

2/10



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE LA
GALENA EN ACIDO SULFURICO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A I
JOSE JAIMES VERA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D.F.

1989



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

Pág. 3

INTRODUCCION.....	4
CAPITULO I.- REVISION BIBLIOGRAFICA.	
a).-Generalidades de la electroquímica del PbS.....	7
b).-Naturaleza de la pasivación del PbS durante la disolución anódica en HCl.....	18
CAPITULO II.- TERMODINAMICA DEL SISTEMA Pb-S-H ₂ O.....	21
CAPITULO III.-DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
a).-Caracterización del mineral de llegada...	27
b).- Preparación del electrodo	30
c).- Equipo usado	31
d).- Voltametría cíclica.....	32
CAPITULO IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	35
CAPITULO V.- DISCUSION DE RESULTADOS Y	
CONCLUSIONES.	40
CAPITULO VI.- BIBLIOGRAFIA.....	50

De los minerales de plomo, la galena (sulfuro de plomo PbS) es la mayor fuente de materia prima para la obtención de plomo metálico. El procesamiento del PbS involucra varias etapas, entre ellas la flotación del PbS para separarlo de otros materiales y así obtener un concentrado de PbS que sea adecuado para la siguiente etapa del proceso.

El proceso de flotación del PbS está fundamentado en el rendimiento y gran selectividad que existe entre el PbS, que es un mineral hidrófobo, y los colectores tales como los xantatos. Se ha observado que la interacción entre el PbS y el colector es de naturaleza electroquímica (1). De aquí el interés de estudiar el comportamiento electroquímico del PbS, que es de lo que trata este trabajo.

La flotabilidad del PbS se ve entorpecida por una oxidación excesiva de la periferia de la partícula de PbS, pero por otro lado se ha observado que una muy ligera capa de óxido mejora la flotabilidad; este comportamiento es explicado en términos de la formación de azufre elemental en la superficie de la partícula por una oxidación anódica.

El objetivo de este trabajo es estudiar los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en la interfase de la galena y un medio ácido (H_2SO_4 , 0.1M, 0.5M, 1M), mediante la técnica de voltametría cíclica, estudiando la influencia de la velocidad de barrido de potencial y el pH sobre las reacciones electroquímicas que se lleven a cabo.

La estructura de la tesis es la siguiente:

I.- Revisión Bibliográfica; Con la cual se busco en la literatura, los estudios que se han realizado en el área de la electroquímica de los minerales.

II.- Termodinámica del sistema Pb-S-H₂O; en este capítulo se expone el diagrama E vs pH para el Pbs.

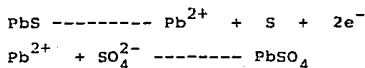
III.- Desarrollo experimental; se caracterizó el mineral, se prepararon los electrodos, se hicieron pruebas de corrosión contra tiempo y se aplicaron barridos de potencial en tres soluciones de diferente pH y a tres velocidades distintas.

IV.- Resultados Experimentales; aquí se presentan los resultados de manera gráfica.

V.- Discusión de resultados y Conclusiones; se analizan y se discuten los resultados y se concluye acerca de los mismos.

VI.- Bibliografía; se presenta la bibliografía necesaria sobre la cual se basó el presente trabajo y a la cual pueden acudir los interesados en el tema.

Resumen: Una vez efectuados los resultados experimentales se pudo comprobar que la electrodisolución de la galena en H₂SO₄ parece tener lugar según la siguiente reacción:



La formación de la película de PbSO₄ parece ser determinante, al bloquear la superficie del electrodo y pasivarlo.

Desde un punto de vista práctico, y referente a la disolución por vía electroquímica de la galena, existe una zona de potencial ($E > 600\text{mV}$ (ecs)) que proporciona un ataque acelerado con formación de S y PbSO_4 , aumentando la formación de este último producto a potenciales más nobles.

A bajos potenciales, la formación de S es predominante, pero la velocidad de ataque es muy pequeña.

C A P I T U L O I

REVISION BIBLIOGRAFICA

- a) GENERALIDADES DE LA ELECTROQUIMICA DEL Pbs.
- b) NATURALEZA DE LA PASIVACION DEL Pbs DURANTE LA DISOLUCION ANODICA EN HCl.

a) Generalidades de la Electroquímica del PbS.

La termodinámica y la electroquímica son de gran importancia para entender y controlar la disolución de un mineral. La termodinámica proporciona las bases para el estudio y cálculo de la dirección espontánea de la reacción. En el caso de la disolución de un mineral, los cálculos termodinámicos pueden determinar bajo que condiciones el mineral se puede disolver, teóricamente.

Desde un punto de vista ingenieril, lo más importante es la cinética o velocidad de disolución del mineral. Los sistemas en disolución no se encuentran en equilibrio y por lo tanto los cálculos termodinámicos no pueden ser aplicados para predecir la velocidad de disolución del mineral, debiendo tener en cuenta los factores cinéticos.

Todo proceso electroquímico consta de dos tipos de reacciones: una reacción anódica ó proceso de oxidación y una reacción catódica ó proceso de reducción. Durante la disolución electroquímica de un mineral, la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción (en términos de producción y consumo electrónico), y pueden ocurrir más de una reacción de oxidación y reducción.

En la cinética de las reacciones electroquímicas se encuentra que las velocidades de reacción están limitadas por una barrera de potencial que separa el estado inicial del final. En las reacciones electroquímicas, las de disolución entre ellas, se pueden modificar tales barreras, mediante variaciones del potencial de electrodo, es decir polarizándolo. El desplazamiento

es función del grado de desequilibrio y sirve para cuantificar la polarización (η).

$$\eta = E - E_{\text{corr.}} \quad (1.1)$$

Existen tres tipos de polarización: Polarización por activación representada por la ecuación cinética $\eta_a = \frac{+E}{B} \log \frac{i}{i_0}$ (1.2).

La polarización por activación es un proceso en el cual la etapa controlante es una reacción de transferencia de carga en la interfase metal-electrolito.

En la ecuación cinética, η_a es el sobrepotencial, B es una constante, e i es la velocidad de oxidación ó reducción en términos de densidad de corriente.

La ecuación 1.2 se conoce como ecuación de Tafel, y B "pendiente B " ó constante de Tafel.

Polarización por concentración.

La polarización por concentración se refiere a las reacciones electroquímicas. Esto se puede ilustrar en la figura (1.1) para el caso de evolución de hidrógeno. Aquí el número de iones de hidrógeno en solución es pequeño, y la velocidad de reducción es controlada por la difusión de iones hidrógeno a la superficie del electrodo. Nótese que en este caso la velocidad de reducción es controlada por procesos que ocurren dentro, en el seno de la solución, más que en la superficie del electrodo. La polarización por concentración generalmente predomina cuando la concentración de la especie reducible es pequeña (ejemplo ácidos diluidos, soluciones de sales aireadas).

La polarización por concentración durante la disolución

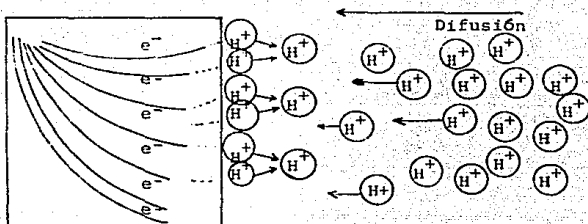


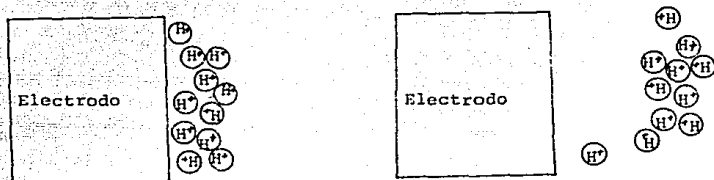
Fig. (I.1). Polarización por concentración durante la reducción de hidrógeno.

metálica es generalmente pequeña y puede ser omitida; esta es mucho más importante en las reacciones de reducción.

Cualquier cambio en el sistema, el cual incremente la velocidad de difusión, hará decrecer los efectos de la polarización por concentración y de aquí que incremente la velocidad de reacción. Así, incrementando la velocidad o agitación del medio, se incrementará la velocidad solo si el proceso catódico es controlado por polarización por concentración. Si ambas reacciones catódica y anódica son controladas por polarización por activación, la agitación no tendrá influencia sobre la velocidad de disolución.

