

**Influencia de las Impurezas Naturales de Galena en su Tipo de Semiconducción para
Predecir su Comportamiento en la Flotación**

Orlando Alfredo Suárez Rangel

Trabajo de grado, modalidad proyecto de investigación, para obtener el título de:

Ingeniero Metalúrgico

Director:

Ángel Manuel Meléndez Reyes

Dr. en Ciencias Químicas

Codirector

Isaías Andrés Rentería Rincón

Ingeniero Metalúrgico, Magíster en Ingeniería de Materiales



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2018

Dedicatoria

Doy gracias, en primer lugar a Dios, quien con su guía me permitió llegar hasta donde hoy me encuentro, por brindarme la fuerza y la perseverancia en camino a esta meta.

A mi familia por el apoyo. A mis padres Orlando Suárez y Cecilia Rangel, a mis hermanas Ángela, Laura y Geraldine, quienes siempre creyeron y apoyaron el hecho de realizar esta carrera profesional, viendo en mi las capacidades tanto intelectuales, como personales, en el desarrollo de mis diversas facetas en la etapa universitaria. Brindándome la fuerza para alcanzar todos los objetivos planteados durante este camino. Cada acción, momento grato, glorioso y en su caso doloroso fueron grandes enseñanzas que me permitieron lograr ser el profesional que soy hoy.

A mi querido profesor Ángel Manuel Meléndez Reyes quien desde el momento en que inicié como estudiante en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, creyó y puso en mí toda su confianza, dedicando tiempo, espacio y conocimiento, dejando un legado, no solo como profesional, sino como persona útil y servidora a esta sociedad.

Al Ingeniero Metalúrgico Isaías Andrés Rentería Rincón, por ser la persona que me brindó su apoyo, proporcionándome conocimiento y guía para la elaboración de este proyecto.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, quienes creyeron y apoyaron mi paso por la universidad, creciendo en experiencia tanto como estudiante y colaborador en los espacios administrativos, dejando un significativo aprendizaje para mi vida.

A todas las personas que hicieron parte de mi proceso de formación, amigos, compañeros, administrativos, técnicos y comunidad UIS en general.

Gracias

Agradecimientos

A Dios, quien con su guía me permitió llegar hasta donde hoy me encuentro, por brindarme la fuerza y la perseverancia en camino a esta meta.

Al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN) de la Universidad Industrial de Santander, a los laboratorios de Rayos X , Ciencias de Superficies y de Microscopía y a los laboratorios del Parque Tecnológico de Guatiguará que dispusieron de su colaboración para hacer posible el desarrollo de este trabajo. Al grupo de investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores (CIMBIOS) del CMN.

Al profesor Ángel Manuel Meléndez Reyes quien desde el momento en que inicié como estudiante en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, creyó y puso en mí toda su confianza, dedicando tiempo, espacio y conocimiento, dejando un legado, no solo como profesional, sino como persona útil y servidora a esta sociedad.

Tabla de Contenido

	Pág.
1. Antecedentes	15
1.1 Flotación por Espuma en la Concentración de Minerales	15
1.2 Procesamiento de Galena.....	15
1.3 Propiedades de la Galena	17
1.4 Determinación de las Propiedades Semiconductoras	18
1.4.1. Potencial de circuito abierto (OCP)	18
1.4.2. Mediciones de capacitancia del espacio carga Mott-Schottky	19
1.5 Eléctrodos de Pasta de Carbono.....	19
2. Objetivos	21
2.1 Objetivo General.....	21
2.2 Objetivos Específicos.....	21
3. Metodología Experimental.....	22
3.1 Preparación de las Muestras.....	22
3.2 Caracterización de las Muestras.....	22
3.3 Reactivos y Soluciones	23
3.4 Preparación de Electroodos.....	23
3.5 Medidas Electroquímicas.....	23
4. Resultados y Discusión	25
4.1 Mineralogía de las Muestras de Galena	25

INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS NATURALES DE GALENA	8
4.2 Reactividad de las Muestras de Galena	27
4.3 Semiconductividad de las Muestras de Galena.....	30
4.4 Impurezas y Semiconductividad.....	32
5. Recomendaciones	35
6. Conclusiones.....	36
Referencias Bibliográficas	37
Apéndices.....	41

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Potenciales de banda plana y nivel de Fermi en la escala del vacío absoluto para las muestras de galena determinados a pH 1.</i>	32
Tabla 2. <i>Análisis químico elemental realizado por EDS a las muestras A, B, C y D de galena. .</i>	33

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Porcentajes en peso de elementos que se encuentran en un concentrado de plomo representativo.....	16
<i>Figura 2.</i> Diagrama de flujo del procedimiento experimental.	24
<i>Figura 3.</i> Difractogramas de rayos X de polvos de las muestras minerales estudiadas, etiquetadas como A, B, C y D.....	25
<i>Figura 4.</i> Porcentaje de las fases determinadas por refinamiento Rietveld en las muestras A, B, C y D.	26
<i>Figura 5.</i> Imágenes de electrones retrodispersados representativas de las muestras de galena A, B, C, D, obtenidas a 500x. Los símbolos corresponden a partículas de galena (\square), cuarzo (\diamond), esfalerita (\circ) y pirita (+).	27
<i>Figura 6.</i> Voltamperogramas ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) de las muestras de galena A, B, C, D dispersas en electrodo de pasta de carbono y respuesta de un electrodo de pasta de carbono sin galena	28
<i>Figura 7.</i> Comportamiento del potencial de circuito abierto de las muestras de galena A, B, C y D en contacto con una solución 0.1 M HClO_4 cuando la irradiación con un LED rojo de 1.89 eV es encendida y apagada.	30
<i>Figure 8.</i> Gráficos de Mott–Schottky para las muestras de galena A, B, C y D obtenidas a pH 1. Electrolito soporte: 0.1 M HClO_4	31

Figura 9. Espectros de XPS generales de las muestras de galena A, B, C y D..... 34

Figura 10. Espectros de XPS de alta resolución de S 2p, Pb 4f y Ag 3d para las muestras de galena A, B, C y D 35

Lista de Apéndices

Pág.

Apéndice A. Análisis comparativos por difracción de rayos X de las fases identificadas en
la muestras A, B, C y D. 42

Resumen

Título: Influencia de Las Impurezas Naturales de Galena en su Tipo de Semiconducción para Predecir su Comportamiento en La Flotación*

Autor: Orlando Alfredo Suárez Rangel **

Palabras Claves: Galena, flotación, semiconductividad, electrodos de pasta de carbono.

Descripción:

Se propuso una metodología con electrodos de pasta de carbono para determinar el tipo de semiconductividad de cuatro muestras de galena (PbS), así como para determinar la influencia de sus impurezas naturales para predecir su comportamiento en el proceso de flotación por espuma, ya que la adsorción del colector sobre la superficie de galena está determinado por su tipo de semiconductividad. Las muestras de galena fueron pulverizadas para obtener tamaños similares a los que obtienen durante su beneficio y fueron dispersadas en una pasta de carbono para preparar electrodos. Las muestras fueron identificadas por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y análisis químico por espectroscopia de electrones retrodispersados; además las muestras se analizaron cuantitativamente por el método de refinación Rietveld. Con el propósito de identificar la cantidad y el tipo de impurezas que dopan a las muestras de galena se realizaron análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. La semiconductividad fue determinada por medidas fotoquímicas de potencial de circuito abierto con un LED rojo monocromático de 1.89 eV, y medidas de capacitancia con análisis de Mott-Schottky en la oscuridad. Los resultados muestran que las cuatro muestras de galena presentan una semiconductividad tipo p, la cual se debe a impurezas de Ag. Estos resultados muestran que las muestras de galena estudiadas son de tipo argentífero.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Profesor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Dr. en Ciencias Químicas, Profesor Codirector
Isaías Andrés Rentería Rincón, Ingeniero Metalúrgico, Magíster en Ingeniería de Materiales

Abstract

Title: Influence of the Natural Impurities of Galena in its Type of Semiconductivity to Predict its Behavior in the Flotation Process*

Author: Orlando Alfredo Suárez Rangel **

Keywords: Galena, flotation, semiconductivity, carbon paste electrode.

