos más eficientes y menos contaminantes. Debido a que la mayoría de los procesos de lixiviación son de naturaleza electroquímica [2], la mejor manera de estudiar estos procesos es con el uso de técnicas electroquímicas [3].

Diversos tipos de electrodos han sido desarrollados para estudiar la reactividad de sólidos, entre lo que pueden mencionarse los electrodos masivos, compactos, de grafito impregnado de parafina (PIGE) y los electrodos de pasta de carbono [4]. Los electrodos masivos sólo pueden elaborarse con minerales conductores de la electricidad lo que restringe su uso, esto puede superarse usando electrodos compactos pero al igual que los electrodos masivos su elaboración es compleja, además la penetración de electrolito en la superficie del electrodo puede dificultar su uso. El PIGE es de fácil uso ya que una vez preparado sólo es necesario inmovilizar la muestra en su superficie por abrasión, pero su uso está restringido a muestras de alta pureza o mezclas binarias, ya que si se trata de una muestra compleja, por ejemplo, un concentrado de flotación por espuma los resultados no son reproducibles.

Teniendo en cuenta que el tamaño de los minerales beneficiados es del orden de las micras, los electrodos de pasta de carbono (CPE, por sus siglas en inglés) son muy adecuados para caracterizar este tipo de muestras [3,5]. Los CPE son elaborados con grafito de alta pureza, un aglomerante no conductor (por ejemplo, un aceite mineral o una parafina líquida) y las

partículas de la muestra mineral a estudiar; con estos componentes se forma una pasta que luego es empacada en un recipiente cilíndrico para obtener el electrodo [6]. El grafito y el aglomerante dotan a la superficie del electrodo de una naturaleza hidrofóbica, lo cual evita la penetración del electrolito en el electrodo, por lo que las reacciones electroquímicas tienen lugar únicamente en la interfase electrodo/solución [5]. Cada nuevo experimento se obtiene renovando la superficie del electrodo empujando la pasta por la parte posterior del electrodo, y retirando una porción muy pequeña de pasta de la superficie del electrodo. Si la muestra es dispersada de manera homogénea en la pasta la reproducibilidad experimental es muy buena, con la ventaja de realizar un gran número de mediciones de manera sencilla [7].

Se ha mostrado que el comportamiento electroquímico de galena en el CPE es el mismo que en un electrodo de galena pura (electrodo masivo), lo que implica una posibilidad única para la optimización de procesos de lixiviación en concentrados de flotación de galena [5], o para estudiar los procesos de concentración por flotación [8]. A pesar de la gran cantidad de estudios publicados en la literatura sobre la reactividad de galena y otros minerales sulfurosos usando CPE, hasta donde se sabe no existen trabajos que muestren cuál es el efecto del tipo de polvo de grafito usado para la preparación de la pasta de carbono en el comportamiento electroquímico de estos minerales. Sin embargo, hay un estudio reciente donde se estudia el efecto del tipo de aglomerante en el comportamiento electroquímico de minerales sulfurosos [7].

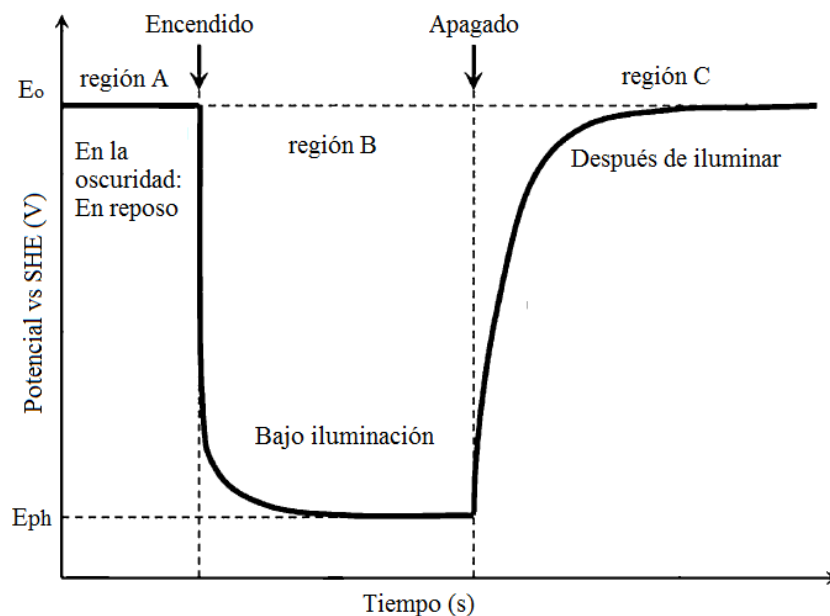
En las mediciones electroquímicas es común usar una celda convencional de tres electrodos y un potencióstato, el cual es el instrumento que genera el potencial deseado (perturbación eléctrica) en el electrodo de trabajo, en donde tiene lugar la reacción de interés, mientras que el contraelectrodo permite cerrar el circuito eléctrico y el electrodo de referencia asigna el potencial contra el cual la reacción que ocurre en el electrodo de trabajo puede ser comparada.

La voltamperometría es una de las principales técnicas electroquímicas usadas para estudiar la reactividad de minerales [1-7], y consiste en perturbar la interfase electrodo/solución con

una rampa de potencial que se incrementa o disminuye linealmente. Hay diversos tipos de voltamperometría según la forma de la perturbación, la más común en la caracterización de minerales sulfurosos es la voltamperometría cíclica, la cual consiste en variar de manera cíclica las rampas de potencial lineales y medir la corriente resultante. Debido a que los minerales sulfurosos son semiconductores, las técnicas fotoelectroquímicas son atractivas para determinar el tipo de semiconductividad del mineral; a pesar que estas técnicas sólo requieren de una fuente de luz adicional aun no son de uso común en el estudio de minerales sulfurosos [9].

Una manera sencilla de identificar el tipo de semiconductividad es midiendo el potencial de circuito abierto (OCP) en la oscuridad (región A de la Fig. 1), posteriormente se ilumina la superficie del electrodo hasta alcanzar un valor de potencial aproximadamente constante (región B), y se finaliza la medición apagando la luz (región C). Si el potencial se desplaza abruptamente hacia valores negativos o menos positivos al iluminar el electrodo, el semiconductor es tipo n, en caso contrario la semiconductividad del sólido es tipo p [10].

Figura 1. Comportamiento de una medida de OCP para un semiconductor tipo n antes, durante y después de la iluminación.



Dependiendo de las impurezas que contenga la galena su semiconductividad puede cambiar, si las impurezas mayoritarias son de elementos trivalentes (donadores de carga) como Mn(III), As(III), Bi(III) o In(III), la semiconductividad es tipo n, mientras que si las impurezas son monovalentes (receptores de carga) Ag(I), Cu(I) o Tl(I), el semiconductor es tipo p [10]. Esto es de gran importancia sobre todo para aquellos procesos controlados por la química superficial como en los procesos de flotación, en los que se ha encontrado que estos cambios en la semiconductividad pueden disminuir la eficiencia del proceso por la desorción de iones adsorbidos específicamente a la superficie del mineral [11-12].

## **1. OBJETIVOS**

### *1.1 OBJETIVO GENERAL*

Estudiar el efecto que tiene el grafito en la preparación y uso de electrodos de pasta de carbono en la caracterización de galena.