Una ilustración más esquematizada del fenómeno de polarización por concentración de la reacción de desprendimiento de hidrógeno se muestra en la figura I.1, en donde a bajas velocidades de reducción, la distribución de los iones hidrógeno en la solución adyacente a la superficie del electrodo es relativamente uniforme.

A muy altas velocidades de reducción la región adyacente a la superficie del electrodo, está agotada en iones de hidrógeno.



Baja velocidad de reducción

Alta velocidad de reducción

Fig. (I.2). Gradiente de concentración esquematizados, durante durante la evolución de hidrógeno.

Si la velocidad de reducción aumenta, se llega a una velocidad límite, la cual está determinada por la velocidad de difusión de los iones hidrógeno a la superficie del electrodo.

Esta velocidad límite es la densidad de corriente límite (i_1). Esta, representa la velocidad máxima de reducción posible para un sistema dado; la ecuación que representa este parámetro es la siguiente:

$$i_1 = \frac{DnFC_B}{x} \quad (I.3)$$

Donde i_1 es la densidad de corriente de difusión límite, D es el coeficiente de difusión de los iones reaccionantes, C_B es la concentración de los iones reaccionantes en el seno de la solución, x es el espesor de la capa de difusión.

La ecuación I.3 muestra que la corriente de difusión límite es una función del coeficiente de difusión, la concentración de los iones en solución y el espesor de la capa de difu-

sión. Cualquier cambio que afecte estos parámetros influye en la corriente de difusión límite. Generalmente se observa que existe una relación lineal entre la concentración de iones reactivos en solución y la densidad de corriente de difusión límite indicada en la ecuación 1.3. El espesor de la capa de difusión depende de la forma particular del electrodo, la geometría del sistema, y las condiciones hidrodinámicas. La agitación tiende a decrecer el espesor de la capa de difusión debido a las corrientes convectivas y consecuentemente el incremento en la densidad de corriente límite de difusión.

La densidad de corriente límite de difusión es usualmente significativa solo durante los procesos de reducción y es generalmente despreciable durante las reacciones de disolución, debido a que existe un suministro casi ilimitado de átomos metálicos debidos al proceso de disolución. No obstante, la densidad de corriente límite de difusión de un sistema particular esta precisamente definido por la ecuación 1.3; la magnitud del espesor de la capa difusa es extremadamente difícil de calcular excepto para sistemas muy simples. El valor del espesor de la capa difusa debe ser determinado por mediciones experimentales

Si consideramos un electrodo en el cual no hay polarización por activación, entonces la ecuación de polarización por concentración es:

$$\eta_c = 2.3 \frac{RT}{nF} \log. (1 - i/i_1) \quad (1.4)$$

Una representación gráfica de la ecuación I.4 se muestra en la fig. 1.3. La polarización por concentración no aparece aparentemente hasta que la densidad de corriente neta de reducción llega hasta la densidad de corriente de difusión límite. La corriente neta de reducción llega asintóticamente hasta la densidad de corriente de difusión límite. Examinando la ecuación I.4 se ve que cuando la corriente de reducción neta es igual a la corriente de difusión límite, el sobrepotencial es igual a infinito.

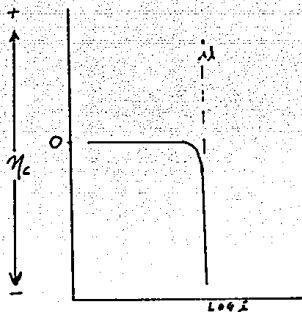


Fig. (1.3)

Curva de polarización por concentración
(proceso de reducción).

Polarización por resistencia Cuando el electrodo se recubre de capas de productos de corrosión poco conductores, o si la resistividad del electrodo es elevada, tiene lugar un desplazamiento apreciable del potencial cuanto mayor sea la corriente por efecto de la caída óhmica entre la superficie metálica y el electrodo de referencia.

En casos extremos de formación de películas de óxidos aislantes, la polarización de resistencia puede elevarse a varias decenas o centenares de voltios, como durante la anodización del aluminio,

niobio o tántalo.

Polarización combinada Sobre un electrodo se dan simultáneamente varios tipos de polarización, si bien una de ellas suele predominar claramente sobre las otras. La polarización total será :

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c + \eta_r \quad (I.5)$$

En soluciones acuosas, la polarización de resistencia puede normalmente despreciarse en las proximidades de E_{corr} , y η_c no suele ser importante a velocidades de reacción pequeñas, si bien crece su significancia en las reacciones de reducción, hasta controlar a veces el proceso parcial catódico. En estas condiciones la polarización por activación usualmente lleva el control.

Durante la disolución anódica, la polarización por concentración no es un factor decisivo, y la ecuación para la cinética esta dada por :

$$\eta_{dis} = B \log \frac{i}{i_0} \quad (I.6)$$

Durante el proceso de reducción tal como el desprendimiento de hidrógeno o la reducción de oxígeno, la polarización por concentración viene a ser la más importante, así como la velocidad de reducción se aproxima a la densidad de corriente de difusión límite. Las características de polarización para el proceso de reducción

se obtienen combinando las ecuaciones 1.2 y 1.4 con sus signos respectivos:

$$\eta_{\text{red}} = - \beta \log \frac{i}{i_0} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log (1 - i/i_1) \quad (\text{I.7})$$

La ecuación I.7 se ilustra gráficamente en la fig.1.4. La ecuación anterior se aplica a cualquier reacción de reducción y la ecuación I.6 a casi todas las reacciones de disolución anódica. Las excepciones para la ecuación I.6, son aquellos metales que muestran un comportamiento activo-pasivo.

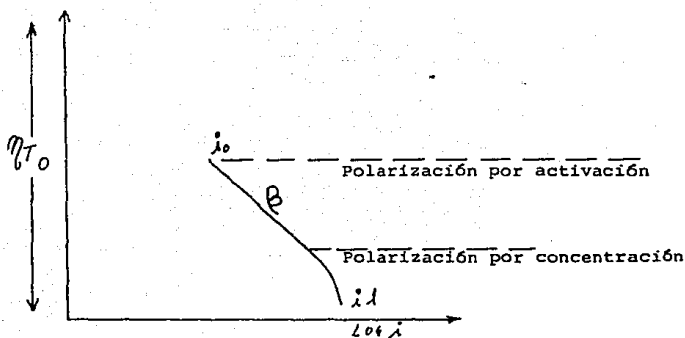


Fig. 1.4. Curva de polarización de activación y de concentración.

MODELO DE LA CAPA DE DIFUSION DE NERNST

Cuando se produce un cambio de las concentraciones en la interfase de los aceptores y donadores de electrones respecto a los valores que tienen en el seno de la solución, se producirá una variación de concentración con la distancia desde la interfase hasta el

seno de la solución. Sin embargo lo que importa en cuanto a la reacción de transferencia de carga es concerniente al gradiente de concentración en la interfase debido a que este gradiente desencadena el flujo de difusión j_D .

Incluso cuando existe una convección con flujo laminar del electrolito, el transporte en la capa (supuestamente) estancada, adyacente al electrodo, se produce por difusión y el gradiente de concentración en la capa rige al flujo j . Así usando la ley de Fick de difusión tenemos:

$$\frac{i}{nF} = j_D = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} \quad (1.8)$$

En general este perfil de concentración es tal que existe una variación lineal de la concentración, sobre pequeñas distancias desde la interfase aproximándose después asintóticamente al valor que tiene en el seno de la disolución.

En este contexto Nernst plantea una simplificación; se podría extrapolar la parte lineal de la gráfica como en la figura 1.5. que representa la concentración en función de la distancia hasta que ésta interseca el valor correspondiente a la concentración en el seno de la disolución a una distancia δ de la interfase. Entonces el gradiente de la concentración en $x=0$, es decir $(dC/dx)_{x=0}$, puede ser reemplazado por $(C^0 - C_{x=\delta})/\delta$ entonces:

$$\frac{i}{nF} = j_D = -D \frac{C^0 - C_{x=\delta}}{\delta} \quad (1.9)$$

En esta aproximación se puede considerar que la difusión tiene lugar en una región paralela a la interfase, es decir

a través de la capa de difusión de Nernst, de espesor efectivo δ .

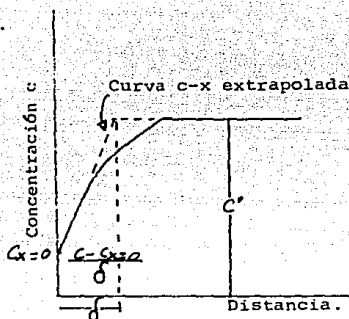


Fig.1.5 El espesor de la capa de difusión de Nernst se obtiene al extrapolar la parte lineal del cambio de concentración al valor de la concentración en el seno de la solución.