Description:

The adsorption of the collector on the surface of galena (PbS) depends on its type of semiconductivity; hence, it is important to the metallurgical mining industry to predict its behavior on in the froth flotation process. Thus, a methodology has been proposed to determine the type of semiconductivity of galena samples by using carbon paste electrodes. Four high-purity galena samples were pulverized to obtain sizes similar to those obtained during the galena ore beneficiation. Later, they were dispersed in a carbon paste to prepare electrodes. The minerals in the samples were identified by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy and chemical analysis by backscattered electron spectroscopy. In addition, samples were analyzed quantitatively by the Rietveld refining method. In order to identify the type of impurities and dopants on the galena lattice, X-ray photoelectron spectroscopy analyzes were performed. The semiconductivity was determined by photochemical measurements at open circuit using a monochromatic red LED of 1.89 eV, and capacitance measurements in the dark using Mott-Schottky analysis. The results showed that the four galena samples have a p-type semiconductivity ascribed to Ag impurities. These results show that the galena samples studied are of the argentiferous type and can be easily floated.

* Degree Project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Profesor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Dr. en Ciencias Químicas, Profesor Codirector
Isaías Andrés Rentería Rincón, Ingeniero Metalúrgico, Magíster en Ingeniería de Materiales

1. Antecedentes

1.1 Flotación por Espuma en la Concentración de Minerales

La flotación es uno de los métodos de concentración de minerales sulfurosos más utilizados a nivel mundial en la industria minero metalúrgica, la cual es un proceso fisicoquímico previo a la extracción metálica en el que están involucradas las fases sólido, líquido y gas; en el que los minerales de interés se separan de otros debido a diferencias de hidrofobicidad superficial entre las especies mineralógicas que componen el concentrado (Shean & Cilliers, 2011). La flotación de concentrados consiste en hacer burbujear aire en celdas de flotación que contienen la pulpa proveniente de la molienda con los reactivos necesarios para realizar el proceso. Entre estos, el surfactante denominado colector vuelve hidrofóbica la superficie de las partículas minerales que contienen al elemento valioso, lo que ocasiona que se adhieran a las burbujas de aire y floten para que puedan ser separadas de los demás minerales (Somasundaran & Sivakumar, 1988).

1.2 Procesamiento de Galena

El plomo en la naturaleza no se encuentra en su estado elemental, se presenta principalmente en forma de sulfuro como galena (PbS), el cual es asociado generalmente a esfalerita (ZnS), pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S) y calcopirita (CuFeS_2), además de roca silícea. Su beneficio produce un concentrado de flotación por espuma cuyo porcentaje en peso es cercano al 25 % (Figura 1). Por último, la galena pasa por un proceso pirometalúrgico para obtener plomo con una pureza de hasta el 99%. Es importante mencionar que el proceso de flotación de galena es determinante para separarlo de la ganga y así concentrarlo. Sin embargo, el porcentaje de liberación de galena es bajo en los tamaños de partícula en los que la flotación es suficientemente

selectiva, por lo que en el concentrado los granos de galena suelen encontrarse asociados principalmente de manera binaria o ternaria a los sulfuros antes mencionados (Hu, Sun, & Wang, 2009). Por tanto, es esencial para su extracción que el proceso de flotación sea lo más efectivo posible.

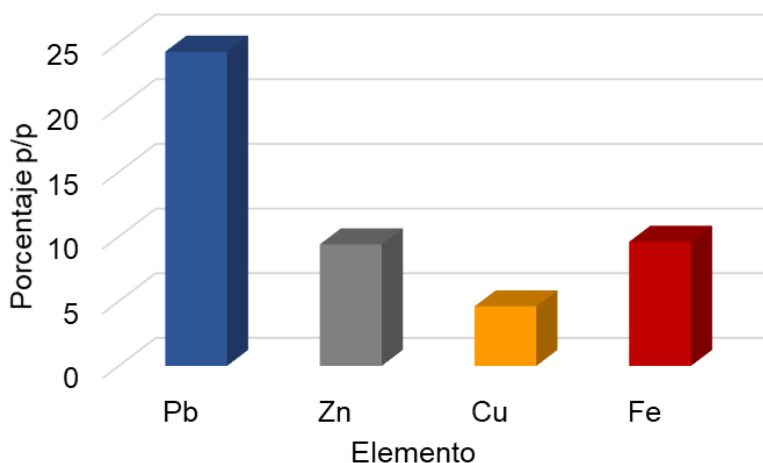
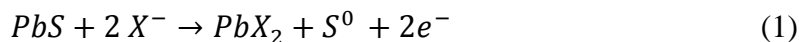


Figura 1. Porcentajes en peso de elementos que se encuentran en un concentrado de plomo representativo.

La flotabilidad de los granos de galena depende de la interacción con el colector, esta interacción es de naturaleza electroquímica por lo que requiere la presencia de oxígeno. En la interfase galena/solución se produce una reacción redox: la reacción de oxidación involucra la transferencia de carga desde el colector hacia la superficie mineral durante su adsorción (ec. 1), mientras que la reacción de reducción involucra la transferencia de carga desde el mineral hacia las moléculas de oxígeno molecular adsorbido proveniente de la solución (ec. 2) (Hu, Sun, & Wang, 2009). Diversos estudios se han enfocado en estudiar el mecanismo de las reacciones electroquímicas involucradas en la flotación (Chmielewski & Lekki, 1989) (Pauporté & Schuhmann, 1996), por lo que se conoce que la estructura electrónica y cristalina de la galena

juegan un papel importante en su flotabilidad (Nowak, Laajalehto, & Kartio, 2000). En general, en la flotación de sulfuros metálicos el colector de uso generalizado es el xantato, X .



1.3 Propiedades de la Galena

La galena es un sólido semiconductor con una brecha de energía prohibida de 0.37 eV, las impurezas de elementos metálicos que sustituyen en la red cristalina al Pb en galena son Mn, Cu, Zn, As, Ag, Cd, In, Sb, Tl, y Bi. Estas impurezas cambian la estructura electrónica de la galena tales como la brecha de energía prohibida, la densidad de estados, el nivel de Fermi y con ello el tipo de semiconductividad. Según el tipo de impurezas presentes en su red cristalina la galena puede comportarse como un semiconductor tipo p o n (Jianhua, Baolin, Lihong, & Yuqiong, 2015). La galena tipo n puede contener impurezas de Mn, As, Bi, In o Sb, mientras que aquella con semiconductividad tipo p puede contener Ag, Cu o Tl (Nozik & Memming, 1996). Este tipo de impurezas afecta su flotabilidad ya que altera el comportamiento electroquímico de la galena en la interfase, y por lo tanto la adsorción del colector. El xantato se adsorbe fácilmente en las superficies de galena tipo p, mientras que en la galena tipo n se requiere de una previa oxidación superficial que aumenta la concentración de huecos y de esta manera se produzca la adsorción del xantato (Jianhua, Baolin, Lihong, & Yuqiong, 2015) (Nowak, Laajalehto, & Kartio, 2000). Ya que la adsorción del colector sobre la superficie de galena afecta su flotabilidad y esta depende de su tipo de semiconductividad, es de gran interés desarrollar un método rápido y sencillo para determinar el tipo de semiconductividad en muestras pulverulentas de galena, y así determinar las condiciones

de flotación por espuma en concentrados de galena. A continuación, se hace una breve descripción de la estructura electrónica de los semiconductores.

El proceso de transferencia de carga entre las partículas de galena y la solución está relacionado con las posiciones energéticas de ambas fases. En un material semiconductor los niveles energéticos que están involucrados directamente con la transferencia de carga dependen del tipo de semiconductividad, y las posiciones de los bordes de las bandas de valencia (E_V) y de conducción (E_C) (Chen, Wang, Chen, & Guo, 2011). La propiedad que relaciona los niveles energéticos del semiconductor y el electrolito se conoce como potencial de banda plana (E_{fb}), el cual es una cantidad medible experimentalmente. Los bordes de las bandas pueden determinarse a partir de E_{fb} , de tal manera que este valor corresponde al E_C para un semiconductor tipo n mientras que en el caso de un semiconductor tipo p corresponde a E_V (Xu & Schoonen, 2000).