### *1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS*

- Determinar el tipo de semiconductividad de la muestra de galena estudiada.
- Determinar la relación polvo de grafito/galena para obtener mediciones electroquímicas adecuadas.
- Identificar la influencia que tiene en las mediciones electroquímicas el empleo de varios tipos de grafito en la preparación de la pasta.
- Encontrar el efecto de la relación del tamaño de partícula grafito/galena en las mediciones electroquímicas de los electrodos.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Un espécimen policristalino de galena proveniente de Naica, Chihuahua, México fue molido en un mortero de ágata y posteriormente fue pasado a través de tamices Tyler de malla 230 (63  $\mu\text{m}$ ), 325 (45 $\mu\text{m}$ ) y 400 (38  $\mu\text{m}$ ). Se tomaron tres fracciones de tamaños de partícula (d): a) (45<d<63)  $\mu\text{m}$ , b) (38<d<45)  $\mu\text{m}$  y c) < 38  $\mu\text{m}$ . Estas muestras se almacenaron en bolsas con cierre hermético resellable para evitar contaminación externa.

### 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

La muestra se caracterizó por difracción de rayos X de polvos en un equipo Bruker D8 Advance a un paso de muestreo de 0,01526° 2. $\theta$  El análisis cuantitativo se realizó por el método Rietveld, se agregó un estándar interno de óxido de aluminio,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en una cantidad del 20 %.

### 2.3 REACTIVOS Y SOLUCIONES

Todas las soluciones fueron elaboradas con ácido sulfúrico grado analítico (95-97 % de pureza) y agua desionizada (resistividad 18,2 m $\Omega$ ) obtenida con un sistema de purificación de agua Milli-Q.

Tabla 1. Etiquetas y descripción de los grafitos usados en la preparación de los electrodos.

Características	Grafito		
	G1	G2	G3
Tamaño de partícula nominal / $\mu\text{m}$	2-15 <sup>a</sup>	< 45 -malla 325	< 152 -malla 100
Pureza / %	99,9995	> 99,99	99,99
Densidad / g cm <sup>-3</sup>	1,900	1,900	1,900
<sup>a</sup> Determinado con un espectrómetro de medida de tamaño aerodinámico de partículas APS.			

## 2.4 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

Los electrodos de pasta de carbono se prepararon mezclando grafito y cada muestra de galena en un mortero de ágata en distintas proporciones en peso grafito/mineral (50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10) y usando 3 tipos de polvo de grafito de alta pureza denominados G1, G2 y G3 (Tabla 1). A cada mezcla grafito/galena se agregó aceite de silicón ( $0.963 \text{ g.cm}^{-3}$ ) y se mezcló nuevamente en un mortero de ágata hasta obtener una pasta homogénea. Cada pasta se introdujo en una jeringa para insulina y el área del electrodo fue  $4,524 \text{ mm}^2$ . De esta manera se prepararan 18 electrodos de pasta de carbono con galena, además de 3 electrodos sin galena con cada uno de los distintos tipos de grafito según las proporciones indicadas en la Tabla 2. Antes de cada medida la superficie de cada electrodo fue renovada empujando la pasta dentro de la jeringa y eliminando el exceso frotando la punta sobre una hoja de papel.

Tabla 2. Electrodos de pasta de carbono preparados para las mediciones electroquímicas.

Tipo de grafito	Tamaño de partícula de galena	Proporción Grafito/Galena % p/p
Grafito 1 (G1)	(45-63) $\mu\text{m}$	100 % grafito
		50/50
		60/40
		70/30
		80/20
		90/10
	(38-45) $\mu\text{m}$	70/30
<38 $\mu\text{m}$	70/30	
Grafito 2 (G2)	(45-63) $\mu\text{m}$	100 % grafito
		50/50
		70/30
		90/10
	(38-45) $\mu\text{m}$	70/30
	<38 $\mu\text{m}$	70/30

<b>Tipo de grafito</b>	<b>Tamaño de partícula de galena</b>	<b>Proporción</b>
<b>Grafito 3 (G3)</b>	(45-63) $\mu\text{m}$	100 % grafito
		50/50
		70/30
		90/10
	(38-45) $\mu\text{m}$	70/30
	<38 $\mu\text{m}$	70/30

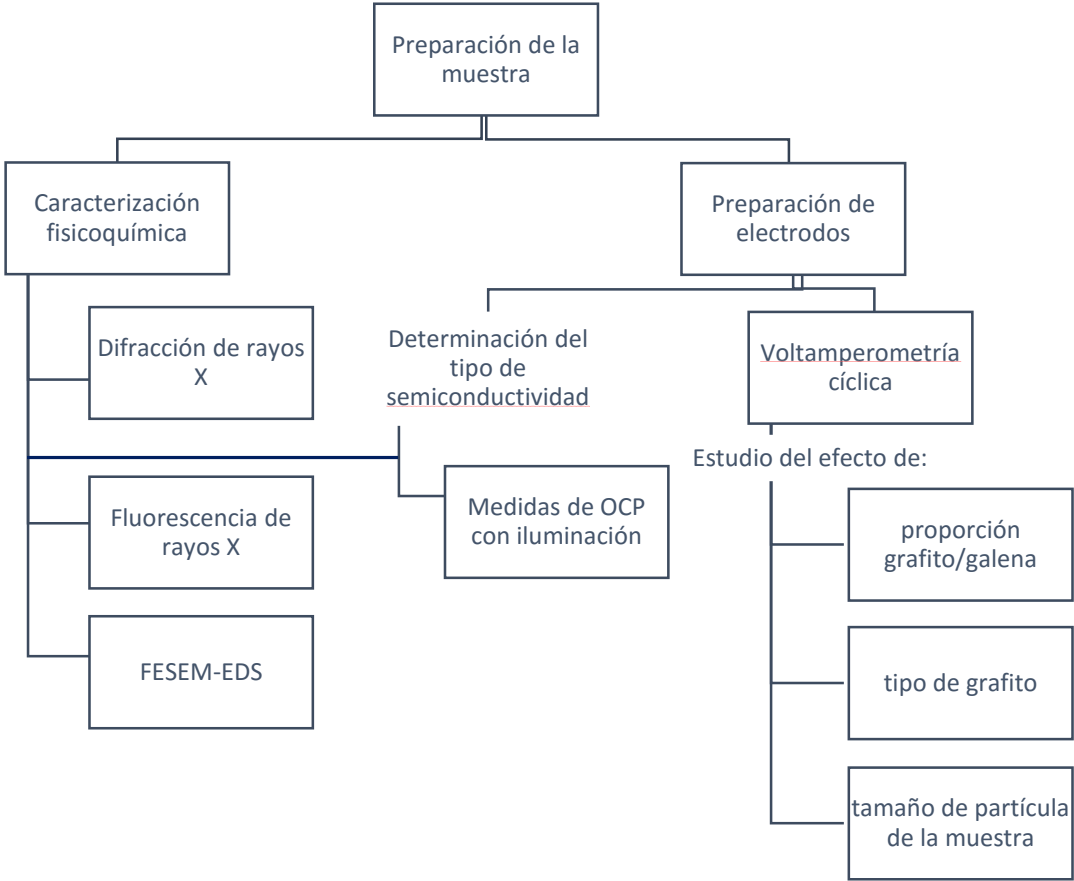
El contacto entre el electrodo y el equipo se hizo a través de un alambre de cobre soldado con soldadura de plata a un alambre de platino, sólo el extremo de platino estuvo en contacto con la pasta.