Existe siempre un gradiente de concentración en la interfase.

Si el perfil de concentración no es estabilizado por convección forzada, el espesor efectivo de la capa de difusión varía con el tiempo en el caso de difusión lineal semi-infinita, (ver ecuación 1.10) hasta que se establece la convección natural y este fija el perfil de concentración.

En el caso de convección forzada, por ejemplo agitando, donde el transporte convectivo de las especies hacia y desde el electrodo es mucho más rápido que por convección natural, los gradientes de concentración llegan a alcanzar distancias mucho menores a δ .

El valor preciso de la capa de difusión de Nernst δ , depende en gran medida de la efectividad de la convección forzada, siendo tanto menor, cuanto mayor sea su efectividad. Generalmente, la convección es laminar en aquellas zonas en que el valor de δ , y por tanto del gradiente de concentración, es gobernado por la geometría del electrodo, la viscosidad cinemática, el coeficiente de difusión y la velocidad del líquido causada por la agitación. El flujo turbulento es también involucrado cuando

el electrolito es agitado. Ambos tipos de convección han sido descritos por Levich (14).

Ya que δ representa sólo una propiedad aproximada y simplificada, esto dificulta evaluarla numéricamente desde el punto de vista de la teoría fundamental. Sin embargo, resulta que, de forma aproximada y en el sentido de indicar el orden de magnitud se puede introducir artificialmente un valor de δ de 0.05 cm en disoluciones de convección forzada, lo cual es útil para cálculos correspondientes a la electródica controlada por transporte. Cuando se induce una convección artificial (agitación por rotación del electrodo) en un medio, el valor depende enteramente del grado de agitación. El valor puede ser reducido a 10^{-3} cm y siempre a valores más pequeños con una agitación suficientemente alta.

La variación de δ con el tiempo, antes de introducir la convección natural depende de cómo se provoca el proceso de difusión. Si en el momento de $t=0$ se aplica una densidad de corriente constante, se puede obtener la variación de la capa de difusión efectiva a partir de las ecuaciones I.10 y I.11:

$$C^0 - C_{x=0} = - \frac{i}{nF} \frac{\delta}{D} = - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{D}}$$

$$\text{ó bien, } \delta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} \quad (\text{I.11.})$$

Las cuales indican que el espesor de la capa de difusión efectiva es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

Se puede también demostrar, que si se considera un proceso de transferencia de carga controlado por difusión, que se produce a un potencial constante a $t=0$, el espesor de la capa de difusión viene dado por :

$$\delta = \sqrt{\pi Dt} \quad (\text{I.10})$$

b) NATURALEZA DE LA PASIVACION DEL PbS DURANTE LA DISOLUCION ANODICA EN HCl.

Entre los pocos estudios realizados acerca de la electroquímica del PbS sin duda alguna destaca el realizado por Edward Ghali en 1982 (4).

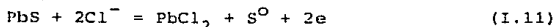
LO realizado por Ghali a grandes rasgos es lo siguiente:

Su primer experimento consistió en estudiar el comportamiento electroquímico del PbS en un medio fuertemente oxidante, que es el ácido HClO₄. Los resultados obtenidos sirvieron para concluir que éste medio no podía funcionar como lixivante del PbS debido al bajo rendimiento de disolución, y todo esto se debe a la formación de óxidos de plomo que entorpecen el mecanismo de disolución.

El segundo experimento realizado por Ghali fué utilizar HCl como medio lixivante que al reaccionar con PbS como lo muestra la reacción (I.10), da como producto el PbCl₂, el cual tiene un producto de solubilidad $K_{sp} = 1 \times 10^{-4}$ a 25°C en agua. Analizando con difracción de rayos x la superficie del electrodo utilizando (PbS) se observó que existen productos de pasivación sobre el electrodo los cuales son representados por los picos de la fig.(1.6)

Los estudios de rayos x han revelado que el pico A se debe a la reacción; $PbS + 2Cl^- = Pb^{2+} + 2Cl^- + S^0 + 2e$ (I.10)

El pico B aparece por la formación de PbCl₂ en la reacción



Y la formación de PbSO₄ es debida a la reacción;



La formación de estos productos de pasivación (S^0 , PbCl_2 , PbSO_4) ha sido reconfirmada por estudios potenciostáticos prolongados y a varios potenciales en las vecindades de los potenciales correspondientes a los picos A, B y C, la duración de cada experimento fué de 7 horas, siguiendo el cambio de la corriente con el tiempo se obtuvieron las curvas que se muestran en la fig.(1.6)

Las capas formadas en cada experimento sobre el electrodo fueron analizadas con microscopio electrónico de barrido y por difracción de rayos x y se encontro que a un potencial de 0.525V (en la región de potencial del pico A), existe la formación y acumulación de azufre globular en la superficie polarizada; sin embargo, el azufre formado no evita que el electrodo de PbS se siga disolviendo. La formación de azufre cristalino en forma globular es más pronunciada durante condiciones potencio-táticas prolongadas que bajo condiciones potenciodinámicas.

Cuando el potencial se polariza a un valor de 0.625 V se observe que una capa de PbCl_2 cubre casi toda la superficie del electrodo y el azufre globular se encuentra distribuido esporádicamente.

La naturaleza del azufre formado no es facil de estudiar debido a que se encuentra embebido en la capa amorfa de PbCl_2 ; su identificación es posible por la coloración amarillenta que da a la capa de PbCl_2 en la superficie. Agregando tolueno se disuelve el azufre y el color amarillento desaparece dejando un depósito blanco de PbCl_2 .

El electrodo se vuelve a polarizar en las vecindades de potencial de 0.8V En la región del pico C, identificandose una red amarillenta de cristales de PbSO_4 que cubría la capa amorfa de PbCl_2 .

La presencia de azufre elemental embebida en el depósito de PbCl_2 y PbSO_4 solo puede ser identificada con difracción de rayos X.

En este estudio se concluyo que el fenómeno de pasivación durante el proceso de disolución del PbS en una solución de HCl es debido a la formación de S , PbCl_2 y PbSO_4 en varias etapas de polarización anódica.

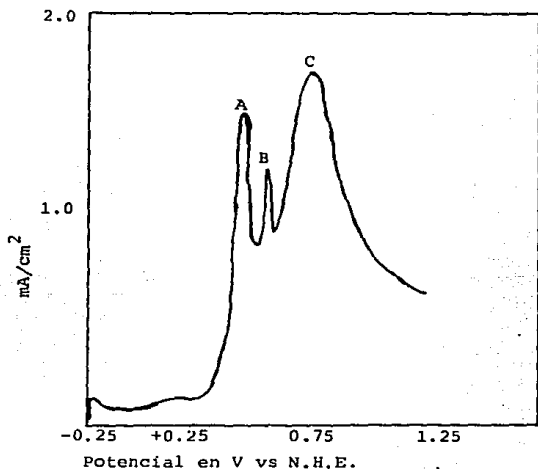


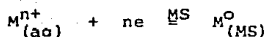
Figura 1.6 Curva anódica potenciodinámica para PbS en HCl 1.0M y una velocidad de barrido de 10mV/min.

C A P I T U L O I I

TERMODINAMICA DEL SISTEMA Pb-S-H₂O

TERMODINAMICA DEL SISTEMA Pb-S-H₂O.

El potencial de electrodo de un sulfuro metálico puede ser escrito en la misma forma que el potencial de un metal puro. Sin embargo en la ecuación de Nernst es necesario tomar en cuenta el potencial químico del metal en forma de sulfuro; es decir,



$$E = E_1 - \frac{2.3 RT}{nF} \log a_{M^{\circ}(MS)} + \frac{2.3RT}{nF} \log a_{M^{n+}} \quad (II-1)$$

Donde $a_{M^{\circ}}$ es la actividad de M° con respecto al estado estandar (el estado estándar de un metal puro).

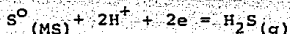
Recordando que en la regla de las fases de Gibbs, un mineral sulfurado simple "MS", a presión y temperatura constante tendrá un grado de libertad, el cual puede ser identificado con el potencial químico del metal puro $\mu_{M(MS)} = -RT \ln a_{M^{\circ}}$ mientras esté conteniendo solamente una segunda fase y ésta no sea en forma de azufre elemental, este potencial químico es la variable independiente en términos de la ecuación (II-1).