1.4 Determinación de las Propiedades Semiconductoras

Las propiedades semiconductoras como el tipo de semiconductividad y el potencial de banda plana pueden determinarse electroquímicamente mediante los siguientes métodos (Beranek, 2011).

1.4.1. Potencial de circuito abierto (OCP). Consiste en medir la diferencia de potencial que se establece en la interfase semiconductor/electrolito usando un electrodo de referencia, y determinar si el potencial aumenta o disminuye cuando se irradia el electrodo con una energía mayor a la brecha de energía prohibida (E_g). La dirección del desplazamiento de potencial del electrodo está relacionada con el tipo de semiconductividad, si el potencial se desplaza hacia

valores más positivos que el OCP la semiconductividad es tipo p, mientras que si el potencial se desplaza hacia valores negativos que el OCP, la semiconductividad es tipo n (Chen, y otros, 2013).

1.4.2. Mediciones de capacitancia del espacio carga Mott-Schottky. El tipo de semiconductividad y el potencial de banda plana también pueden determinarse mediante mediciones de capacitancia del espacio carga (C_{sc}). Cuando hay un agotamiento de portadores de carga mayoritarios en la región del espacio carga del semiconductor, puede utilizarse la ecuación de Mott-Schottky para determinar E_{fb} (Gelderman, Lee, & Donne, 2007):

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 q n_*} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (3)$$

Donde A es el área interfacial, ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, N es la concentración de átomos donadores o aceptores en el semiconductor y e es la carga fundamental. Un gráfico de C_{sc}^{-2} en función del potencial aplicado (E) dará una línea recta, y el tipo de semiconductividad estará determinado por el valor de la pendiente, cuando la pendiente es negativa la semiconductividad será tipo p, y si la pendiente es positiva la semiconductividad será tipo n [13]. Si se extrapola la línea recta antes mencionada a $C_{sc}^{-2} = 0$ se obtiene el potencial de banda plana, E_{fb} .

1.5 Electrodo de Pasta de Carbono

La determinación de las propiedades semiconductoras se realiza comúnmente depositando semiconductores sobre vidrios conductores como ITO (Indium Tin Oxide) o FTO (Fluorine doped Tin Oxide) (Ogisu, y otros, 2008) (Han, y otros, 2015). Por otra parte, en la caracterización

electroquímica de muestras pulverulentas es muy útil el uso de electrodos a base de carbono como el electrodo de pasta de carbono (CPE por sus siglas en inglés) (Scholz, Schröder, Gulaboski, & Doménech, 2015). Estos electrodos ofrecen diferentes ventajas en comparación con los electrodos convencionales, ya que se requiere de menor cantidad del semiconductor y pueden realizarse varios experimentos de una manera rápida y práctica, ya que una vez se realiza un experimento sólo se requiere renovar la superficie del electrodo para realizar una nueva medición. Los electrodos de pasta de carbono están elaborados a base de una mezcla de carbono en polvo con un aglutinante líquido que suele ser no conductor, por lo general se usa nujol o aceite de silicón (Scholz, Schröder, Gulaboski, & Doménech, 2015). Este tipo de electrodos ha mostrado ser adecuado para el estudio electroquímico de la galena (Ahlberg & Asbjörnsson, 1993).

La ventaja del uso de electrodos de pasta de carbono es que permite caracterizar muestras pulverulentas, tal y como son procesadas en la industria minero-metalúrgica. Así, en este trabajo se propone realizar medidas fotoquímicas, a pesar que la pasta de carbono podría dificultar la irradiación de las partículas. Las medidas que aquí se proponen para determinar el tipo de semiconductividad de muestras de galena ofrecen una alternativa en la toma de decisiones durante la flotación de concentrados de plomo.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Encontrar un método para determinar la semiconductividad de muestras naturales de galena pulverulentas de tamaño micrométrico utilizando electrodos de pasta de carbono.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar electroquímica o fotoquímicamente el tipo de semiconductividad en muestras de galena.
- Determinar si hay una relación entre la semiconductividad medida experimentalmente y las impurezas presentes en las muestras de galena.

3. Metodología Experimental

3.1 Preparación de las Muestras

Cuatro muestras policristalinas de galena procedentes de diferentes partes del norte de México se molieron en un mortero de ágata, el pasante de la malla 325 ($< 45 \mu\text{m}$) fue seleccionado para su estudio, las muestras fueron almacenadas en viales.

3.2 Caracterización de las Muestras

Las muestras de galena se analizaron por difracción de rayos X de polvos en un equipo Bruker D8 Advance a un paso de muestreo de $0,02035^\circ 2\theta$. Para realizar el análisis cuantitativo por el método Rietveld se agregó un estándar interno de óxido de aluminio, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en una cantidad del 20,08 %. La morfología de las muestras fue observada con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (QUANTA FEG 650), empleando un voltaje de aceleración de 20 kV, además se realizaron análisis elementales semicuantitativos puntuales y generales por EDS. Con la finalidad de determinar las impurezas que dopan naturalmente a las muestras de galena, se realizaron medidas de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) a pastillas de galena preparadas bajo una presión de 2 toneladas. La plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPSACenteno construida por SPECS (Alemania) está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al $K\alpha$ monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 60 eV para espectros de alta resolución. La compensación de la carga superficial se controló para algunas muestras utilizando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) operado a $58 \mu\text{A}$ y 2 eV. Las regiones analizadas para las muestras fueron: C 1s, O 1s, S 2p, Pb 4f, Sb 2p, Ag 3d, Cu 2p, Tl 4f, S 2s, As 3d, Sb 4d, Sb 3p, In 3d, Pb 4d y Zn2p.

Al final de cada análisis se grabó de nuevo la región C 1s para verificar la evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis.

3.3 Reactivos y Soluciones

Todas las soluciones fueron elaboradas con ácido perclórico grado analítico (60% de pureza) y agua desionizada (resistividad 18,2 mΩ) obtenida con un sistema de purificación de agua Milli-Q.

3.4 Preparación de Electroodos

Los electrodos de pasta de carbono se prepararon mezclando 0.35 g de grafito de alta pureza con 0.15g de cada muestra de galena, y 0.215 g de aceite de silicón hasta obtener una pasta homogénea; además se preparó un electrodo de pasta de carbono sin galena y cada pasta se introdujo en una jeringa para insulina. Antes de cada medida la superficie de cada electrodo fue renovada sobre una hoja de papel, primero se empujó la pasta dentro de la jeringa y posteriormente se eliminó el exceso sobre una hoja de papel.

3.5 Medidas Electroquímicas

Todas las medidas fueron realizadas en una celda de tres electrodos conteniendo 80 mL de una solución 0.1 M HClO₄. Antes de cada medición se eliminó el oxígeno disuelto mediante el burbujeo de nitrógeno durante 15 minutos, y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno sobre la solución durante las medidas. Un electrodo de Ag/AgCl (3.0 M KCl) en un capilar de Luggin lleno con 3M KCl fue usado como electrodo de referencia, una barra de grafito de alta pureza (99.9995%) fue usado como electrodo auxiliar y cada uno de los electrodos de pasta de carbono

fue usado como electrodo de trabajo. Las medidas electroquímicas fueron realizadas en un potenciostato Autolab PGSTAT 302N y el software Autolab NOVA 1.11. Los voltamperogramas se obtuvieron a partir del potencial de circuito abierto (OCP) a una velocidad de barrido de 10mV s^{-1} . Las medidas de OCP se obtuvieron en una cámara oscura y la irradiación del electrodo se realizó por la parte inferior de la celda con un LED monocromático rojo de 1.89 eV a una intensidad de 0.7 A . Las mediciones de Mott-Schottky fueron obtenidas en una cámara oscura. A continuación se presenta un esquema de la metodología seguida en esta investigación.

