

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UN CONCENTRADO  
DE FLOTACIÓN DE CALCOPIRITA  
EN UN MEDIO DE CULTIVO PARA MICROORGANISMOS  
TERMOFÍLICOS EXTREMOS**

Tesis que presenta

**I.B.Q. Alma Delia Luna Martínez**

Para obtener el grado de  
**Maestra en Ciencias (Química)**

Diciembre 2006

**Director de Tesis: Dr. Ignacio González Martínez**

Departamento de Química

Área de Electroquímica

13 de diciembre 2006

## Resumen

En las últimas décadas, el uso de microorganismos capaces de catalizar las reacciones de lixiviación de calcopirita -quizás el mineral de cobre más recalcitrante a la lixiviación- ha tomado una considerable importancia a nivel industrial, y a pesar de que las tasas de recuperación de cobre se han visto afectadas favorablemente por el uso de éstos, el proceso de biolixiviación es un proceso lento. La acción de los microorganismos sobre la oxidación de un mineral, está directamente relacionada al estado superficial del mismo; por lo que al pretender llevar a cabo cinéticas de biolixiviación de concentrados de calcopirita, se debe considerar que las bajas tasas de recuperación del metal, están directamente relacionadas a las condiciones superficiales del mineral, de esta manera es necesaria una caracterización de los estados superficiales en los medios de cultivo de los microorganismos.

En este trabajo se llevo a cabo la caracterización electroquímica de un concentrado de flotación de calcopirita, el cual tiene importantes impurezas de galena, esfalerita y pirita. El estudio electroquímico de estos concentrados se lleva a cabo utilizando electrodos de pasta de carbono-mineral, en medios electrolíticos similares a los medios en donde crecen microorganismos termofílicos extremos. De la variación del potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión, y no obstante a lo complejo del sistema, fue posible establecer que al entrar el mineral, en contacto con el medio de cultivo, sufre de manera espontánea, reacciones químicas que son dependientes de la temperatura, dando lugar a una superficie modificada y sumamente pasiva, lo cual puede ser responsable de los comportamientos cinéticos lentos de biolixiviación de minerales y concentrado de calcopirita, informadas en la literatura. Estudios de voltamperometría y de cronoamperometría, en el medio de cultivo y en 0.01M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> permiten identificar las zonas de potencial en donde especies químicas pasivas y activas son formadas en la superficie del concentrado mineral. Estos resultados permitirán controlar de manera más eficiente los estudios de las cinéticas de biolixiviación de concentrado.

## ÍNDICE

<b>Introducción</b>	2
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	4
1.1. Cobre	4
1.2. Calcopirita	6
1.3. Métodos de extracción del cobre	7
1.3.1. Proceso pirometalúrgico	7
1.3.2. Proceso hidrometalúrgico	8
1.3.3. Procesos hidrometalúrgicos contra pirometalúrgicos	9
1.4. Lixiviación de Calcopirita	11
1.5. Biolixiviación	13
1.6. Hipótesis	20
1.7. Objetivo	20
<b>Capítulo 2. Materiales y Métodos</b>	21
2.1. Medio de cultivo para bacterias termofílicas	22
2.2. Composición química del concentrado de flotación de calcopirita	22
2.3. Celda electroquímica	23
2.4. Electrodo de concentrado de calcopirita	25
2.5. Equipo	26

2.6.	Procedimiento experimental	26
<b>Capítulo 3. Resultados y Discusión</b>		<b>28</b>
3.1.	Caracterización del concentrado de Calcopirita soportada en pasta de carbono en el medio de cultivo y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.7 y 0.01M a temperatura ambiente	28
3.1.1.	Efecto de la variación del E <sub>λ-</sub> sobre la respuesta voltamperométrica	38
3.1.2.	Efecto de la variación del E <sub>λ+</sub> sobre la respuesta voltamperométrica	50
3.1.3.	Estudio cronoamperométrico del concentrado de calcopirita a Temperatura ambiente	59
3.1.4.	Caracterización voltamperométrica de los productos de electrodisolución anódica del concentrado después de una electrólisis a potencial constante, a temperatura ambiente	66
3.2.	Caracterización del concentrado de Calcopirita soportada en pasta de carbono en el medio de cultivo, a 70 °C	77
3.2.1.	Estudio cronoamperométrico del concentrado de calcopirita a 70 °C	82
3.2.2.	Caracterización voltamperométrica de los productos de electrodisolución anódica del concentrado después de una electrólisis de potencial constante a 70 °C	85
<b>Capítulo 4. Conclusiones</b>		<b>95</b>
<b>Referencias</b>		<b>97</b>