## 2.5 *MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS*

Todas las medidas fueron realizadas en una celda de tres electrodos conteniendo 80 mL de una solución 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Antes de la toma de las medidas se eliminó el oxígeno disuelto mediante el burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos, y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno sobre la solución durante las medidas. Una barra de grafito de ultra alta pureza fue usada como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl, 3M KCl en un capilar de Luggin fue usado como referencia. Las medidas electroquímicas fueron realizadas en un equipo AUTOLAB PGSTAT302N y el software Nova 1.10.4. Los voltamperogramas fueron obtenidos a partir del potencial de circuito abierto (OCP) a distintas velocidades de barrido. Las medidas de OCP fueron obtenidas en una cámara oscura y la iluminación del electrodo se realizó por la parte inferior de la celda con un LED rojo (625 nm) a una intensidad de 0.7 A.

A continuación se muestra esquematizado el desarrollo experimental en un diagrama de flujo (Figura 2).

Figura 2. Diagrama de flujo de procedimiento experimental.

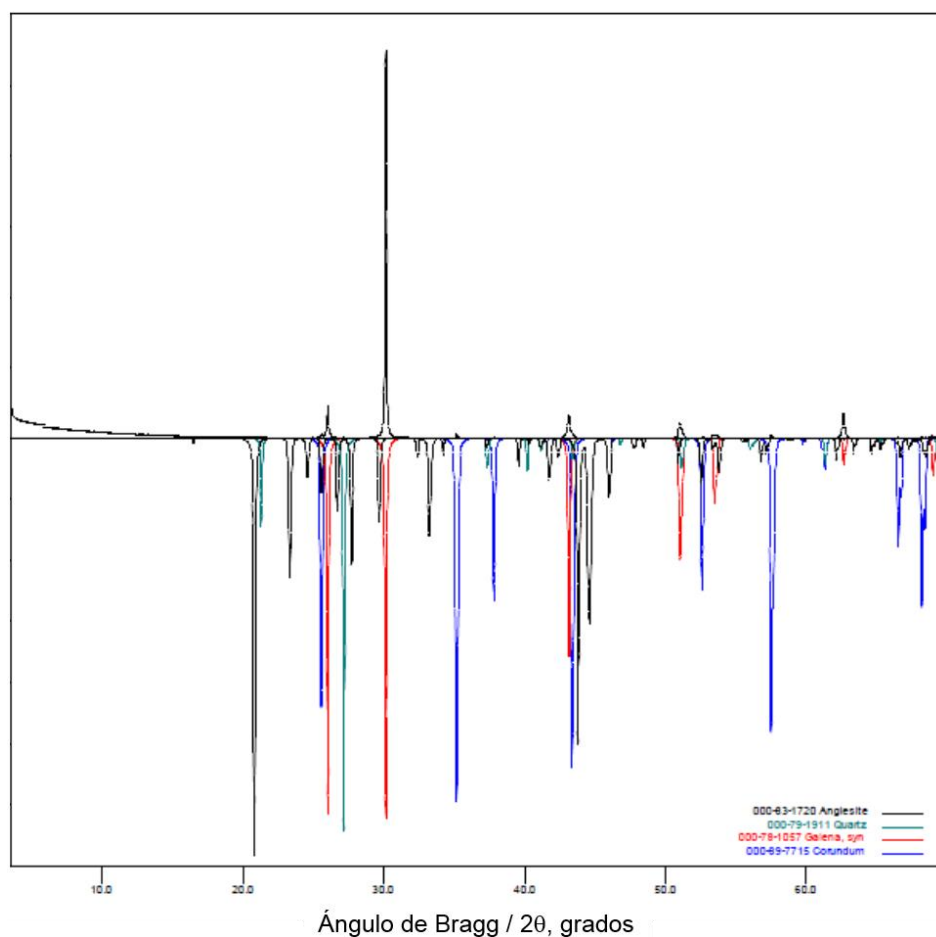


### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE GALENA

En la Figura 3 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra de galena. Los picos de difracción se compararon con los patrones de la base de datos PDF-2 del Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD) y coinciden con los patrones de galena (000-78-1057), anglesita (000-83-1720) y cuarzo (000-79-1911). Un análisis cuantitativo mineralógico incluyendo la componente amorfa muestra que el espécimen mineral es predominantemente galena policristalina: 90.9 % galena, 1.3 % cuarzo y 7.8 % amorfos. Debido a la baja proporción de anglesita no fue posible cuantificarla.

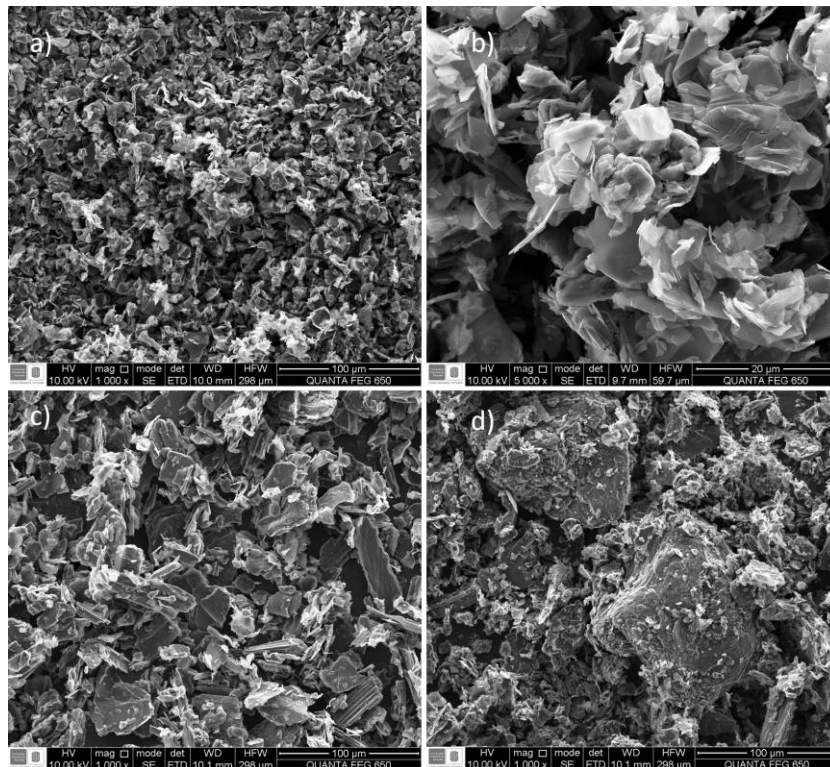
Figura 3. Perfil de difracción de rayos X de la muestra de PbS (parte superior) comparado con los patrones de difracción de la base de datos PDF-2 del ICDD (parte inferior).



### 3.2 MORFOLOGÍA DE LOS POLVOS DE GRAFITO

En la Figura 4 se muestran las imágenes de FESEM de tres diferentes muestras de grafito (Tabla 1). En general las partículas están formadas por hojas de múltiples capas, que en el caso del grafito G1 (Figura 4<sup>a</sup>) tienen tamaños de partícula homogéneos cercanos a 10  $\mu\text{m}$  y su forma es irregular; a mayor aumento se observan las hojas de las que están compuestas las partículas (Figura 4b). Las partículas del grafito G2 (Figura 4c) son principalmente alargadas con amplitudes variables menores a 50  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, la muestra G3 tiene tamaños de partícula heterogéneos (Figura 4d) destacándose dos grandes grupos, unas partículas menores a 20  $\mu\text{m}$  y otras de mayor tamaño cercanas a 150  $\mu\text{m}$ . Las partículas presentan formas irregulares, alargadas y gruesas. Los análisis químicos obtenidos por EDS muestran que las partículas están compuestas de 100 % de carbono, confirmando la alta pureza de las muestras.