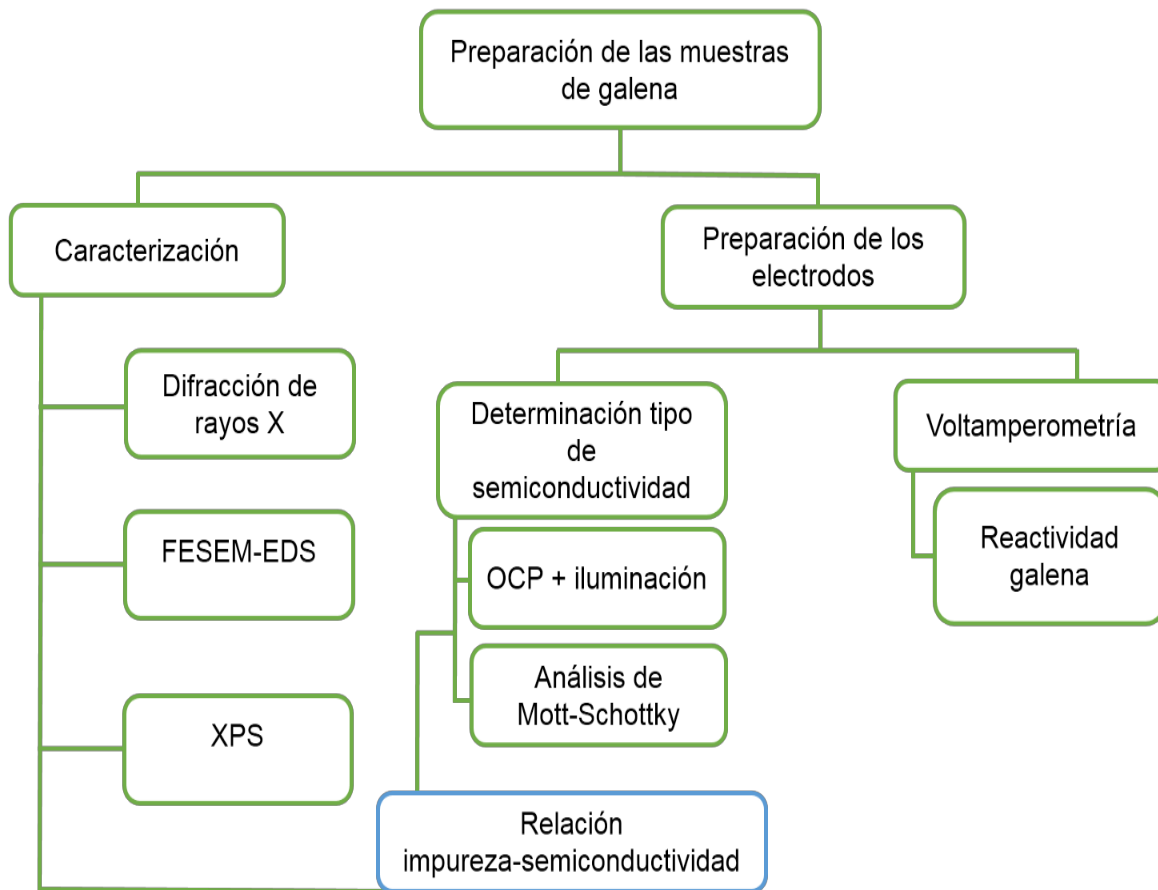


Figura 2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

4. Resultados y Discusión

4.1 Mineralogía de las Muestras de Galena

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de rayos X de las cuatro muestras de galena estudiadas. Los picos de difracción de mayor intensidad corresponden al sulfuro de plomo galena (PDF-2 010-77-0244), mientras que los picos de menor intensidad corresponden al sulfuro de zinc que cristaliza en la fase esfalerita (PDF-2 010-77-2100), el cual generalmente se encuentra asociado a galena en los yacimientos (Biel Soria & Acevedo, 2011). En el Anexo 1 se presenta la identificación completa de los minerales presentes en las muestras.

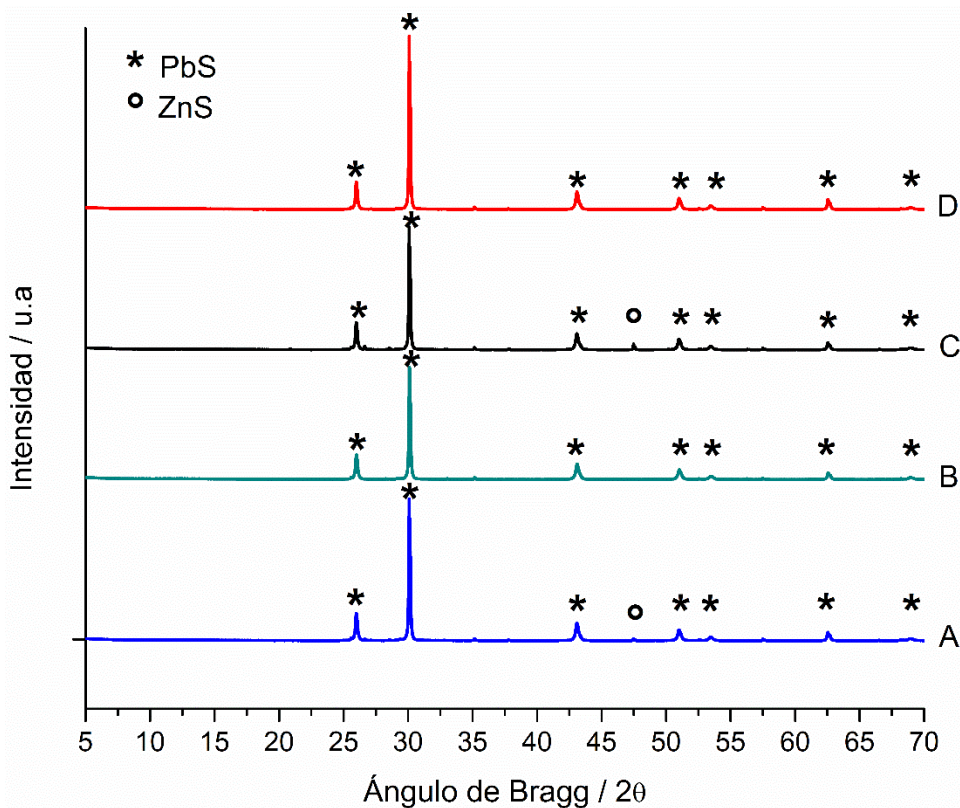


Figura 3. Difractogramas de rayos X de polvos de las muestras minerales estudiadas, etiquetadas como A, B, C y D.

Los resultados de los análisis cuantitativos de rayos X realizados por el método de Rietveld realizados a las muestras de galena se presentan en la Figura 4. Entre el 55% y el 66% de cada muestra corresponde a sólidos amorfos, seguido en contenido de galena policristalina entre 29 % y 37 %, además de minerales que se encuentran en cantidades menores al 6%, entre los cuales se encuentran distintos tipos cuarzo, pirita y sulfato de hierro.

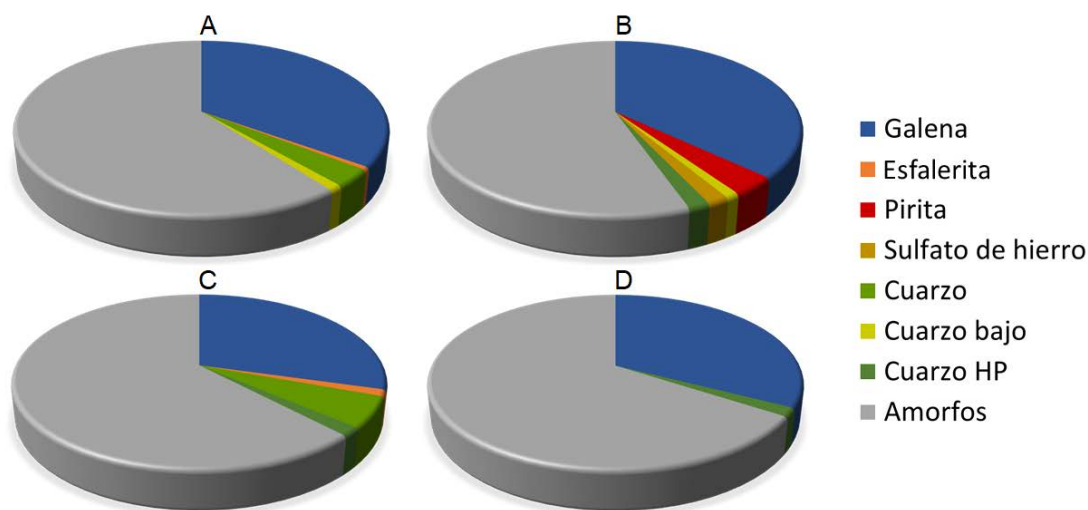


Figura 4. Porcentaje de las fases determinadas por refinamiento Rietveld en las muestras A, B, C y D.