El mineral sulfurado tendrá asociado estequiométricamente un potencial químico. El potencial químico tendrá un límite superior y un límite inferior. Los límites describen la composición de los dos componentes en el diagrama de fases.

En la región donde el diagrama de fases sólo contiene una fase y esta es el sulfuro, por ejemplo sulfuro de plomo, el límite inferior corresponde al potencial del par, azufre elemental/sulfuro. Si la solución contiene iones del metal, la actividad del sulfuro puede obtenerse a partir de la actividad del ión metálico y

y del producto de solubilidad del sulfuro metálico.

El potencial de electrodo también puede escribirse en términos de la reacción electroquímica apropiada para el azufre, por ejemplo:



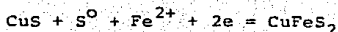
$$E = E_2^O - \frac{2.3 RT}{2F} \log f_{H_2S} + \frac{2.3RT}{2F} \log a_{S^O} - \frac{2.3RT}{F} pH \quad (II-2).$$

Donde f_{H_2S} es la fugacidad del $H_2S(g)$ y a_{S^O} es la actividad del azufre elemental en la fase sulfuro sólido. De hecho el potencial de la ecuación (II-2) es exactamente el mismo que el de la ecuación (II-1) debido a la relación entre la f_{H_2S} y la a_{Mn^+} en la fase acuosa.

En un sistema de un mineral ternario, tal como Cu-Fe-S ó Ni-Fe-S, donde se tiene más de un componente, y por lo tanto uno o más grados de libertad, la ecuación para el cálculo del potencial todavía puede ser escrita en la misma forma de la ecuación (II-1) o la ecuación (II-2). Pero la relación entre las actividades a_{M^O} y a_{S^O} en el sólido está sujeta a una variable

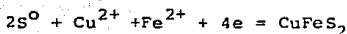
adicional; la actividad del segundo metal. El tratamiento termodinámico involucra las relaciones de Gibbs-Duhem para los sistemas de tres componentes.

Para un sistema de tres sulfuros, el sistema equivalente es de tres fases. En el caso en que existan tres sólidos en equilibrio entre sí es mucho más lento el proceso que para el caso en que exista una fase con dos sólidos y no vale la pena hablar de los detalles termodinámicos para el sistema de tres componentes. En muchos casos es mucho más útil considerar un proceso de dos pseudo-componentes. Por ejemplo, para el mineral calcopirita, el límite superior limita la estabilidad termodinámica en medio ácido y está expresado por la siguiente ecuación:



$$E = E_3^{\circ} + \frac{2.3 RT}{2F} \log a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (\text{II-3})$$

Esta reacción involucra tres fases sólidas: covelita (CuS), azufre (S⁰) y colcopirita (CuFeS₂). De hecho, la covelita nunca es considerada como producto de la descomposición de la calcopirita en los experimentos de oxidación anódica, como se observa en la reacción siguiente:



$$E = E_1 + \frac{2.3 RT}{4F} \log (a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}) \quad (\text{II-4})$$

La cual es relativamente reversible e involucra solamente dos fases sólidas. Esta, es la evidencia de que el azufre y el metal se separan en un experimento de oxidación anódica relativamente rápido y a bajos sobre potenciales.

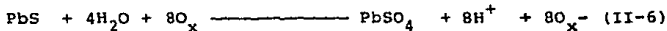
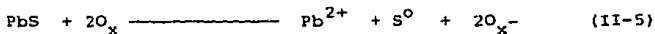
La reacción $\text{Cu}^{2+} + \text{CuFeS}_2 \longrightarrow 2\text{CuS} + \text{Fe}^{2+}$ en medios ácidos ocurre lentamente y a una temperatura de aproximadamente 180°C, pero la covelita es oxidada rápidamente por algún oxidante más fuerte que el Cu^{2+} .

La electroquímica y termodinámica de los minerales sulfurados se puede resumir en el contenido de los diagramas E-pH. Auxiliándose de estos diagramas se pueden predecir termodinámicamente las raciones electroquímicas que pudiesen llevarse a cabo en las diferentes regiones o intervalos de E-pH por lo tanto se tiene una idea de las zonas de estabilidad de los diferentes componentes del sistema en un medio acuoso. Pero el diagrama no nos da

nínguna información de la velocidad de descomposición o inestabilidad del sistema. Generalmente, en los diagramas de E-PH para minerales sulfurados se observa que el azufre es oxidado hasta sulfato solamente a grandes sobrepotenciales, debido a esto casi no se toman en cuenta las líneas que representan la producción de SO_4^{2-} . Sin embargo, la producción de sulfato a partir de un mineral sulfurado durante una polarización anódica a grandes sobrepotenciales es un estudio electroquímico de gran importancia.

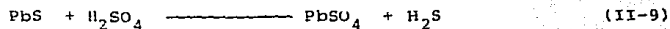
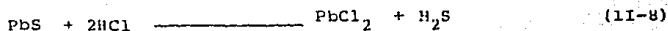
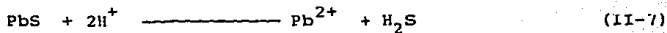
E. Peters (1) reporta que Brodie en 1967, estudió algunas reacciones electroquímicas del sistema PbS-HClO_4 diluido, posteriormente Majima (1), construyó el diagrama E-pH que se muestra en la figura 3.

Analizando un poco este diagrama se observa que se pueden predecir tres rutas para descomponer el PbS (2), que estarían expresadas por las siguientes reacciones:

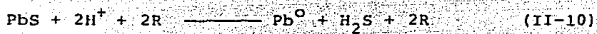


Las dos ecuaciones anteriores representan la descomposición del PbS por oxidación.

La descomposición ácida sería:

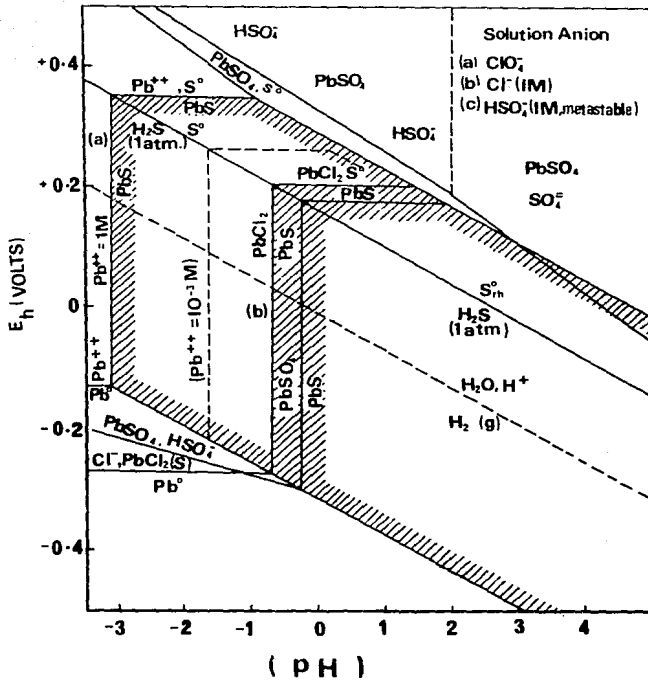


Una tercera descomposición sería por reducción.



La reacción (II-7) representa la disolución del PbS en una solución ácida de HCl (3).

Figura 3



C A P I T U L O I I I .

DESARROLLO EXPERIMENTAL

- a) CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE LLEGADA
- b) PREPARACIÓN DEL ELECTRODO.
- c) EQUIPO USADO.
- d) VOLTAMETRIA CICLICA.

a) CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE LLEGADA.

Se trabajó con galena (sulfuro de plomo PbS), proveniente de la Mina Real del Monte, Pachuca, Hgo. México.

El trozo de material pesaba 425 g, el cual fué cortado en forma de cubo de dimensiones de 1cm x1cm x 1cm; se obtuvieron 6 cubos, de los cuales 3 fueron utilizados para realizar un análisis semicuantitativo utilizando un microscopio electrónico de barrido, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla III-1.

Zona Analizada	Elemento en % en peso		
	Fe	Pb	S
Pirita de hierro	35.57	10.18	54.24
Maclas de PbS	0.03	86.88	13.08
Cristales planos de PbS	0.12	86.73	13.15

Tabla III- 1. Analisis semicuantitativo.