Figura 4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras de grafito a,b) G1, c) G2 y d) G3. Magnificaciones: a,c,d) 1000x y b) 5000x.



Con el objetivo de estudiar el efecto del tipo de grafito en la respuesta electroquímica de galena, se prepararon electrodos de pasta de carbono (CPE) según las proporciones indicadas en la Tabla 3. Debido a que los minerales sulfurados como la galena son semiconductores, y además se ha mostrado que el tipo de semiconductividad es determinante para la adsorción de colectores como el xantato durante su beneficio en la flotación [12], se determinó el tipo de semiconductividad de la muestra de galena usando un electrodo de composición G1/galena: 80/20 % p/p (tamaño de partícula de galena menor de 63 micras), ya que la composición de la pasta de carbono no influye en su comportamiento fotoquímico.

Tabla 3. Proporción y cantidades del grafito, aglomerante y mineral (galena) usados en la preparación de las pastas de carbono.

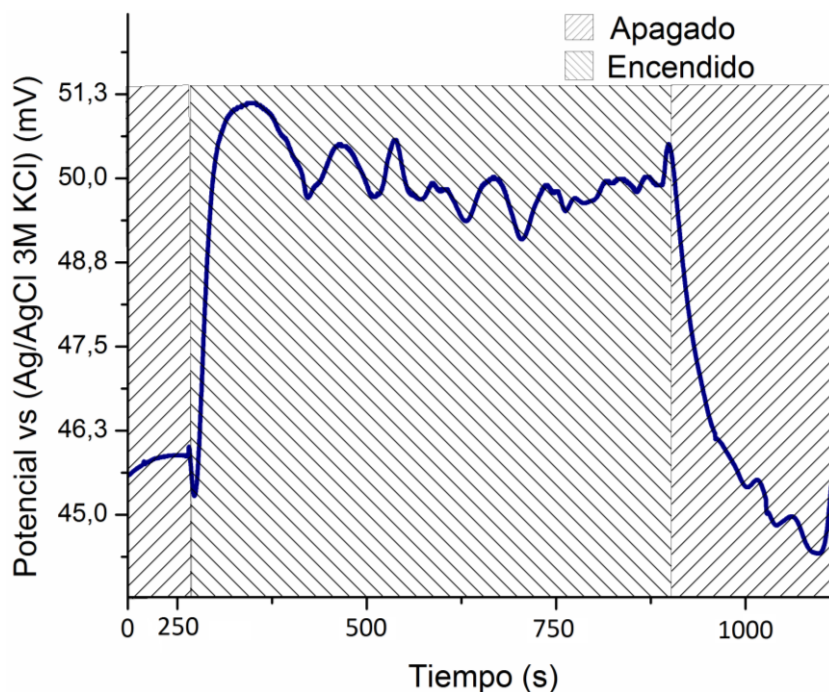
<b>Proporción (%p/p)</b>	<b>Grafito (g)</b>	<b>Aceite de silicón (g)</b>	<b>Mineral (g)</b>	<b>Proporción mineral /pasta</b>
50/50	0,25	0,215	0,25	0,54
60/40	0,30	0,215	0,20	0,39
70/30	0,35	0,215	0,15	0,27
80/20	0,40	0,215	0,10	0,16
90/10	0,45	0,215	0,05	0,08

### 3.3 SEMICONDUCTIVIDAD DE LA MUESTRA

Se realizó una medida de potencial de circuito abierto (OCP) iluminando la superficie del electrodo con luz roja monocromática de 1,89 eV, ya que el band gap del PbS es ~0.34 eV [13]. En la Figura 5 se observa que al iluminar el electrodo se presenta un aumento abrupto del potencial hacia valores positivos hasta alcanzar un máximo, posteriormente el potencial oscila alrededor de  $0.050 \pm 0.0004$  V. Al dejar de iluminar la superficie del electrodo el potencial regresa lentamente a su valor inicial. Las fluctuaciones durante la iluminación se deben a la recombinación de los pares electrón-hueco, posiblemente debido a impurezas de la muestra que actúan como centros de recombinación. El comportamiento antes descrito es

característico de un semiconductor tipo p, por lo que las impurezas mayoritarias deben corresponder a elementos metálicos monovalentes, M(I).

Figura 5. Comportamiento del OCP de galena en contacto con una solución 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la oscuridad (apagado) y bajo iluminación (encendido) con un LED rojo a una intensidad de 0,7 A.



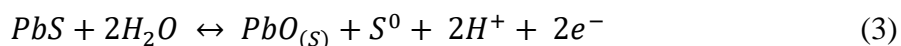
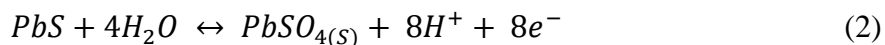
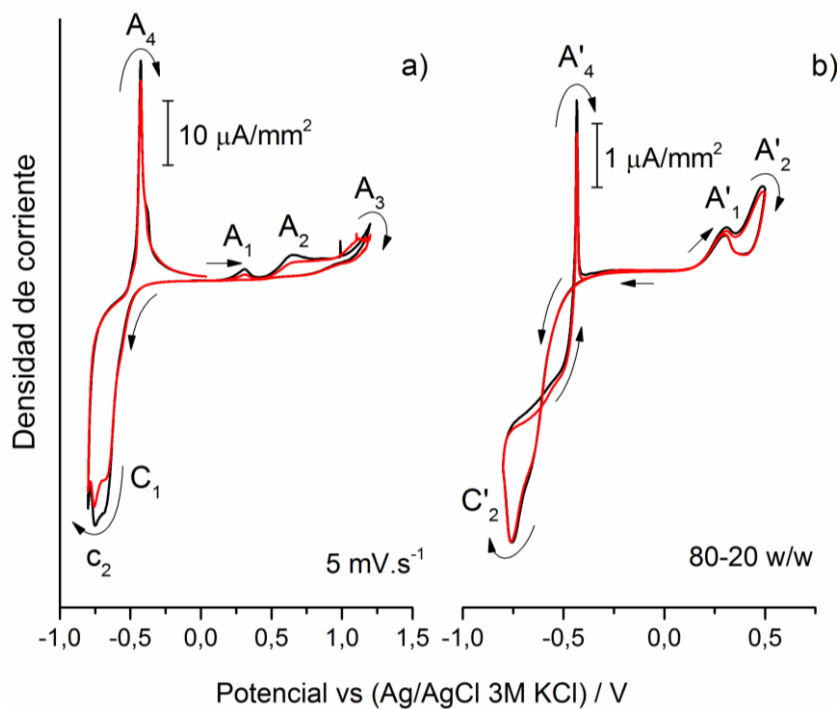
### 3.4 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE GALENA EN MEDIO ÁCIDO

En la Figura 6 se muestran los voltamperogramas de galena dispersa en un CPE en contacto con una solución 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sin agitación, obtenidos iniciado la perturbación a partir del OCP. Cuando el barrido de potencial inicia en dirección positiva (Figura 6<sup>a</sup>) se observan tres procesos de oxidación (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y A<sub>3</sub>) en el barrido directo. De acuerdo a la literatura [14] el pico A<sub>1</sub>, el cual inicia a potenciales mayores que 0 V y tiene un máximo en ~0,3 V, corresponde a la oxidación de galena a azufre [ec. (1)].