En la Figura 5 se muestran las micrografías del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) de las muestras de galena. Las principales impurezas (cuarzo, esfalerita, y pirita) fueron identificadas por los análisis químicos puntuales realizados por EDS, y estas se indican en la Figura 5A-C como granos de un color menos brillante y de un tono de gris más oscuro que los granos de galena. En las imágenes de electrones retrodispersados de la muestra D se observa que todos los granos son de composición similar, ya que todos los granos son del mismo tono de gris; además, los análisis de EDS (recuadro de la Figura 5D) confirman que la

muestra está compuesta de Pb y S en una relación 1:1. Por tanto, se puede afirmar que los sólidos amorfos determinados por las medidas cuantitativas de difracción de rayos X corresponden a galena amorfa, que es común encontrarla en los yacimientos de Pb (Rothwell, 1903).

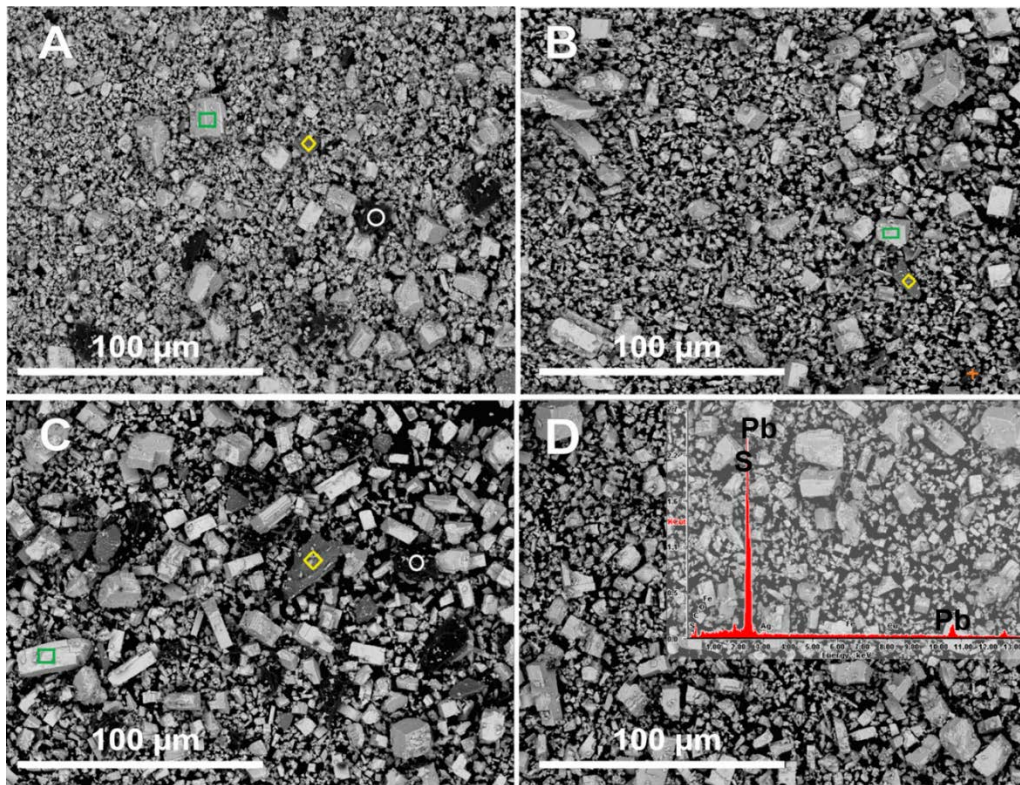


Figura 5. Imágenes de electrones retrodispersados representativas de las muestras de galena A, B, C, D, obtenidas a 500x. Los símbolos corresponden a partículas de galena (□), cuarzo (◇), esfalerita (○) y pirita (+).

4.2 Reactividad de las Muestras de Galena

La presencia de minerales sulfurosos diferentes a la galena en las muestras A, B y C podría afectar la reactividad de galena (Cruz, Bertrand, Monroy, & González, 2001), y con ello su comportamiento ante la flotación (Gu, Dai, Wang, & Qiu, 2004); por lo tanto, se realizó una

caracterización del comportamiento electroquímico de cada una de las muestras en 0,1 M HClO₄. En la Figura 6 se presentan los voltamperogramas de las muestras de galena dispersas en pasta de carbono, obtenidos iniciando la perturbación a partir del potencial de circuito abierto en dirección positiva. En general se observa un aumento de la corriente a potenciales mayores que 0,2 V (pico O₁), el cual corresponde a la oxidación de galena a azufre elemental [ec. (1)] en algunos sitios en la superficie de la galena (Paul, Nicol, Diggle, & Saunders, 1978).

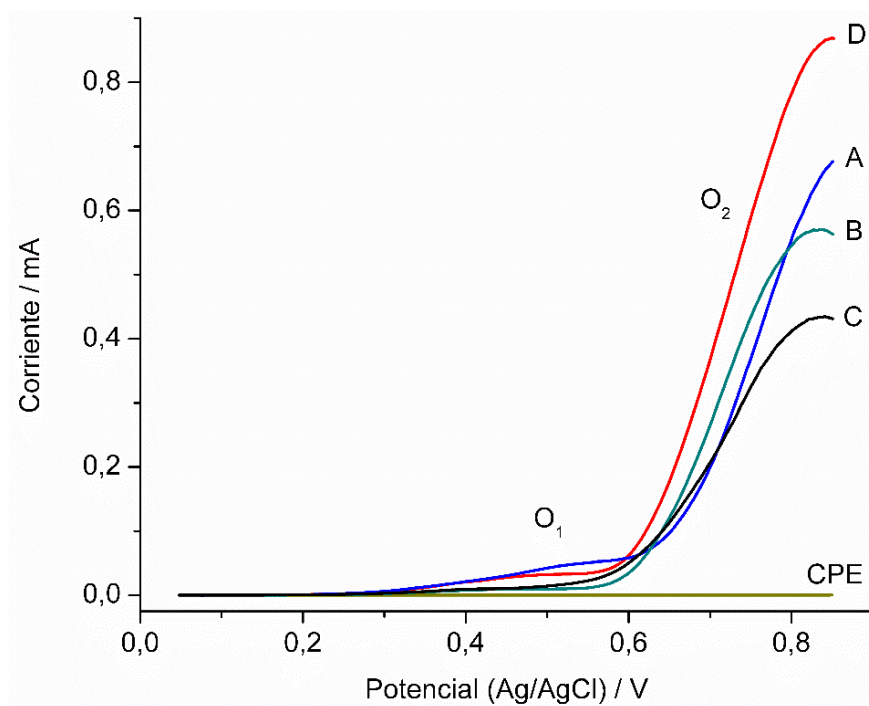
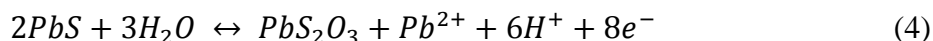
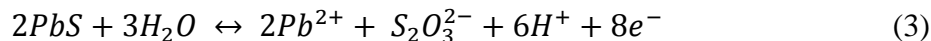
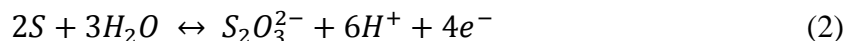


Figura 6. Voltamperogramas ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) de las muestras de galena A, B, C, D dispersas en electrodo de pasta de carbono y respuesta de un electrodo de pasta de carbono sin galena. Electrolito soporte: 0,1 M HClO₄. CPE: electrodo de pasta de carbono sin muestra mineral.