---

---

# INTRODUCCIÓN



## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el uso de microorganismos capaces de catalizar las reacciones de lixiviación de calcopirita -quizás el mineral de cobre más recalcitrante a la lixiviación- ha tomado una considerable importancia a nivel industrial. A pesar de que las tasas de recuperación de cobre se han visto afectadas favorablemente por el uso de éstos, el proceso de biolixiviación es un proceso lento; en parte por las bajas temperaturas (30-45 °C) a las cuales es posible trabajar, dada la naturaleza de las bacterias involucradas en el proceso. No obstante, la implementación de especies de microorganismos capaces de soportar mayores temperaturas (70-100 °C), ha permitido elevar las tasas de reacción. En algunos casos, especies formadas durante el proceso de disolución de la calcopirita, generan capas que pasivan la superficie del mineral. A pesar de la gran cantidad de estudios realizados, aún existe controversia sobre la naturaleza de estas capas. Existen, relativamente, pocos estudios, reportados en la literatura que se refieran al tratamiento de concentrados de calcopirita, sobre todo por la complejidad del sistema. Esto dificulta el planteamiento de estrategias viables para la optimización del proceso de recuperación de cobre. Por otro lado, los estudios previos de lixiviación, así como de caracterización de calcopirita pura se han realizado generalmente en disoluciones simples (por ejemplo  $H_2SO_4$ ), existiendo pocos informes sobre lixiviación de calcopirita, en un medio tan complejo como el que se requiere para el crecimiento de microorganismos. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el comportamiento electroquímico de un concentrado de flotación de calcopirita ( $CuFeS_2$ ) en un electrodo de pasta de carbono, en un medio de cultivo específico para microorganismos termofílicos, a fin de poder elucidar acerca de las especies formadas en la interfase mineral-medio; así como la influencia que tiene la temperatura en la formación de estas especies químicas.

# ANTECEDENTES

## 1. ANTECEDENTES:

### 1.1. Cobre

El cobre tiene una gran variedad de aplicaciones por sus propiedades, como son su elevada conductividad del calor y electricidad, la resistencia a la corrosión, así como su maleabilidad y ductilidad. Debido a su extraordinaria conductividad, sólo superada por la plata, el uso más extendido del cobre se da en la industria eléctrica. Su ductilidad permite transformarlo en cables de cualquier diámetro, a partir de 0,025 mm. Puede usarse tanto en cables y líneas de alta tensión exteriores, así como en el cableado eléctrico en interiores; cables de lámparas y maquinaria eléctrica en general: generadores, motores, reguladores, equipos de señalización, aparatos electromagnéticos y sistemas de comunicaciones.

Históricamente el cobre ha sido ampliamente utilizado para acuñar monedas y confeccionar utensilios de cocina y objetos ornamentales. En un tiempo era frecuente reforzar con cobre la quilla de los barcos de madera para proteger el casco ante posibles colisiones.

El cobre ocupa el lugar 25 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Frecuentemente se encuentra agregado con otros metales como el oro, plata, bismuto y plomo. El cobre se encuentra por todo el mundo en la lava basáltica, localizándose, el mayor depósito conocido, en la cordillera de los Andes en Chile, bajo la forma de pórfido. Este país posee aproximadamente el 25% de las reservas mundiales conocidas de cobre y a comienzos de 1980 se convirtió en el primer país productor de este metal. Los principales yacimientos se localizan en Chuquicamata, Andina, El Salvador y El Teniente.



Las principales fuentes del cobre son la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y la bornita ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ ), sulfuros mixtos de hierro y cobre. Otras menas importantes son los sulfuros de cobre calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y covelita ( $\text{CuS}$ ); la primera se encuentra en Chile, México, Estados Unidos y la antigua URSS, y la segunda, en Estados Unidos. La enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), un sulfoarseniato de cobre, se encuentra en la antigua Yugoslavia, Sudáfrica y América del Norte; la azurita, un carbonato básico de cobre, en Francia y Australia, y la malaquita ( $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), otro carbonato básico de cobre, en los montes Urales, Namibia y Estados Unidos. La tetraedrita ( $\text{Cu}_3(\text{Sb,As})\text{S}_3$ ), un sulfoantimoniuro de cobre y de otros metales, y la crisocola ( $\text{CuSiO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), un silicato de cobre son otros minerales de cobre. Estos entre otros minerales de cobre conocidos, de los cuales la Calcopirita, es el mineral de cobre más abundante y por lo tanto de una remarcada importancia.