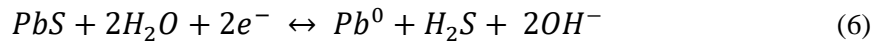
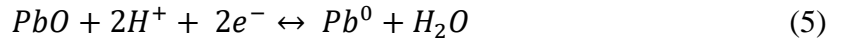
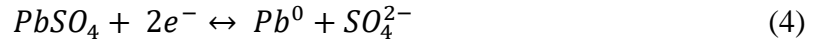
El pico ancho A<sub>2</sub> con un máximo en 0,66 V está asociado a la formación de anglesita PbSO<sub>4</sub> [ec. (2)] [15] y óxido de plomo (II) [ec. (3)] [16]. El proceso A<sub>3</sub> está asociado a la oxidación del agua a oxígeno, la cual fue confirmada por la formación de burbujas en la superficie del electrodo.

Figura 6. Voltamperogramas cíclicos de galena dispersa en pasta de carbono en contacto con una solución 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obtenidos con una proporción 80-20 % p/p grafito G1/mineral a una velocidad de barrido de 5 mV.s<sup>-1</sup> iniciando la perturbación en dirección a) positiva y b) negativa. Las mediciones se presentan por duplicado.



Después de invertir el barrido de potencial en 1,2 V (Figura 6<sup>a</sup>) se observa un pico de reducción C<sub>1</sub> en -0,67 V y un pico C<sub>2</sub> en -0,76 V en el barrido inverso. El pico C<sub>1</sub> puede estar asociado a la reducción de PbSO<sub>4</sub> [ec(4)] o PbO [ec(5)] formados en el barrido directo, mientras que el pico C<sub>2</sub> corresponde a la reducción de PbS [ec(6)] [13].

Esto último es confirmado porque cuando se inicia el barrido de potencial en dirección negativa (Figura 6b) se presenta el pico C<sub>2</sub>' en la misma posición que C<sub>2</sub> y al invertir la dirección de barrido se presenta sólo un pico fino A<sub>4</sub>' (el cual contrasta con el pico ancho A<sub>4</sub> que se observa en la Figura 6<sup>a</sup>), y que corresponde a la oxidación del Pb metálico previamente depositado sobre el electrodo [ec (7)] [13,17].



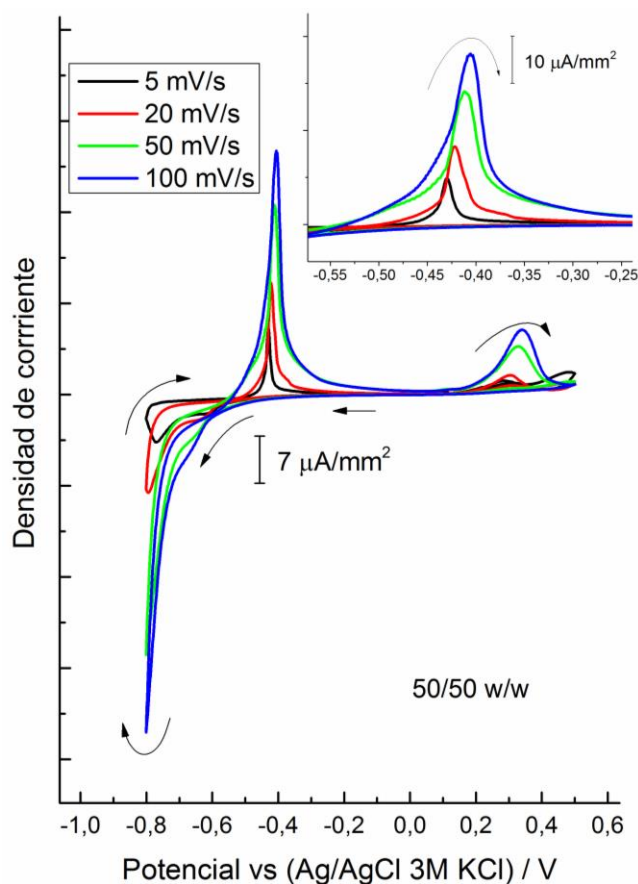
Es importante resaltar la buena reproducibilidad y repetibilidad de los experimentos mostrada en la Figura 6, esta característica depende en gran medida de la homogeneidad de la pasta y del control en el tamaño de partícula de la muestra mineral. Debido a que cuando se inicia la perturbación en dirección negativa los picos son más finos para los procesos de reducción y oxidación, para fines comparativos de aquí en adelante todas las mediciones que se presentan son en dirección negativa. Los intervalos de potencial de los voltamperogramas que se muestran más abajo fueron definidos después de realizar estudios de potenciales de inversión [18].

### 3.5 VELOCIDAD DE PERTURBACIÓN Y LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA

En la Figura 7 se presenta el comportamiento electroquímico de galena a distintas velocidades de perturbación. A menor velocidad de barrido la magnitud de corriente es más pequeña; así a 5 mVs<sup>-1</sup> se observa claramente un pico para la reducción de galena [ec (6)], además el correspondiente pico de disolución anódica de Pb [ec(7)] (ampliación de la Figura 7) es más fino y simétrico. Esto muestra que perturbar la interfase electrodo/solución a una velocidad lenta es mejor para el caso de la galena, esto posiblemente se debe a que en la interfase suceden reacciones electroquímicas de estado sólido las cuales naturalmente ocurren a velocidades lentas [19], de esta manera la velocidad de perturbación y la velocidad del proceso son similares. Es importante señalar que la pre-onda de oxidación

que se observa en las mediciones puede deberse a la reducción de los productos de oxidación que se generaron durante su manipulación, por ejemplo, al moler la galena o por su exposición al aire. Ciertamente los análisis cualitativos de rayos X mostraron una cantidad no cuantificable de anglesita  $\text{PbSO}_4$ , así la pre-onda de reducción podría atribuirse a la reducción de esta especie [ec (4)].

Figura 7. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para galena dispersa en pasta de carbono (proporción 50/50 % p/p) elaborada con el grafito G1. La perturbación inicia dirección negativa a diferentes velocidades de barrido indicadas en la figura.

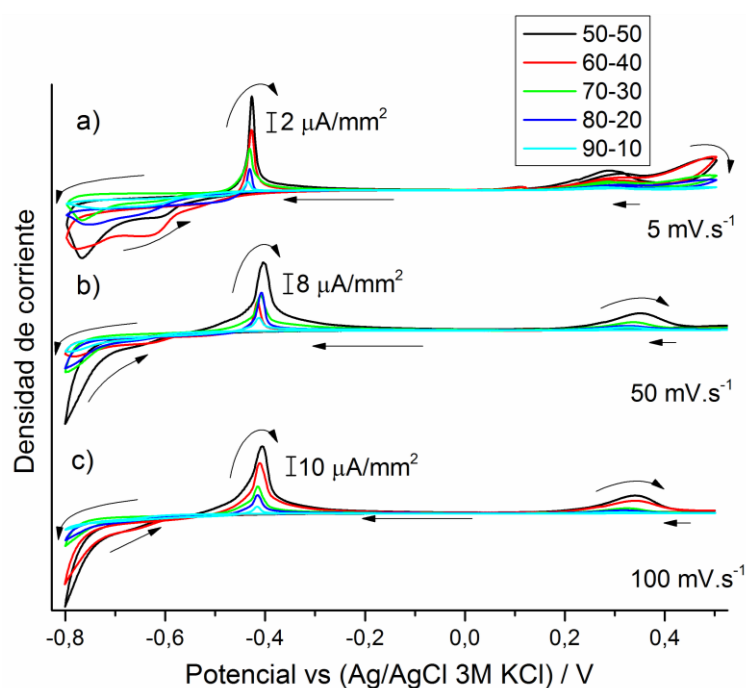


### 3.6 EL EFECTO DE LA PROPORCIÓN GRAFITO/GALENA EN EL ELECTRODO

Con la finalidad de mostrar el efecto de la cantidad de grafito o galena en la superficie del electrodo, en la Figura 8 se muestra el comportamiento electroquímico obtenido a distintas velocidades de barrido para cinco electrodos elaborados con distintas proporciones en peso