De tal material desmoronado se tomó una porción de 25g y se molio a 30 mallas; este fué cuarteado tomándose 3 muestras de 1g cada una. estas muestras se disolvieron con ácido nítrico calentando a 50°C y al enfriarse se aforó cada muestra con agua bidestilada a 100ml y se les realizó un análisis químico cuantitativo utilizando la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica para conocer la composición química del ma-

terial de llegada. los resultados se muestran en la tabla III-2.

Se determinó el % de humedad del Pbs manteniendo una muestra durante 4 horas en una estufa a una temperatura de 130°C - 150°C , calculando el % de humedad por pérdida de peso como sigue:

$$\% \text{ de Humedad} = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

Donde P_i = Peso inicial de la muestra (g).

P_f = peso final de la muestra (g).

Dando como resultado:

$$P_i = 3.0105$$

$$P_f = 2.8892$$

$$\% \text{ de humedad} = \frac{3.015 - 2.8892}{3.0105} \times 100 = 3.7$$

$$\text{Humedad} = 3.7 \%$$

La determinación del % de azufre se llevo a cabo en un cuantificador de Carbono - Azufre pesando tres muestras, dando los siguientes resultados:

Peso de muestra	% De azufre
0.1015 g	13.301
0.1120 g	13.402
0.1152 g	12.980

% de Azufre en el Pbs 13.22%.

Elemento	Contenido %	% Como Sulfuro	
Pb	68.02	PbS	81.98
S	13.22		
Fe Total	8.	FeS ₂	17.1%
Sb	0.57		
Cu	0.22		
As	0.125		
Zn	0.035		

Tabla III-2. Análisis Químico de la Galena.

Preparación del electrolito.

Se utilizó ácido sulfúrico de la marca JT. Baker con una pureza del 98.4% y densidad de 1.84 g/ml.

Las concentraciones de ácido experimentados fueron las siguientes:

0.1 Molar.
0.5 Molar.
1 Molar.

El electrolito se preparó de la siguiente manera:

Cálculo de las alicuotas que se tomaron de H₂SO₄ concentrado y se aforaron a 250 ml con agua bidestilada.

$$\text{Alicuota} = \frac{(\text{pm}) (M) / 1000 (250\text{ml})}{(\text{Puroza}) (\text{Densidad})}$$

$$1a. \text{ Alicuota} = \frac{(98 \text{ g}) (0.1M) / 1000 (250\text{ml})}{(0.984) (1.84\text{g/ml})} = 1.353 \text{ ml.}$$

$$2a. \text{ Alicuota} = \frac{(98 \text{ g}) (0.5M) / 1000 (250\text{ml})}{(0.984) (1.84\text{g/ml})} = 6.77\text{ml}$$

$$3a. \text{ Alicuota} = \frac{(98\text{g}) (1M) / 1000 (250\text{ml})}{(0.984) (1.84\text{g/ml})} = 13.53 \text{ ml.}$$

Las mediciones de pH a estas soluciones se hicieron con un pH-metro, obteniéndose:

Primera solución: 0.1M con un pH = 0.997

Segunda solución: 0.5M con un pH = 0.295

Tercera solución: 1M con un pH = 0.

b) PREPARACIÓN DEL ELECTRODO.

El problema que en esta etapa se presenta es que al tratar de cortar el cubo de PbS con un disco de carburo de silicio, el material se desmorona y es difícil obtener una cara de las mismas dimensiones en sus seis lados. Para obtener piezas de PbS de 1cm x 1cm x 1cm se cortan cubos grandes y con una lija se van rebajando hasta llegar a estas dimensiones.

Para hacer la conexión eléctrica se le hicieron unas pequeñas hendiduras en los fillos al cubo, de donde se amarró un hilo de cobre de 99.99 % de pureza

dándole dos vueltas lo más apretado posible; el alambre de cobre se introdujo en tubo de vidrio para protegerlo del ataque del ácido sulfúrico. Este arreglo se montó en una resina epóxica de colada en frío. Fraguada la resina se desmontó del molde y se pulió la cara visible del cubo. Para asegurarse de que la conexión eléctrica había quedado bien, se procedió a medir continuidad eléctrica entre el extremo del alambre y la cara pulida del cubo, obteniéndose una buena conductividad eléctrica, lo cual reconfirma que un mineral puede ser utilizado como electrodo (1), ya que su comportamiento es similar al de un electrodo de un metal puro.

c) EQUIPO USADO .

Para realizar el análisis semicuantitativo se utilizó un Microscopio Electronico de Barrido y Microsonda modelo 35 C.F. Ortec Sistema 5000 (de energía dispersiva).

En el análisis cuantitativo se empleó un Espetrofotómetro de Absorción Atómica de la marca Varian Modelo 1475.

Para determinar el % de azufre se utilizó un cuantificador de carbono y azufre marca Garry W. Dietert Co.

En los experimentos electroquímicos se empleó un potenciostato -galvanostato marca PAR modelo 173 con una interfase también marca PAR modelo 276, conectada a una computadora Apple II con su impresora ATI-1000.

Con este equipo se realizaron pruebas de potencial de corrosión contra tiempo y barridos de voltametría cíclica.

Las pruebas de voltametría cíclica también se corrieron en un potenciostato marca BAS modelo CV-74 con su respectivo

graficador BAS XY.

d). VOLTAMETRIA CICLICA.

El desarrollo de la experimentación fué el siguiente: después de preparado el electrodo y el electrolito se procedió a montar el arreglo que se muestra en la fig. III-C, y utilizando el potenciostato "PAR" se corrieron pruebas de potencial de corrosión contra tiempo, obteniéndose las curvas que se muestran en las gráficas III-E. Esta fué la primera etapa.

La segunda etapa consistió en aplicar con el potenciostato "PAR", Voltametría cíclica a tres electrodos en la siguiente forma:

- 1) Se introdujo el electrodo número 1 en la solución de H_2SO_4 0.1M y se le aplico tres barridos de potencial a tres velocidades distintas (10mV/s, 20mV/s, 30mV/s).
- 2) Se sacó el electrodo, se lijó con lija 600, se lavó con agua bidestilada y se introdujó en la solución de H_2SO_4 0.5M, se aplicaron los tres barridos de potencial (10mV/s, 20mV/s, 30mV/s).
- 3) El electrodo se lijó y se lavó, se introdujó en la solución de H_2SO_4 1M y se le aplicaron los tres barridos de potencial (10mV/s, 20mV/s, 30mV/s).
- 4) En cada electrolito y a su vez en cada barrido de potencial se aplicaron dos prebarridos.

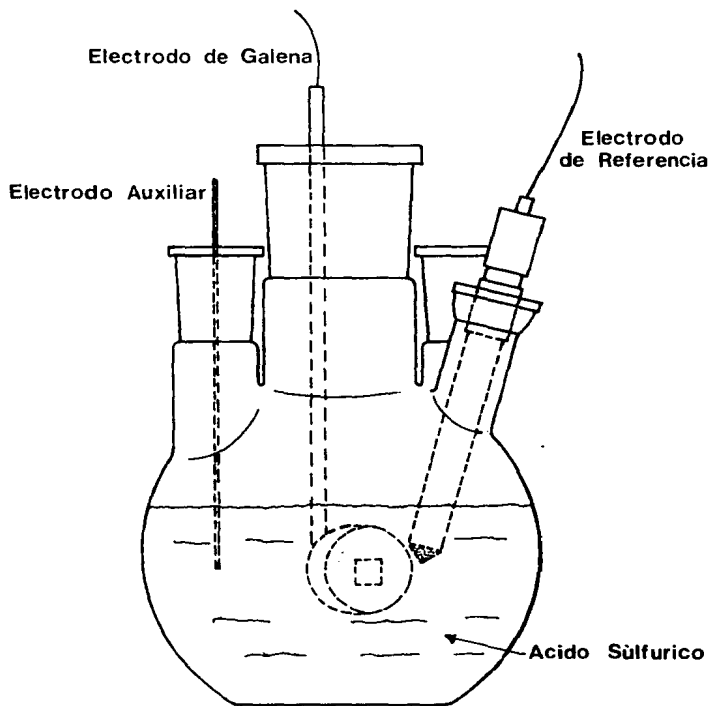
Los cuatro puntos anteriores fueron repetidos a los otros dos electrodos.

Las curvas obtenidas en esta etapa se muestran en las figuras 1 y 2.