A potenciales más positivos que 0,6 V, la corriente aumenta significativamente. De acuerdo a información publicada en la literatura (Paul, Nicol, Diggle, & Saunders, 1978) (Nava, 2004), en

la región de potencial O_2 ocurre la oxidación de azufre, galena y tiosulfato [ec. (2-5)]. Es importante resaltar que a potenciales mayores que 0.8 V se presenta un máximo de corriente y posteriormente una disminución de la misma, lo que indica un proceso de pasivación debido a la formación de tiosulfato de plomo sobre la superficie de galena [ec. (4)]



El máximo de corriente del pico O_2 sigue el orden $D > A > B > C$, el cual está asociado de manera directa con la reactividad de las muestras. La diferente reactividad de las muestras de galena se debe a la asociación de galena con otros minerales sulfurosos, ya que la muestra D que solo presenta impurezas de cuarzo (el cual no es un mineral electroactivo) es la más reactiva. La menor reactividad de las muestras A, B y C puede estar relacionada con la formación de los pares galvánicos galena–esfalerita y galena–pirita (Cruz, Bertrand, Monroy, & González, 2001) (Urbano, Meléndez, Reyes, Veloz, & González, 2007), ya que en estas tres muestras se identificó la presencia de esfalerita o pirita. Debido a que el potencial de circuito abierto de la galena es más alto que el de esfalerita (Gu, Dai, Wang, & Qiu, 2004), este último se disuelve preferentemente protegiendo a la galena; sin embargo, no se asocia ninguna respuesta en corriente a la esfalerita debido a su alto valor de energía de brecha prohibida (Shuey, 1975). En la muestra B existe el par galvánico galena–pirita, por lo que la galena debería ser preferentemente disuelta (Cruz, Bertrand, Monroy, & González, 2001).

4.3 Semiconductividad de las Muestras de Galena

Se ha mostrado que el tipo de semiconductividad influye en la adsorción del colector en la superficie de galena cambiando su respuesta durante el proceso de flotación (Chen, Ke, Lan, & Li, 2015). Por tanto, la semiconductividad de las muestras de galena dispersadas en pasta de carbono fue determinada fotoquímica y electroquímicamente. Después de 300 s de realizar la medida de potencial de circuito abierto en la oscuridad, se irradiaron los granos de galena embebidos en pasta de carbono por 1825 s y posteriormente se suspendió la irradiación. En la Figura 7 se observa que al instante de irradiar los granos de galena hay un aumento progresivo del potencial hacia valores positivos, mientras que al suspender la irradiación el potencial decrece paulatinamente. El comportamiento antes descrito es característico de un semiconductor tipo p (Crundwell, y otros, 2015), así todas las muestras presentan este tipo de semiconductividad.

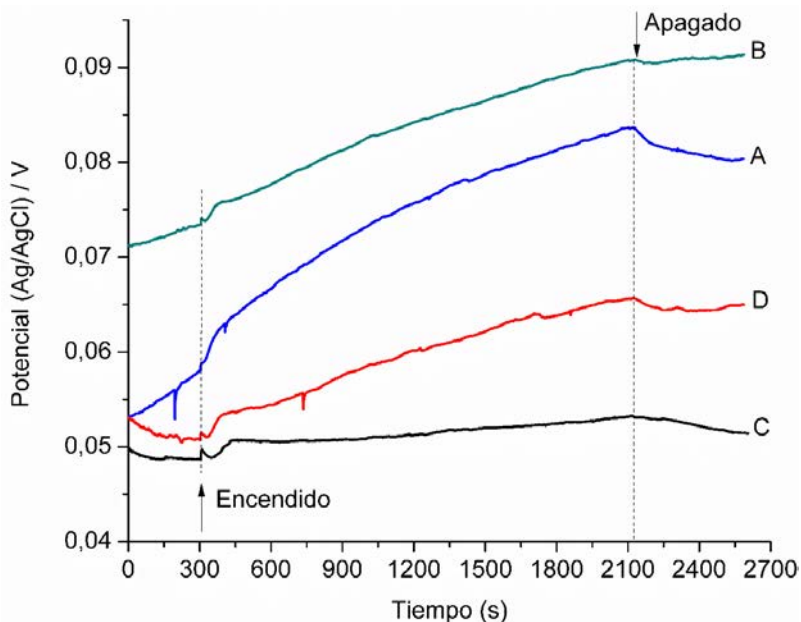


Figura 7. Comportamiento del potencial de circuito abierto de las muestras de galena A, B, C y D en contacto con una solución 0.1 M HClO_4 cuando la irradiación con un LED rojo de 1.89 eV es encendida y apagada.

Es importante mencionar que la brecha de energía prohibida de los granos de esfalerita (Eg ~ 3.5 eV) es mayor que la energía irradiada (1.89 eV) (Shuey, 1975), por lo que su presencia en la muestra no influye en la medición. Por otra parte, aunque la pirita tiene una brecha de energía de aproximadamente 1.2 eV, su contenido en la muestra B no es significativo para influir de manera importante en la foto respuesta. Con el propósito de corroborar los resultados anteriores, se realizaron medidas de capacitancia y análisis de Mott-Schottky (M-S). En la Figura 8 se presentan los gráficos M-S para las muestras de galena, en todos los casos se obtuvieron curvas con pendiente negativa, lo cual confirma que todas las muestras de galena tienen una semiconductividad tipo p. A partir del gráfico de M-S se obtuvieron los valores del potencial de banda plana para cada una de las muestras (Tabla 1), los cuales aumentan en su valor de potencial en el siguiente orden B < D < C < A. Este orden indica el aparente nivel de Fermi de cada una de las muestras de galena.

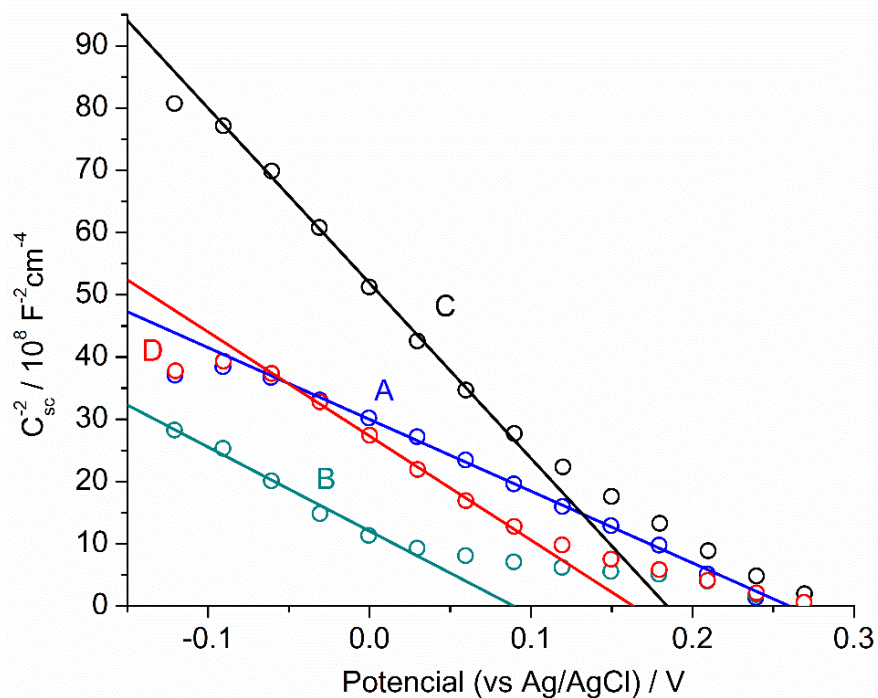


Figure 8. Gráficos de Mott-Schottky para las muestras de galena A, B, C y D obtenidas a pH 1. Electrolito soporte: 0.1 M HClO₄.

Tabla 1.

Potenciales de banda plana y nivel de Fermi en la escala del vacío absoluto para las muestras de galena determinados a pH 1.

Muestra	E_{fb} (vs SHE) / V	E_F (vs AVS)
A	0.468	-4.032
B	0.297	-4.203
C	0.393	-4.107
D	0.372	-4.128

4.4 Impurezas y Semiconductividad

Según la literatura (Shuey, 1975), las impurezas de elementos metálicos que sustituyen en la red cristalina al Pb en galena son Mn, Cu, Zn, As, Ag, Cd, In, Sb, Tl, y Bi (Chen, Wang, Chen, & Guo, 2011), de los cuales Cu y Ag fueron detectados por EDS en las muestras de galena (Tabla 1). Ambos elementos dopan a la galena y la convierten en un semiconductor tipo p; sin embargo, la presencia de estos elementos en galena puede ocurrir en forma de inclusiones de sulfuros o sulfosales (Meléndez, 2011), lo cual no modifica su tipo de semiconductividad. Además, debido a que los análisis volumétricos de EDS son de tipo semicuantitativo puede suceder que las impurezas que dopan a la galena no sean detectadas. Por lo tanto, se realizaron mediciones de XPS (límite de detección 0.1 %) para determinar las impurezas que se encuentran en la superficie de muestras de galena y que pueden dopar a la galena en las muestras estudiadas.