grafito/galena 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 y 90/10. El rasgo más distintivo es que entre más diluida se encuentran las partículas de galena en la pasta de carbono la corriente es menor. Además, los picos de reducción y oxidación se encuentran más definidos entre menor es la cantidad de galena en el electrodo independientemente de la velocidad de barrido. Por otra parte se observa que la corriente capacitiva es proporcionalmente menor si la cantidad de galena en la pasta es pequeña.

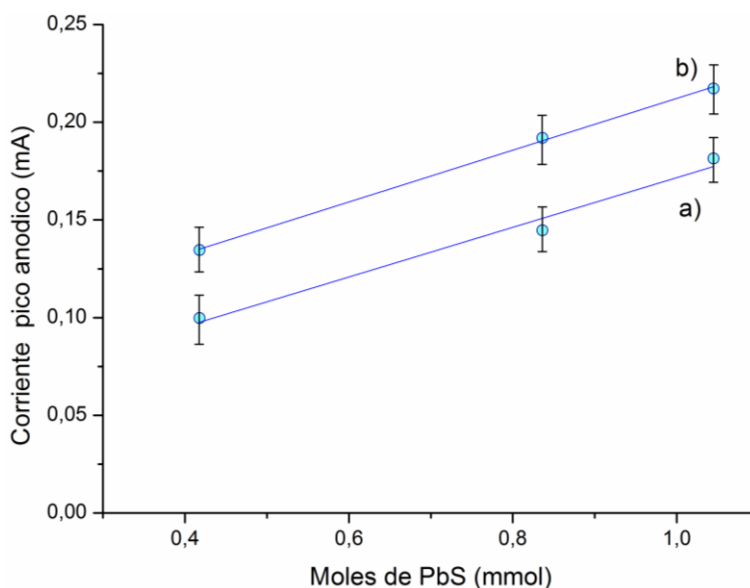
**Figura 8.** Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para galena dispersa en pasta de carbono usando diferentes velocidades de barrido y proporciones grafito G1/galena señaladas en la figura.



La Figura 9 muestra que la corriente del máximo del pico de oxidación del barrido inverso [ec(7)] varía linealmente en función de la cantidad de galena en la pasta de carbono. Este resultado muestra que la cantidad de galena que reacciona en la interfase es directamente proporcional al contenido de galena en la superficie del electrodo, y confirma otros resultados publicados en la literatura [5,6]. El hecho que el comportamiento voltamperométrico sea proporcional a la cantidad de mineral en la superficie del electrodo posibilita el uso de estos electrodos para propósitos cuantitativos. Cabe señalar que con la

relación 90/10 no se obtuvo una relación lineal, posiblemente debido a las bajas corrientes generadas.

**Figura 9.** Corriente del máximo del pico de oxidación de Pb contra la cantidad de PbS en los electrodos de pasta de carbono elaborados con las proporciones grafito G1/galena 50/50, 60/40 y 80/20. Resultados obtenidos para las velocidades de barrido a) 20 mVs<sup>-1</sup> y b) 50 mVs<sup>-1</sup>.

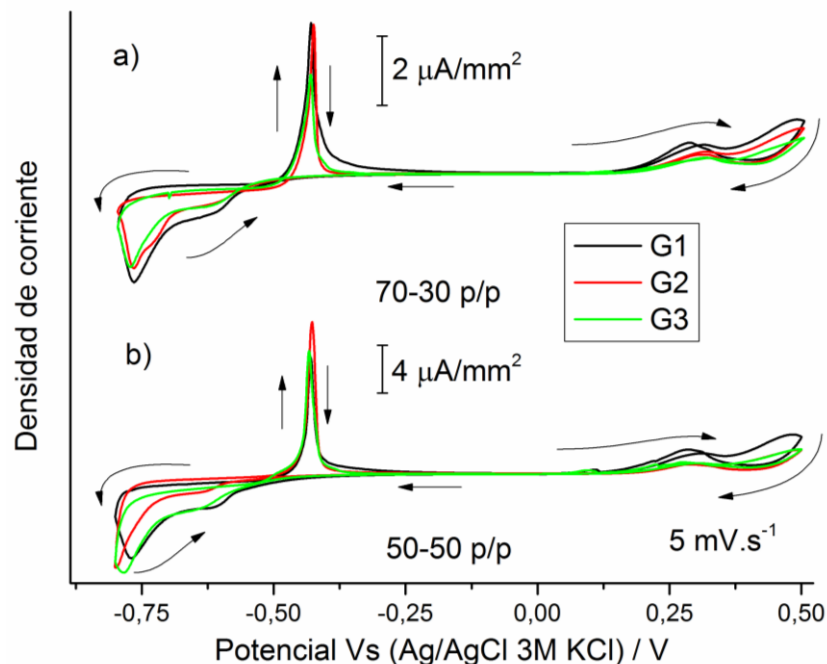


### 3.7 EL EFECTO DEL TIPO DE GRAFITO

Para investigar el efecto del tipo de grafito en la respuesta voltamperométrica se compara en la Figura 10 el comportamiento electroquímico de tres tipos de grafito. La cantidad de aceite usada para G1 y G2 fue 223  $\mu\text{L}$ , mientras que para G3 se tuvo que disminuir la cantidad de aceite a 150  $\mu\text{L}$  para lograr obtener una consistencia de la pasta adecuada para su manipulación. El tamaño de la muestra usada fue la misma que la usada en la primera parte de las mediciones (45–63 micras). En la figura 10 no se observan diferencias significativas en las medidas con cualquiera de los grafitos, aunque es importante mencionar los aspectos relacionados con la elaboración y uso de los respectivos electrodos.

La pasta elaborada con G1 tiene una buena reproducibilidad y es de fácil manejo una vez elaborada, pero su elaboración presentó dificultades al mezclarla con la galena, debido a la densidad de esta última que se segregaba al fondo del recipiente; sin embargo, al agregar el aceite de silicón se evitó esta dificultad. La pasta elaborada con G2 permitió un buen manejo de la pasta, pero la superficie del electrodo era áspera dificultando la renovación de la superficie del electrodo en cada nuevo experimento. La pasta elaborada con G3 presentaba facilidad en el mezclado pero requirió un ajuste en la cantidad de aceite debido a que la pasta original era demasiado fluida, además durante su manipulación al igual que con G2 presentaba una superficie áspera.