Las principales zonas mineras de cobre en México se ubican al norte del país (Sonora, Chihuahua y Zacatecas) y en la Sierra Madre del Sur. (Lázaro, 1994).

## 1.2. Calcopirita:

Del griego chalkós: Cobre y pyro: fuego. Es el mineral de cobre más ampliamente distribuido y un de la principal fuente del mismo. Se compone de sulfuro de cobre-hierro ( $\text{CuFeS}_2$ ), una representación más adecuada puede ser  $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$  (Habashi, 1978), la cual refleja el hecho que el cobre en este mineral se encuentra principalmente en el estado cuproso, mientras que el hierro se encuentra en el estado férrico. Este mineral cristaliza en el sistema tetragonal con una dureza entre 3.5 y 4 y un peso específico entre 4.1 y 4.3. Tiene brillo metálico, su color es amarillo latón y con frecuencia está empañado o con irisaciones. Contiene el 34.5% de cobre, el 30.5% de hierro y el 35% de azufre. Se encuentra, en general, en vetas metálicas o en rocas más antiguas, muchas veces con pirita o sulfuro de hierro. La calcopirita se localiza en grandes yacimientos en Suecia, Alemania, República Checa, Hungría, Chile, Sudáfrica y Estados Unidos. Los yacimientos más importantes de España son los de Río Tinto y Linares; entre los principales distritos mineros de calcopirita en México se encuentran el distrito minero de Taxco, Real del Monte y Pachuca, y al norte del país en sonora, Monterrey y Coahuila.

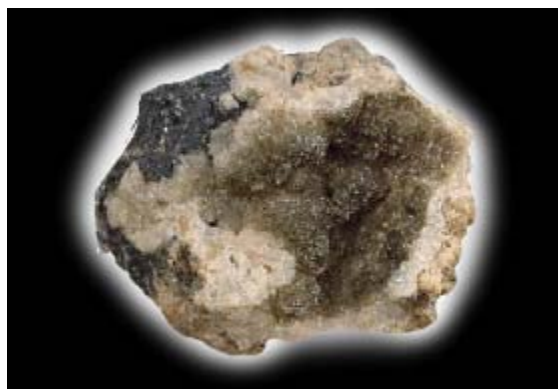


Figura 1.1. Fotografía de un mineral de Calcopirita

### 1.3. Métodos de extracción de Cobre:

Una vez obtenido el material de mina que contiene los sulfuros de cobre, a través de una serie de operaciones de reducción de tamaño y separación como trituración, molienda y flotación, es posible concentrar los sulfuros metálicos contenidos. Después de la concentración de los sulfuros minerales, éstos deben ser tratados por diferentes vías para la obtención de los metales de interés. Aquí entran en juego los diferentes procesos de la metalurgia. La metalurgia extractiva es el arte y la ciencia de extraer metales de sus minerales por métodos químicos. Actualmente se encuentra dividida en tres sectores: hidrometalurgia, pirometalurgia y electrometalurgia. La hidrometalurgia es la tecnología que extrae metales de minerales por métodos acuosos, la pirometalurgia por métodos vía seca a altas temperaturas y la electrometalurgia por métodos electroquímicos.

#### 1.3.1. Proceso pirometalúrgico:

La pirometalurgia recibe su nombre debido a que conlleva procedimientos metalúrgicos extractivos que implican el uso de temperaturas elevadas.