Tabla 2.

Análisis químico elemental realizado por EDS a las muestras A, B, C y D de galena.

Elemento	% atómico			
	A	B	C	D
C	14.71	25.33	22.19	29.86
O	31.98	07.83	17.96	11.84
Al	00.83	01.19	N.D.	N.D.
Si	12.48	N.D.	32.56	N.D.
S	45.05	35.71	23.06	28.71
Pb	25.18	31.16	10.98	23.23
Ag	00.57	00.21	00.00	00.13
Ca	N.D.	02.22	N.D.	10.42
Fe	01.16	01.26	01.02	00.60
Cu	00.80	00.67	01.46	00.65
Zn	16.02	15.24	15.63	N.D.

Nota: N.D. Elemento no detectado. Un valor de 00.00 indica que el elemento fue detectado pero no pudo ser cuantificado.

En la Figura 9 se presentan los espectros generales de XPS de las muestras de galena. El único elemento que fue detectado y que podría sustituir en la red cristalina al Pb en la galena fue Ag. Esto es indirectamente confirmado por la procedencia de las muestras, ya que de la región de donde provienen las muestras la galena es de tipo argentífera, por lo que la plata se extrae como un subproducto de la extracción del plomo. Los resultados de EDS y XPS revelan que las muestras de galena pueden contener cantidades muy pequeñas de inclusiones de otros minerales (por ejemplo, sulfuros o sulfosales de cobre o plata) en los granos de galena y esfalerita, o que existen

minerales sulfurosos que no pudieron ser detectados por difracción de rayos X (límite de detección 1 %).

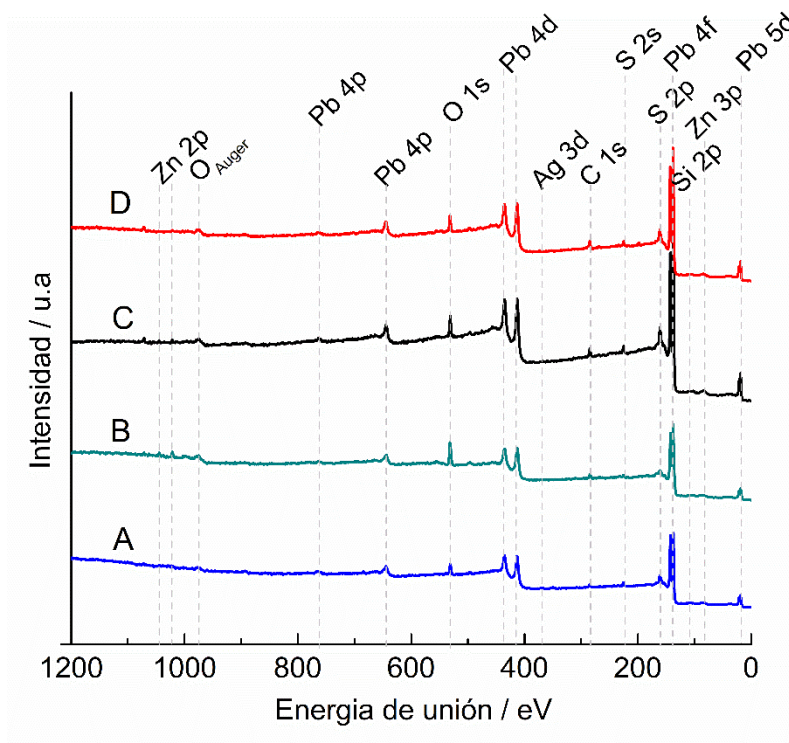


Figura 9. Espectros de XPS generales de las muestras de galena A, B, C y D.

En la Figura 10 se presentan los espectros de XPS de alta resolución de S 2p, Pb 4f y Ag 3d. Los espectros de XPS del S 2p son característicos del sulfuro S^{2-} mientras que los del Pb 4f muestran que se trata de Pb^{2+} , lo que indica que las muestras están compuestas de PbS. Sólo en el caso de la muestra B se observan contribuciones adicionales que ensanchan la base de los picos Pb 4f_{5/2} y Pb 4f_{7/2}, lo cual indica la oxidación superficial de esta muestra por la presencia de PbO. De acuerdo a la intensidad de los picos de XPS de alta resolución de Ag 3d, el contenido de Ag en galena aumenta en el orden B < D < C < A, lo que muestra el mismo orden que el que sigue el aumento en el potencial de banda plana, por tanto, esto se refleja el cambio en el nivel de Fermi de las muestras de galena.

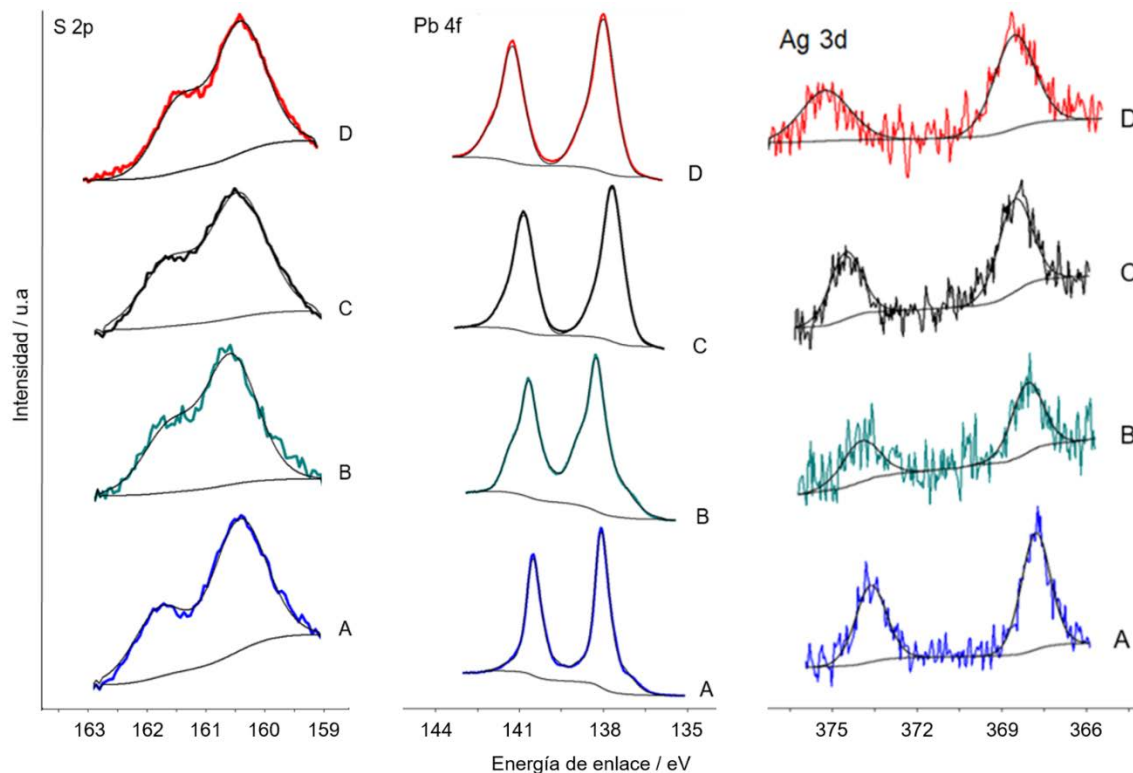


Figura 10. Espectros de XPS de alta resolución de S 2p, Pb 4f y Ag 3d para las muestras de galena A, B, C y D.

5. Recomendaciones

Se recomienda evaluar la metodología aquí desarrollada en concentrados de plomo, con el objetivo de mostrar cuál de las dos aproximaciones puede ser una mejor opción para determinar el tipo de semiconductividad en muestras multiminerales.