La tercera etapa: Se utilizó el equipo de Voltametría Cíclica "BAS" para aplicar ciclos de potencial a los tres electrodos, efectuando tres barridos a cada electrodo. La velocidad de barrido se mantuvo constante a 10mV/s, obteniéndose las gráficas de las figuras 4,5 y 6.

Los electrolitos sólo se utilizaban en cinco barridos y se preparaban de nuevo con la finalidad de evitar que la concentración de algún ión que se produjera fuera aumentando y afectara las reacciones electroquímicas que se estuviesen llevando a cabo.

Para evitar en lo más posible la estática y caídas de voltaje, antes de cada experimento se midió continuidad eléctrica al circuito utilizando un multímetro.

FIGURA III-C**CELDA ELECTROQUIMICA**

C A P I T U L O I V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Figura 1
Electrodo 1
H₂SO₄

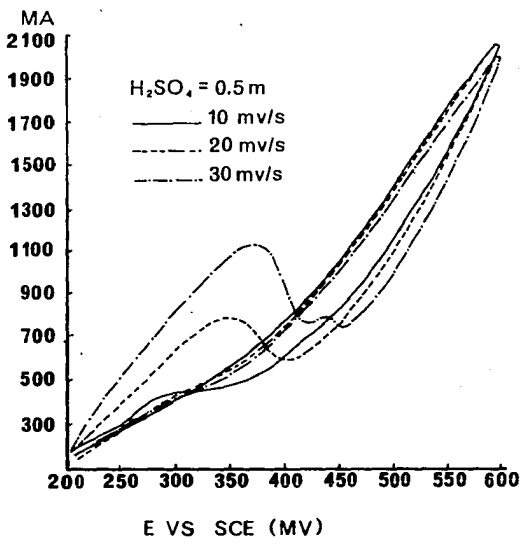


Figura 2
Electrodo 1
 H_2SO_4

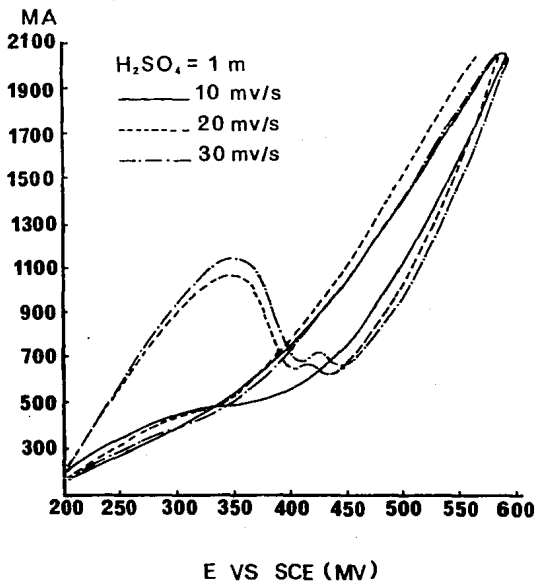


Figura 4

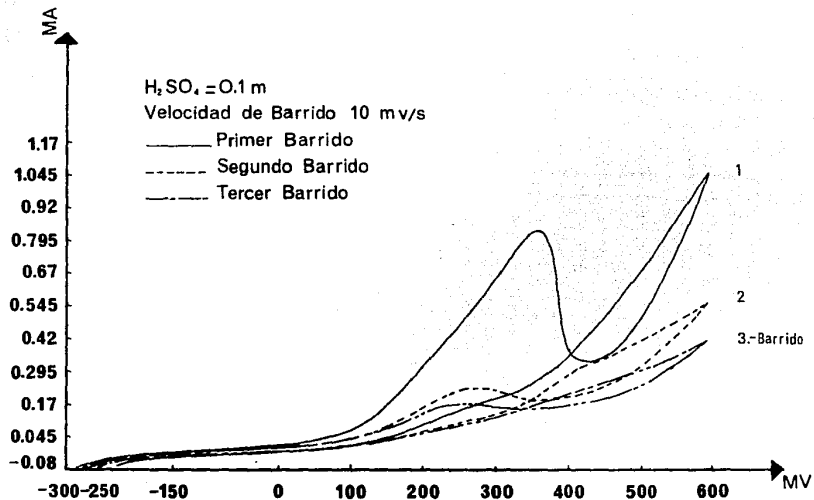


Figura 5

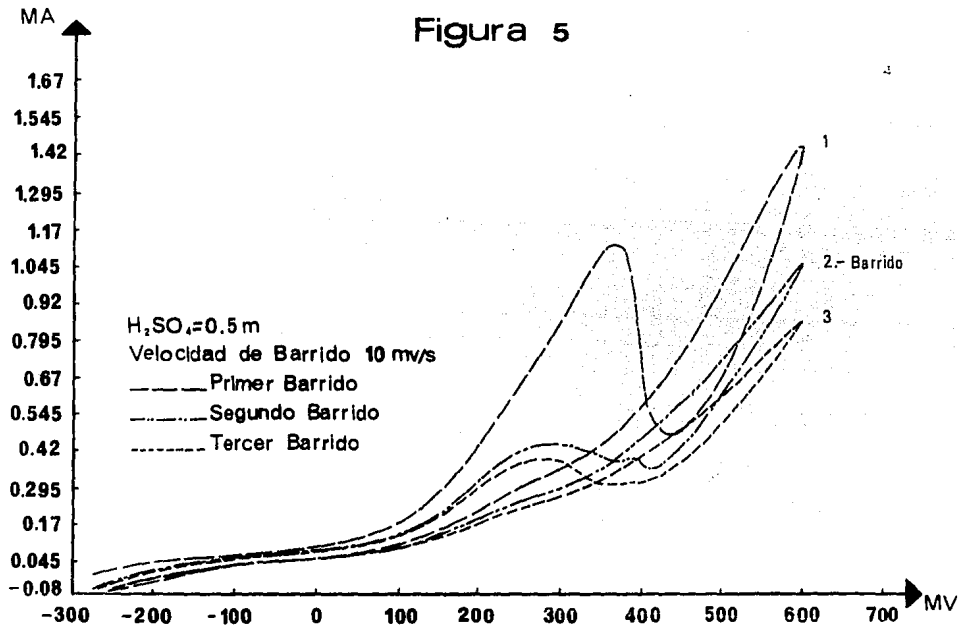
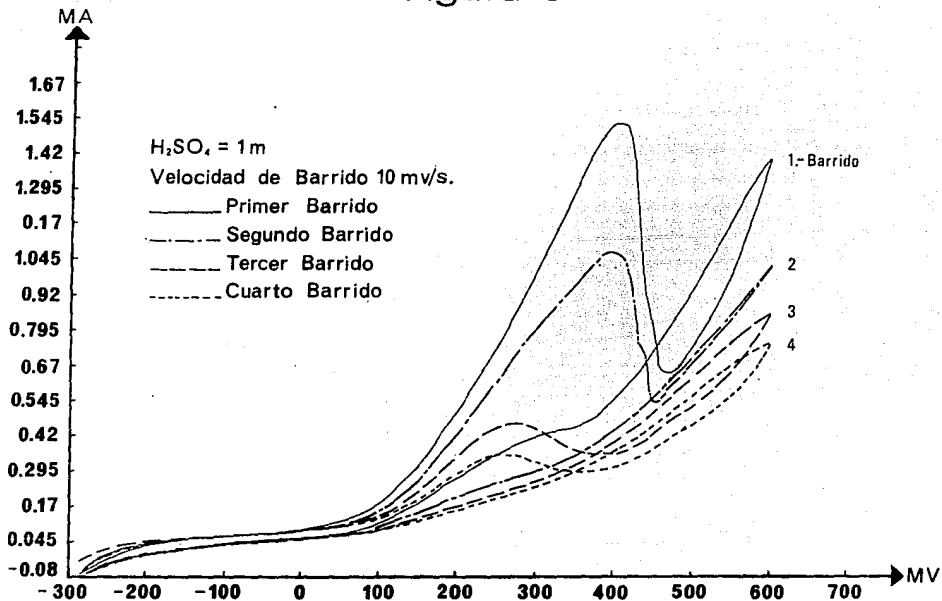


Figura 6



C A P I T U L O V

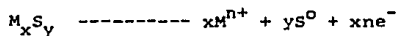
DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

DISCUSION DE RESULTADOS

Desde hace algunos años, se esta prestando una atención especial a los procesos electrometalúrgicos en medio acuoso de los sulfuros minerales, por las siguientes razones:

- a) Utilización creciente de energía eléctrica.
- b) Evitar la contaminación atmosférica por los compuestos de azufre.
- c) Obtención de metales de alta pureza y a menudo azufre elemental en una sola etapa.
- d) Posibilidad de tratar minerales de baja ley.