El procedimiento puede consistir de varias etapas entre las cuales podemos citar: (Lázaro, 1994)

- Secado: Se elimina el agua del mineral o concentrado, y en algunos casos también el aire por medio de calor.
- Calcinación: Durante esta etapa se elimina agua, CO<sub>2</sub> y otros gases que se encuentran entrelazados químicamente con el mineral en forma de hidratos, carbonatos u otros
- Tostación: su propósito principal es convertir los minerales, total o parcialmente, en óxidos para tratamientos posteriores. Para el caso particular de la calcopirita, el concentrado de cobre es parcialmente oxidado para producir calcina y dióxido de azufre. La reacción que toma lugar es:



- Fusión de concentrados

### 1.3.2. Proceso hidrometalúrgico

“Hidro” significa agua e “hidrometalurgia” es, entonces, el arte y la ciencia de extraer metales en solución acuosa. Es relativamente reciente si la comparamos con la pirometalurgia que es el arte más antiguo de producción de metales.

En general, la hidrometalurgia involucra dos pasos distintos (Figura 1.2):

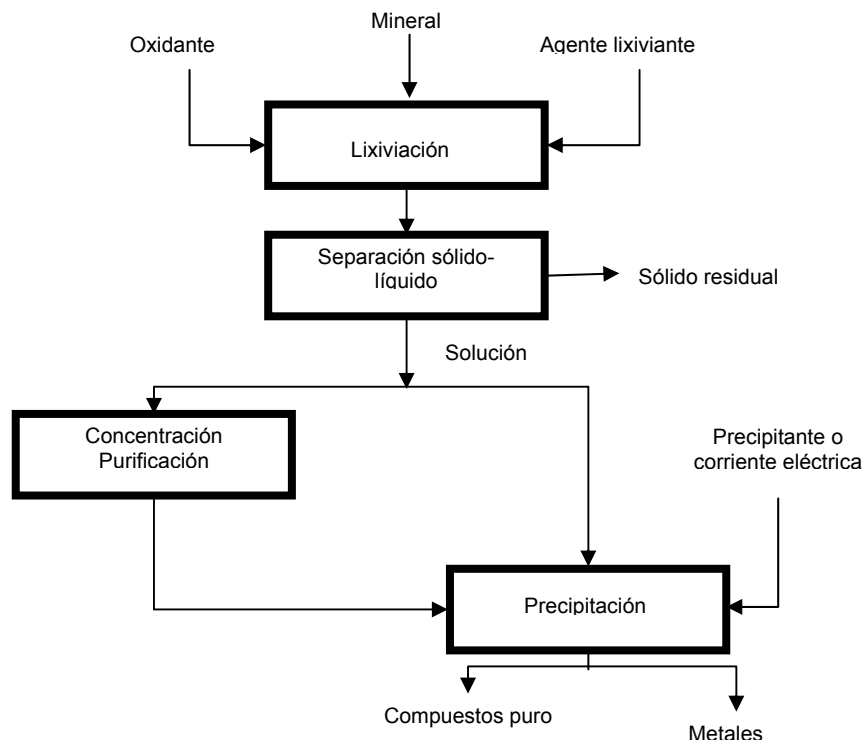


Figura 1.2. Proceso general de procesos hidrometalúrgicos (Habashi, 1999)

- Disolución selectiva de los metales de valor de un mineral, proceso conocido como lixiviación
- Recuperación selectiva de los metales de valor de la solución, una operación que involucra un método de precipitación.

Los procesos hidrometalúrgicos pueden ser usados para los siguientes propósitos.

- Recuperación de sales de sus depósitos. Por ejemplo, sal común, carbonato de sodio, potasa, etc.

- Producción de soluciones puras de las cuales, metales de alta pureza, pueden producirse por electrólisis. Por ejemplo, zinc, cadmio, níquel, cobre, oro y plata.
- Producción de compuestos puros los cuales pueden ser subsecuentemente usados para producir metales puros por otros métodos. Por ejemplo, componentes puros de aluminio, magnesio, uranio, y berilio son producidos por métodos hidrometalúrgicos pero los metales en si mismos son producidos ya sea por métodos electrometalúrgicos (aluminio y magnesio), o por pirometalurgia (uranio y berilio).