Así mismo, se sugiere realizar experimentos de flotación para mostrar la efectividad del método propuesto con muestras de galena de alta pureza y concentrados de galena que tengan distinto tipo de semiconductividad.

6. Conclusiones

Se determinó mediante medidas de OCP con irradiación monocromática y medidas de capacitancia de Mott Schottky que, las cuatro muestras de galena estudiadas tienen una semiconductividad de carácter tipo p. Este tipo de semiconducción se atribuye a que en la red cristalina de la galena (PbS) hay impurezas de plata que la dopan, cambiando el nivel de Fermi y con ello el borde de la banda de conducción. De esta manera se demuestra que hay una estrecha relación entre las impurezas que dopan al sólido y el tipo de semiconductividad.

La metodología aquí propuesta ofrece la posibilidad de determinar la semiconductividad de granos de galena dispersándolos en un electrodo de pasta de carbono. Aunque fue posible determinar el tipo de semiconductividad por un método fotoquímico y otro electroquímico, el primero requiere una instrumentación más sencilla porque sólo se necesita un electrómetro (el cual viene integrado en un potencióstato) y un LED; sin embargo, las medidas de capacitancia y los análisis de Mott-Schottky son más robustos porque permiten determinar otros parámetros como por ejemplo el potencial de banda plana.

La metodología aquí desarrollada puede ser muy útil a la industria minero metalúrgica para decidir las condiciones de flotación de concentrados de galena (por ejemplo, algún pretratamiento en el caso que el concentrado contenga galena tipo n), evitando el uso de pruebas metalúrgicas que requieren del consumo de grandes cantidades de agua, reactivos, y la generación de desechos, en comparación con el método aquí propuesto.

Referencias Bibliográficas

- Ahlberg, E., & Asbjörnsson, J. (1993). *Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of galena* (Vol. 34). Hidrometalurgia, p. 171-185.
- Beranek, R. (2011). “(Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. *Advances in Physical Chemistry*.
- Biel Soria, C. S., & Acevedo, R. D. (2011). *El depósito de sulfuros masivos polimetálicos de arroyo rojo, tierra del fuego (Argentina). Mineralogía, geoquímica y metalogénia*. Zaragoza: Universidad Zaragoza. Tesis Doctorado. Departamento de Ciencias de la Tierra, p. 129-179.
- Chen, J., Ke, B., Lan, L., & Li, Y. (2015). *Influence of Ag, Sb, Bi and Zn impurities on electrochemical and flotation behaviour of galena* (Vol. 72). *Minerals Engineering*, p. 10-16.
- Chen, J., Wang, L., Chen, Y., & Guo, J. (2011). *A DFT of the effect of natural impurities on the electronic structure of galena* (Vol. 98). *International Journal of Mineral Processing*, p. 132-136.
- Chen, Z., Deutsch, T., Dinh, H., Domen, K., Emery, K., Forman, A., & Kleiman-Shwarsstein, A. (2013). *Flat-band potential techniques*. Springer, Nueva York: Foelectrochemical Water Splitting, p. 63-85.
- Chmielewski, T., & Lekki, J. (1989). *Electrochemical investigation on adsorption of potassium ethyl xanthane on galena* (Vol. 2). *Minerals Engineering*. p. 387-391.

- Crundwell, F. K., Van Aswegen, A., Bryson, L. J., Biley, C., Craig, D., Marsicano, V. D., & Keartland, J. M. (2015). *The effect of visible light on the dissolution of natural chalcopyrite (CuFeS₂) in sulphuric acid solutions* (Vol. 158). Hydrometallurgy, p. 119-131.
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., & González, I. (2001). *Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach* (Vol. 16). Applied Geochemistry, p. 803-819.
- Daniel, T., Henry, J., Mohanraj, K., & Sivakumar, G. (2016). *AgSbS₂ and Ag₃SbS₃ absorber materials for photovoltaic applications* (Vol. 181). Materials Chemistry and Physics, p. 415-421.
- Gelderman, K., Lee, L., & Donne, S. W. (2007). *Flat-band potential of a semiconductor: Using the Mott-Schottky equation*. Revista de Educación Química, p. 685.
- Gu, G. H., Dai, J. P., Wang, H., & Qiu, G. Z. (2004). *Galvanic coupling and its effect on origin potential flotation system of sulfide minerals*. Journal of Central South University of Technology, p. 275-279.
- Han, J., Liu, Z., Guo, K., Zhang, X., Hong, T., & Wang, B. (2015). *AgSbS₂ modified ZnO nanotube arrays for photoelectrochemical water splitting* (Vol. 179). Applied Catalysis B: Environmental, p. 61-68.
- Hu, Y., Sun, W., & Wang, D. (2009). *Electrochemistry of flotation of sulphide minerals*. Springer, Berlín, Heidelberg: Electroquímica de Flotación de Minerales de Sulfuro, p. 244-268.
- Jianhua, C., Baolin, K., Lihong, L., & Yuqiong, L. (2015). *DFT and experimental studies of oxygen adsorption on galena surface bearing Ag, Mn, Bi and Cu impurities*. Minerals Engineering, p. 170-179.

- Meléndez, A. (2011). *Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales Ag₃AsS₃ (proustita) y Ag₃SbS₃ (pirargirita) en soluciones de cianuro: extracción de plata*. México: Universidad Autónoma Metropolitana, p. 9-12.
- Nava, J. (2004). *Estudio de la electrodisolución de concentrados de flotación: galena y concentrado complejo de cinc*. Iztapalapa: Universidad Autónoma Metropolitana. Tesis de Doctorado. Departamento de Química, p. 45-47.
- Nowak, P., Laajalehto, K., & Kartio, I. (2000). *A flotation related X-ray photoelectron spectroscopy study of the oxidation of galena surface* (Vol. 161). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, p. 447-460.
- Nozik, A. J., & Memming, R. (1996). *Physical chemistry of semiconductor–liquid interfaces* (Vol. 100). *The Journal of Physical Chemistry*, p. 13061-13078.
- Ogisu, K., Ishikawa, A., Shimodaira, Y., Takata, T., Kobayashi, H., & Domen, K. (2008). *Electronic band structures and photochemical properties of La-Ga-based oxysulfides*. *The Journal of Physical Chemistry C.*, p. 11978-11984.
- Paul, R. L., Nicol, M. J., Diggle, J. W., & Saunders, A. P. (1978). *The electrochemical behavior of galena (lead sulphide) – I. anodic dissolution* (Vol. 23). *Electrochimica Acta*, p. 625-633.
- Pauporté, T., & Schuhmann, D. (1996). *A study by impedance spectroscopy of the reactivity of freshly polished galena electrodes: oxidation and interaction with ethylxanthate* (Vol. 404). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, p. 123-135.
- Rothwell, R. (1903). *The mineral industry* (Vol. 12). New York: Scientific Publishing Company, p. 228.

- Scholz, F., Schröder, U., Gulaboski, R., & Doménech, A. (2015). *Electrochemistry of immobilized particles and droplets: Experiments with three-phase electrodes* (2 ed.). London: Springer.
- Shean, B. J., & Cilliers, J. J. (2011). *A review of froth flotation control* (Vol. 100). International Journal of Mineral Processing, p. 57-71.
- Shuey, R. (1975). *Galena - PbS, Sphalerite – ZnS in Semiconducting Ore Minerals*. Amsterdam: Elsevier, p. 260-321.
- Somasundaran, P., & Sivakumar, A. (1988). *Advances in Understanding Flotation Mechanisms*. Minerals and Metallurgical Processing, p. 5, 97-103.
- Urbano, G., Meléndez, A. M., Reyes, V., Veloz, M., & González, I. (2007). *Galvanic interactions between galena–sphalerite and their reactivity* (Vol. 83). International Journal of Mineral Processing, p. 148-155.
- Xu, Y., & Schoonen, M. A. (2000). *The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals* (Vol. 85). American Mineralogist, p. 543-556.
- Yang, B., Wang, L., Han, J., Zhou, Y., Song, H., Chen, S., & Tang, J. (2014). *CuSbS₂ as a promising earth-abundant photovoltaic absorber material: A combined theoretical and experimental study*. Chemistry of Materials, p. 3135-3143.

Apéndices

Apéndice A. Análisis comparativos por difracción de rayos X de las fases identificadas en la muestras A, B, C y D.