La mayoría de los sulfuros son semiconductores y pueden servir para conducir la corriente eléctrica a temperatura ambiente. Empleados como ánodos en una solución acuosa, dan lugar a la siguiente reacción.



Mientras que en el cátodo tiene lugar la reacción:



El estudio bibliográfico de los resultados obtenidos hasta la fecha permiten establecer una cierta correspondencia del comportamiento anódico de la galena en los diferentes medios (12). Las reacciones de electrooxidación de la galena pueden ser múltiples y complejas. Pueden hacer intervenir fenómenos de pasivación o compuestos metaestables que vuelven el proceso irreversible. En cada uno de los casos, la insolubilidad de las sales de Pb han limitado de manera considerable la disolución de

la galena. La selección de un electrolito adecuado es muy a menudo difícil de establecer. En este caso, se ha optado por el H_2SO_4 , ya que interesaba, en esta primera investigación conocer el comportamiento del mineral en un medio ácido oxidante. Buscando una correlación entre los resultados reportados en la bibliografía y así contribuir al estudio de la cinética y del mecanismo de la disolución anódica en medio de H_2SO_4 . En este trabajo se han obtenido las curvas potenciodinámicas de oxidación del PbS en medio de H_2SO_4 , controlando diferentes parámetros y estudiando el comportamiento de los electrodos. El objetivo es aportar nuevos elementos al estudio del comportamiento electroquímico de la galena en medio ácido.

VOLTAMETRIA CICLICA

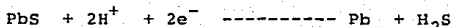
Se han obtenido los voltamogramas de electrodos de galena en el intervalo de potencial comprendido entre 200mV y 600mV (esc), con velocidades de barrido de 10, 20 y 30mV/s (figuras 1y2) para diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Se pueden observar tres picos (figura 1). El primero se sitúa alrededor de 350mV (esc), el segundo, a 420mV (esc) y el tercero a 600mV (esc), que puede llegar a confundirse con la oxidación del H_2O , por las zonas de potenciales a que tiene lugar. Hay que hacer notar que el segundo pico no se distingue siempre muy bien del tercero (solo a velocidades de 30mV/s) y para velocidades de 10mV/s desaparece. Así mismo para bajas velocidades de barrido del potencial, el primer pico casi desaparece, transformándose en una meseta.

Con el fin de estudiar la evolución de los picos, se han obtenido también los voltamogramas en las concentraciones de

H_2SO_4 estudiadas, a una velocidad de barrido baja (10mV/s) (figuras 4,5 y 6) que es con la cual solo aparecen dos picos. El tercer pico es el más importante al aumentar el número de barridos, ya que el primero se transforma en una meseta.

La forma general de una curva de voltametría cíclica se representa en la figura 1. Esta curva indica todas las reacciones que tienen lugar en el dominio de potencial barrido.

Del diagrama de Pourbaix (Pb-S- H_2O) figura 3, se puede observar que el ataque catódico de la galena tiene lugar mediante la reacción;

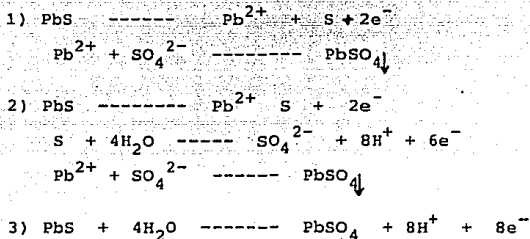


La disolución catódica de la galena va acompañada de la producción de H_2S , por lo que se ha intentado evitar la misma. El interés se ha concentrado en la disolución anódica.

La electrodisolución de la galena en H_2SO_4 presenta tres picos anódicos. El primero se sitúa alrededor de los 350mV (ecs). El diagrama E- pH indica la reacción de oxidación de H_2S a S. La intensidad de este pico disminuye con el número de barridos (figuras 4,5 y6) y el origen del mismo parece recidir en la oxidación del H_2S a S.

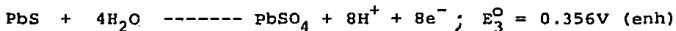
Trataremos el segundo y el tercer pico de una manera conjunta, ya que están muy próximos y el segundo desaparece a menudo a expensas del tercero. La presencia de dos picos indica la existencia de otras reacciones de oxidación de la galena, los productos de las cuales bloquean la superficie. El examen visual de un electrodo después de una experiencia revela la presencia de un depósito blanco muy adherente y algunos puntos amarillos. Estos puntos se disuelven en tolueno, lo que es característico del S.

El depósito blanco analizado por DRX corresponde a PbSO_4 . El PbSO_4 puede formarse por precipitación de los iones SO_4^{2-} de los iones Pb^{2+} disueltos. Los iones SO_4^{2-} provienen del propio ácido, pero también de la oxidación del S e incluso de la oxidación directa de la galena a PbSO_4 . Se pueden considerar las siguientes 3 hipótesis:



La segunda hipótesis implica suministrar una energía considerable al azufre (no conductor) para que se oxide a sulfato, lo cual no parece posible en las condiciones de potencial estudiadas.

Las hipótesis posibles reducidas a la 1ª y 3ª suponen las siguientes reacciones:



Estas dos reacciones por sus potenciales, deberían ser simultáneas.

Hay que señalar, sin embargo, que los valores de las concentraciones de los diferentes iones en solución cambian el potencial de su valor estándar. El potencial de la segunda reacción es mucho más sensible a los valores de las con-

centraciones de los iones que la primera.

$$E = E_1^0 + \frac{0.059}{2} \log a_{\text{pb}^{2+}}; \quad E = E_3^0 - 0.059\text{pH}$$

Debiendo señalar, no obstante que el involucrar 8 electrones demandará una corriente 4 veces mayor que la primera.

Es por esto que siempre se ha encontrado sobre el electrodo la presencia de S (1ª hipótesis), pese a que su dominio de estabilidad es muy restringido a pH ácidos (figura 3.). Hay que señalar también que la energía de formación del S amorfo debe ser menos grande que la del S cristalino, lo cual aumentaría el dominio de estabilidad del S.

A potenciales bajos, la superficie del electrodo estará cubierta de S, mientras que a potenciales más nobles se empezarán a formar cristales de PbSO_4 en cantidad creciente. Al mismo tiempo, la cantidad de S disminuirá, sin por ello anularse.

Una posible depolarización y por tanto, sobrepotenciales menos importantes pueden explicar el segundo pico del voltamograma. Se puede pensar que el S solo no puede bloquear la disolución de una manera sensible, a consecuencia de su porosidad, pero la polarización de concentración (sobrepotencial de difusión) al nivel de la porosidad y al cambio de estequiometría en una interfase activa y progresiva (en el fondo de los poros por ejemplo) puede llegar a controlar la velocidad de disolución. En este caso el bloqueo por el S y el de los poros, se añade al fenómeno principal (tercer pico) de bloqueo de la superficie por el PbSO_4 .

La figura 6 presenta la evolución del proceso anódico de

disolución después de una serie de barridos sucesivos. Para un potencial dado, por ejemplo 400mV, la intensidad de corriente disminuye con el número de barridos, lo cual es un indicio de que la acumulación de los productos de disolución juegan un papel importante sobre el mecanismo de pasivación. En este caso, la acumulación resulta de que los productos no se redisolven después del barrido catódico. (figura 1).

Fijando la atención en el primer pico se puede observar lo siguiente:

Sea s la velocidad de barrido del potencial. Para un electrodo de PbS, las funciones $i_p = f(s^{1/2})$, $V_p = f(s^{1/2})$ y $V_p = f(i_p)$ donde i_p es pico de corriente y V_p pico de voltaje; estas tres funciones graficadas son líneas rectas (figuras V-I, V-II).

De acuerdo con Gileadi (13) la primera función lineal significa que se trata de una reacción irreversible. Esta reacción es el bloqueo de la superficie por el S.

La carga o cantidad de corriente suministrada al electrodo en H_2SO_4 1M, entre el potencial de corrosión y el voltaje correspondiente (figura 2), se puede calcular a partir de ;

$$q = \int i dt = 1/s \int i dV$$

donde i = densidad de corriente.

s = velocidad de barrido del potencial.