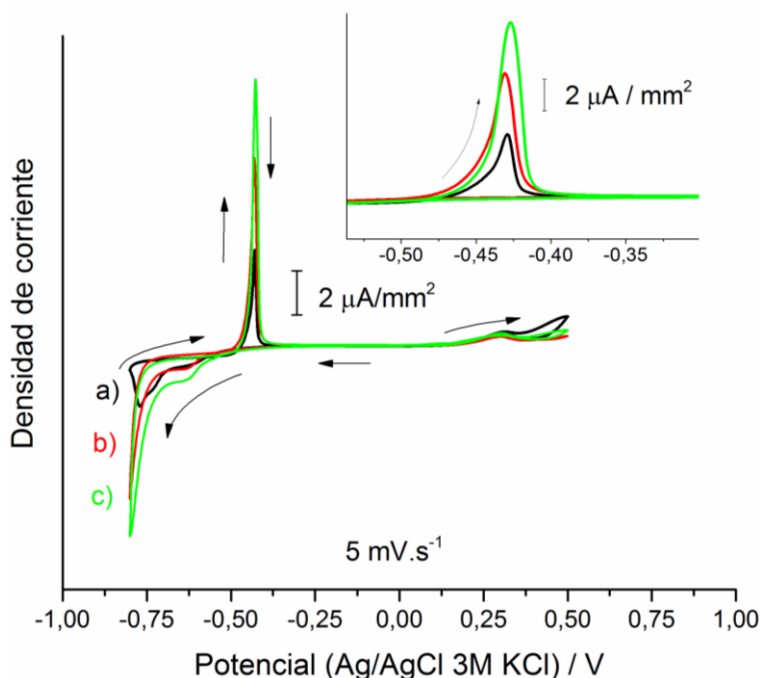
**Figura 10.** Voltamperogramas cíclicos ( $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ ) de galena dispersa en pasta de carbono en contacto con una solución 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  obtenidos a partir de electrodos preparados usando diferentes tipos de grafito y en diferentes proporciones grafito/galena señalados en la figura.



### 3.8 EFECTO DE LA RELACIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA

Debido a que el funcionamiento de los CPE está basado en el fenómeno de percolación a través de la pasta de carbono [5], un buen contacto entre las partículas de grafito y la galena podría ser determinante en la respuesta electroquímica. Así se prepararon CPE con muestras de galena de las siguientes fracciones de tamaños de partícula a) 45-63  $\mu\text{m}$ , b) 38-45  $\mu\text{m}$  y c) <38  $\mu\text{m}$  y se usó el grafito G2 que tiene tamaños de partícula menores a 45  $\mu\text{m}$ .

Figura 11. Voltamperogramas cíclicos de galena dispersa en pasta de carbono en contacto con una solución 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  obtenidos para diferentes fracciones de tamaño de partícula de galena: a) 63-45 $\mu\text{m}$ , b) 45-38  $\mu\text{m}$  y c) <38  $\mu\text{m}$ . Los electrodos fueron elaborados con el grafito G2 en una relación G2/galena 70/30.



La Figura 11 muestra que al disminuir el tamaño de partícula de la galena la corriente aumenta, esto se debe al aumento del área superficial de las partículas. La respuesta mejor comportada corresponde a las partículas de galena más grandes o con menor área superficial (Figura 11<sup>a</sup>). En el caso de la muestra de galena con tamaños de partícula más

pequeños  $< 38 \mu\text{m}$  (Figura 11c) se obtiene un buen comportamiento, contrario a lo que se esperaría por tener partículas de grafito más grandes  $< 45 \mu\text{m}$ , las cuales podrían rodear de manera ineficiente a las partículas de galena. Tal vez la poca diferencia en tamaños dificulta determinar con mayor precisión el efecto del tamaño de partícula del grafito en relación al tamaño de la muestra. Comparativamente con el grafito G1 no se observan diferencias significativas en las medidas a pesar que es el grafito con la distribución de tamaños de partícula más pequeños.

#### 4. CONCLUSIONES

Se determinó que la muestra de galena estudiada tiene una semiconductividad tipo p implicando que las impurezas principales son cationes metálicos monovalentes. Debido a que en la mina de donde proviene la muestra se extrae plomo, y la plata se extrae como un subproducto porque los minerales de plata están asociados a la galena en forma de soluciones sólidas o como inclusiones, es posible que la impureza mayoritaria sea Ag(I).

Se prepararon CPE variando el tipo de grafito, el tamaño de las partículas de galena estudiada y la proporción grafito/galena. El tipo de grafito influye en los aspectos prácticos de la preparación y uso de los electrodos; sin embargo, el comportamiento electroquímico es similar con los grafitos de alta pureza estudiados. Considerando las variables estudiadas, la respuesta electroquímica es función de la velocidad de barrido, el tamaño de partícula de la muestra y la proporción grafito/muestra con que es elaborado el electrodo.

Sobre todo los electrodos preparados con una pasta de carbono donde la muestra sólida a estudiar se encuentra en una cantidad pequeña (90/10, 80/20 % p/p), se obtienen mejores resultados al estudiar los procesos de reducción. Sin embargo, el tamaño de la muestra estudiada también influye por lo que entre más pequeños son sus tamaños de partícula ( $<38 \mu\text{m}$ ) la cantidad de grafito puede ser incrementada y la de la muestra disminuida. Se prefiere realizar los estudios voltamperométricos a bajas de velocidades de barrido considerando un balance entre las variables que afectan la respuesta electroquímica en corriente.

## RECOMENDACIONES

Se sugiere estudiar el comportamiento electroquímico de otros minerales sulfurosos de interés hidrometalúrgico y ambiental por los residuos sólidos que se generan en estos procesos, por ejemplo: esfalerita  $ZnS$ , calcopirita  $CuFeS_2$ , acantita  $Ag_2S$  y piritita  $FeS_2$ .

Estudiar nanopartículas de minerales sulfurosos para determinar si un tamaño de partícula del grafito mayor a la muestra influye en el comportamiento electroquímico del electrodo.

Es recomendable determinar la composición elemental de muestras de galena, por ejemplo por fluorescencia de rayos X, para correlacionarla con el tipo de semiconductividad de la muestra.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nava, J. y González, I. Oropeza, M. Electrochemical characterization of sulfur species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate medium at pH 0. En: *Electrochim. Acta*. 2002. Vol. 47, 1513–1525.
- [2] Crundwell, F.K. The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals. En: *Hydrometallurgy*. 1988. Vol. 21, p. 155–190.
- [3] Nava, J. y González, I. Los electrodos de pasta de carbono en el estudio electroquímico de minerales metálicos. En: *Quim. Nova*. 2005. Vol. 28, p. 901–909.
- [4] Scholz, F. y Meyer, B. Electrochemical solid state analysis: state of the art. En: *Chem. Soc. Rev.* 1994. Vol. 23, p. 341–347.
- [5] Ahlberg, E. y Ásbjörnsson, J. Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of galena. En: *Hydrometallurgy*. 1993. Vol. 34, p. 171–185.
- [6] Lázaro, I., Martínez, N., Rodríguez, I., Arce E. y González, I. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals, chalcopyrite. . En: *Hydrometallurgy*. 1995. Vol. 38, p. 277–287.
- [7]. Ortiz, A.F., y Villamizar, J.L. Estudio de las variables que intervienen en la respuesta electroquímica de sulfuros y sulfosales en electrodos de pasta de carbono. Tesis de pregrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales, 2014. 64 p.
- [8] Moreno, E., Casillas, N., Cruz, R., Lara, R., Larios, R. y Bárcena, M. Study of adsorption of sodium isopropyl xanthate on galena. En: *ECS transactions*. 2011. Vol. 36 no.1, p. 463–470.
- [9] Mikhlin1, Y., Kuklinskiy, A., Mikhlina E., Kargin V. y Asanov I. Electrochemical behaviour of galena (PbS) in aqueous nitric acid and perchloric acid solutions. En: *Electrochemistry*. 2004. Vol. 34, p. 37–46.