La carga suministrada es prácticamente la misma, independientemente de la velocidad de barrido del potencial. Lo cual podría considerarse como una consecuencia de que la irreversibilidad de las reacciones anódicas aumenta con la velocidad de barrido

del potencial. A partir de una determinada velocidad de barrido, la irreversibilidad de las reacciones anódicas no aumenta sensiblemente la tasa de ataque. La carga suministrada al electrodo de PbS flutua alrededor de un valor medio, 6.5 C/cm^2 , que corresponde a la formación de una película sobre el electrodo.

Al aumentar el pH y de acuerdo con el diagrama de Pourbaix, se tiene una zona en la cual solamente el sulfato es termodinámicamente estable. Entonces, el potencial de la reacción y por tanto el del bloqueo, disminuyen con el pH. Además, la formación de sulfato está favorecida por el aumento de pH, lo cual significa que la intensidad del pico debe disminuir con el aumento del pH. Las curvas observadas van en este sentido (comparéanse las figuras 4 y 5).

En general, la acidez aumenta la disolución, lo que quiere decir que la intensidad del pico y el potencial del mismo deberían aumentar y disminuir respectivamente. Se puede observar un desplazamiento del voltaje del pico hacia valores menos nobles (más negativos).

CONCLUSIONES

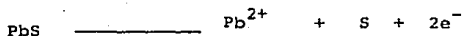
Con los resultados experimentales obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

- 1.- El comportamiento electroquímico de la galena en medio H_2SO_4 , presenta un voltamograma, que en su rama anódica presenta tres picos a altas velocidades de barrido y dos picos a bajas velocidades. Los dos picos más notables pueden asociarse a los siguientes procesos:

Pico I; Oxidación del H_2S a S.

Pico II; Disolución del Pbs con formación de $PbSO_4$.

- 2.- La electrodisolución de la galena en medio H_2SO_4 parece tener lugar según la siguiente reacción:



La formación de la película de $PbSO_4$ parece ser determinante, al bloquear la superficie del electrodo y pasivarlo.

- 3.- Desde un punto de vista práctico, y referente a la disolución por vía electroquímica de la galena, existe una zona de potencial (E 600mV (ecs)) que proporciona un ataque acelerado con formación de S y $PbSO_4$, aumentando la formación de este último producto a potenciales más nobles.

A bajos potenciales, la formación de S es predominante, pero la velocidad de ataque es muy pequeña.

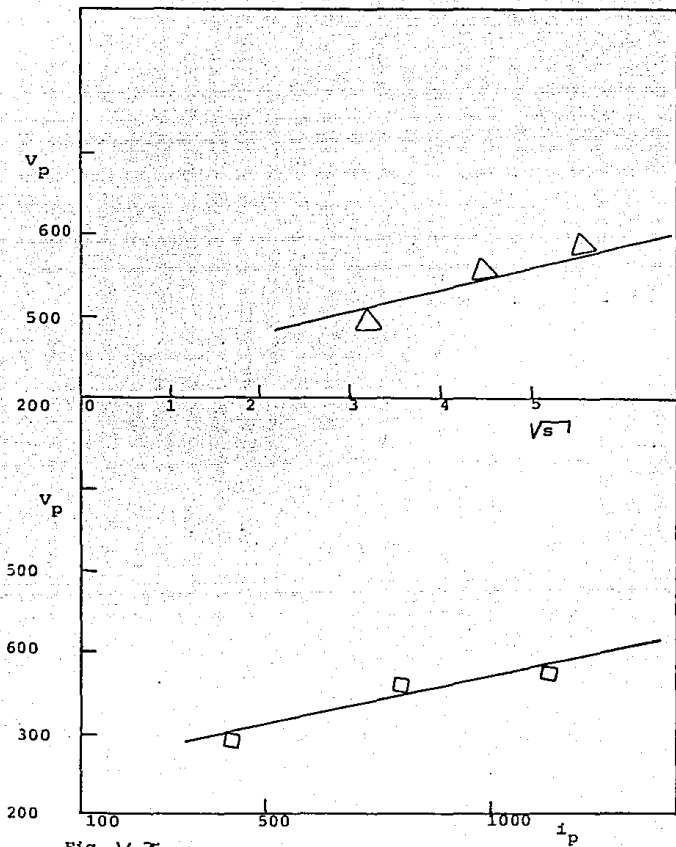
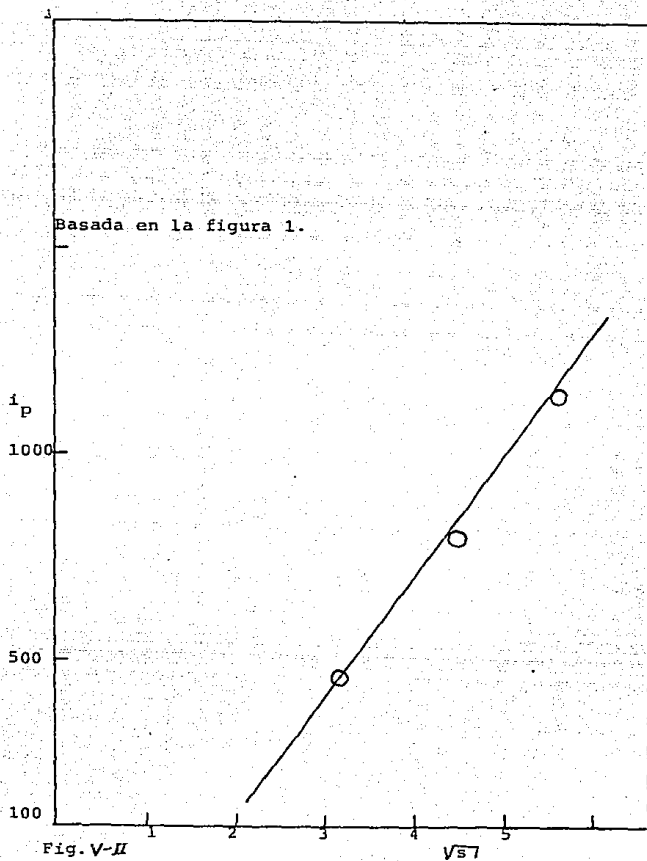


Fig. V-2



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

C A P I T U L O VI.

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- E. Peters: The Electrochemistry of Sulphide Minerals. Met. Trans. B. (1977) pag. 267-290.
- 2.- E. Peters: Direct Leaching of Sulphides; Electrochemistry and Applications. Met. Trans. B. vol. 7B. December (1976). pag. 505-517.
- 3.- Y. Awakura. S. Kamei. H. Majima: A Kinetic Study of nonoxidative Disolution of galena in aqueous acid solution. Met. Trans. B. vol. 11B. September. (1980). pag. 377-381.
- 4.- B. Dandapani. E. Ghali: The Nature of Passivation of Lead sulfide during anodic disolution in hidrochloric acid. Journal of the Electrochemical Society. vol. 129. (1982). pag. 271-276.
- 5.- D. Pavlov. Z. Dinevi: Mechanism of the Electrochemical. Oxidation of Lead to lead dioxide electrode in H_2SO_4 solution. Journal of the Electrochemical Society. vol. 127. (1980). pag. 855-863.
- 6.- P.E. Richardson. E.E. Maust. JR: Surface Stoichiometry of Galena in aqueous Electrolytes and its effect on Xanthate interactions. Flotation. A.M. Gaudin Memorial vol. I (1976). pag. 365-392.
- 7.- B.A. Lamping. T.J. O' Keefe: Evaluation of Zinc Sulfate Electrolytes and Electron Microscopy. Met. TRans. B. vol. 7B. december. (1976). pag. 551-558.

- 8.- F. Habashi, Miner.SA. Eng. 3.3 (1971).
- 9.- P.R. Kruesi. E.S. Allen and J.L. Lake. C.I.R Bulletin 6,81 (1973).
- 10.- B. Rason, "Mineralogy" W Freeman and Co. San Francisco (1959).
- 11.- P. Pascal, "Nouveau Traite de Chemie Minérale" vol.VIII. Rosson Et de Paris (1963).
- 12.-C. Gutierrez, Miner. Sci 5.2. (1972).
- 13.- E. Gileadi, E Kirowa and J. Pencer. " Interfacial Electro-chesmitry , An Experimental Approach" . Addison- Wesley, Londres (1975).
- 14.- V.G Levich. Phisicochemical Hidrodinamic. Prentice-Hall, Englewood cliffs. N.J. (1962).