- [10] Berger T., Monllor D., Jankulovska M., Lana T. y Gomez R. The Electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes. En: Chem. Phys. Chem. 2012. Vol. 13, p. 2824 – 2875
- [11] Chen J., Wang L., Chen Y. y Guo J. A DFT study of the effect of natural impurities on the electronic structure of galena. En: Int. J. Miner. Process. 2011. Vol. 98, p. 132–136
- [12] Fletcher, S. y Horne, D. Some photoelectrochemical insights into galena flotation. En: Int. J. Miner. Process. 1991. Vol. 33, p. 145–163.
- [12] Shuey, R.T. Chapter 13: Galena – PbS. En: Semiconducting ore minerals. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975. 420 p. p. 260 – 275.
- [13] Urbano, G., Meléndez, A.M., Reyes, V.E., Veloz, M.A. y González, I., Galvanic interactions between galena–sphalerite and their reactivity. En: Int. J. Miner. Process. 2007. Vol. 82, p. 148–155.
- [14] Gardener, J.R. y Woods, R. A study of the surface oxidation of galena using cyclic voltammetry. En: J. Electroanal. Chem. 1979. Vol. 100, p. 447–459.
- [15] Lamache, M., Bauer, D. y Pegouret, J. Comportement electrochimique de la galene (PbS) dans les conditions de pH proches de celles de la flotation. En: Electrochim. Acta. 1981. Vol. 26 no.12, p. 1845–1850.
- [16] Chernyshova, I.V. Anodic oxidation of galena (PbS) studied FTIR-spectroelectrochemically. En: J. Phys. Chem. 2001. Vol. 105, p. 8178–8184.
- [17] Meléndez, A.M., Hernández-Gómez, A., Lara, C. y González, I. Electrochemical determination of minor elements in zinc flotation concentrates. En: ECS Transactions 2010, Vol. 28, p. 259–265.
- [18] Vázquez-Arenas, J., Vázquez, G., Meléndez, A.M. y González, I. The effect of the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. En: J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154, p. D473–D481.

[19] Meléndez, A.M., Arroyo R. y González, I. On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects. En: ChemPhysChem. 2010, vol. 11, p. 2879–2886.

## BIBLIOGRAFÍA.

- Adams R. Carbon paste electrodes. *Anal. Chem.* 1958. Vol. 30, p. 1576.
- Ahlberg E., y Asbornsson J. Carbon paste electrodes in mineral processing - an electrochemical study of sphalerite. En: *Hydrometallurgy.* 1994. Vol. 36, p. 19-37
- Ahlberg, E. y Ásbjörnsson, J. Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of galena. *Hydrometallurgy.* 1993. Vol. 34, p. 171.
- Beilby A. y Mather B. Resistance effects of two types of carbon paste electrodes. En: *Anal. Chem.* 1965. Vol. 37, p. 766-768
- Berger T., Monllor D., Jankulovska M., Lana T. y Gomez R. The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide Electrodes. *ChemPhysChem.* 2012. Vol. 13, p. 2824 – 2875
- Cisneros I. Estudio electroquímico de la disolución oxidativa de esfalerita y galena. Tesis de doctorado. Doctor en ciencias. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. División de ciencias básicas e ingeniería. Departamento de química, 2011. 181 p.
- Chen J., Wang L., Chen Y. y Guo J. A DFT study of the effect of natural impurities on the electronic structure of galena. En: *Int. J. Miner. Process.* 2011. Vol. 98, p. 132–136
- Dutrizac, J. E. The leaching of sulphide minerals in chloride media. En: *Hydrometallurgy.* 1992. Vol. 29, p. 1-45.
- Fletcher S. y Horne D. Some photoelectrochemical insights into galena flotation. En: *Int. J. Miner. Process.* 1991. Vol. 33, p. 145-163
- Horta D., Bevilaqua D., Acciari H., Júnior O. y Benedetti A. Optimization of the use of carbon paste electrodes (CPE) for electrochemical study of the chalcopyrite. En: *Quim. Nova.* 2009. Vol. 32, p. 1734-1738.
- Lhazaro I., Martinez N., Rodriguez I., Arce E. y Gonzalez I. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals, Chalcopyrite. En: *Hydrometallurgy.* 1995. Vol. 38, p. 277-287
- Lindquist, J. Carbon paste electrode with a wide anodic potential range. En: *Anal. Chem.* Vol. 45, p. 1006
- Mikhlin1, Y., Kuklinskiy, A., Mikhlina E., Kargin V. y Asanov I. Electrochemical behaviour of galena (PbS) in aqueous nitric acid and perchloric acid solutions. En: *Electrochemistry.* 2004. Vol. 34, p. 37–46.

Mikysek, T., Svancara, I., Kalcher, K., Bartos M., Vytras, K. y Ludvík, J. New approaches to the characterization of carbon paste electrodes using the ohmic resistance effect and qualitative carbon paste indexes. En: Anal. Chem. 2009. Vol. 81, p. 6327–6333.

Nava J. y Gonzales I. Los electrodos de pasta de carbono en el estudio electroquímico de minerales metálicos. En: Quim. Nova. 2005. Vol. 28, p. 901-909

Nava J., Gonzales I. y Oropeza M. Electrochemical characterisation of sulfur species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate medium at pH 0. En: Electrochimica. 2002. Vol. 47, p. 1513–1525

Ravichandran K. y Baldwin R. Enhanced voltammetric response by electrochemical pretreatment of carbon paste electrodes. Anal. Chem. 1984. Vol. 56, p. 1744-1747

Stanic Z., Dimic T., Simic Z., Jacksic L. y Girousi S. Electrochemical characterization and analytical application of arsenopyrite mineral in non-aqueous solutions by voltammetry and potentiometry. En: Polyhedron. 2011. Vol. 30, p. 702–707.

Svancara I. y Schachl K. Testing of unmodified carbon paste electrodes. En: Chem. 1999. Vol. 93, p. 490 – 499.

Svancara I., Vytras k, Kalcher K. y Walcarius A. Electroanalysis with carbon paste electrodes. En: Taylor & Francis Group. ISBN 978-1-4398-3019-2

Svancara I., Vytras K., Kalcher K., Walcarius A. y Wang J. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. Electroanalysis. 2009. Vol. 21, p. 7 – 28.

Svancara I., Hvizdalová M., Vytras K., Kalcher K. y Novotny R. A microscopic study on carbon paste electrodes. En: Electroanalysis. 1996. Vol. 8, p. 61-65

Universidad nacional de la plata, facultad de ciencias exactas, licenciatura en química. Química analítica II, curso 2010, laboratorio 7. [En línea]. <[http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa2/guias/2010-TP-07-Voltamperometria\\_ciclica.pdf](http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa2/guias/2010-TP-07-Voltamperometria_ciclica.pdf)>

Urbaniczky C. y Lundstrom K. Voltammetric studies on carbon paste electrodes the influence of paste composition on electrode capacity and kinetics. En: Electroanal. Chem. 1984. Vol. 176, p. 169-182

Velasco, N. Estudio Electroquímico de la Lixiviación de Piritita [en línea]. Santiago, Chile: Universidad de Chile - Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2009 [Fecha consulta: 14 de marzo 2015]. Disponible en <<http://www.repositorio.uchile.cl/handle/2250/103538>>