### **1.3.3. Procesos hidrometalúrgicos contra pirometalúrgicos.**

- En un principio, cuando los sulfuros minerales de alta ley abundaban, o bien, se trataban minerales menos complejos, era más conveniente el uso de procesos pirometalúrgicos. En estos procesos se utilizan hornos para la recuperación de metales. Sin embargo, con el agotamiento de tal materia prima, se ha tenido que volver la atención al tratamiento de minerales de baja ley, o minerales más complejos, por ejemplo la marmatita ( $ZnFeS_2$ ) los cuales deben ser tratados en cantidades mucho mayores de materia prima, tornándose en una mayor contaminación al medio ambiente y un mayor consumo de energía, por ejemplo para el tratamiento de hematina ( $Fe_2O_3$ ). Tales cantidades de materia no pueden ser tratados en la misma configuración de hornos, y por otro lado, una excesiva formación de polvo es producida.
- Uno de los mayores problemas de contaminación al medio ambiente por métodos pirometalúrgicos es la alta concentración de gases de  $SO_2$  formada durante el proceso, y a pesar de que existen métodos disponibles para procesarlos (por ejemplo formación de  $H_2SO_4$ ), éstos son caros y; en muchos casos, los gases producidos simplemente se emiten a la atmósfera. Por otro lado, los minerales de sulfuro pueden ser tratados por métodos hidrometalúrgicos, sin emisión de  $SO_2$  (el azufre

puede ser recobrado de manera elemental, el cual puede ser apilado o transportado a bajo costo).

- Debido a las altas temperaturas involucradas en los procesos pirometalúrgicos, las cuales son usualmente alrededor de 1200°C, las tasas de reacción son altas, pero son necesarias grandes cantidades de combustible. Para hacer el proceso económico es necesario un sistema para recobrar calor. El calor puede ser fácilmente recobrado de los gases calientes, sólo poco es recuperado del material fundido como escoria o metales Perdiéndose gran cantidad de energía. Más aún, el equipo necesario para economizar calor es pesado y caro. Por otro lado, en procesos hidrometalúrgicos, es necesario poco combustible debido a las bajas temperaturas involucradas (usualmente menores a 100°C). La economía energética usualmente no es un problema, pero las tasas de reacción son comúnmente bajas.
- El tratamiento de minerales complejos por métodos pirometalúrgicos resulta inconveniente debido a que la separación es difícil, en cambio con hidrometalurgia es posible.
- El tratamiento de minerales de baja ley resulta inconveniente por pirometalurgia debido a la gran cantidad de energía que se requiere para fundir la ganga de los minerales. Por el otro lado, esto es especialmente posible por hidrometalurgia si se usa un agente lixivante selectivo.
- Muchos residuos de procesos pirometalúrgicos son granulares e inocuos. Por ejemplo, la escoria, que es una fase de silicatos, puede ser almacenada en pilas expuestas al aire y lluvia sin peligro de disolución y contaminación del subsuelo y mantos acuíferos. Estos son sólo inaceptables desde el punto de vista estético. Por otro lado los residuos de los procesos hidrometalúrgicos consisten en sólidos finamente divididos. Si están secos, crean problemas de polvo, cuando existe viento o bien, cuando se mojan pueden liberar gradualmente iones metálicos en solución (drenaje ácido de mina), los cuales pueden

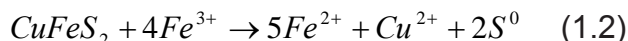
contaminar el medio ambiente. Sin embargo la disposición de los residuos de hidrometalurgia, representa, menos problemas que la disposición de gases por pirometalurgia.

Como se ha mencionado anteriormente el proceso hidrometalúrgico consiste de varias etapas, una de las cuales es la lixiviación del mineral; en esta etapa, el mineral se expone a un agente lixivante, el cual puede ser algún disolvente como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, cloruro férrico, entre otros.

Bajo ciertas condiciones, la calcopirita, no es soluble en ácido, pero puede ser oxidada por iones férricos en licores ácidos (Habashi, 1999)

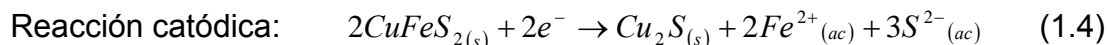
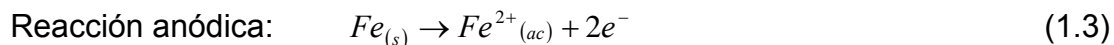
#### 1.4. Lixiviación de calcopirita

La extracción de metales de sulfuros minerales tales como calcopirita pueden ser procesos oxidativos, en los cuales el ion férrico es el oxidante y el sulfuro del mineral es oxidado a sulfuro elemental (Watling, 2006).



Se sabe que esta reacción es sensible al potencial redox; velocidades altas de disolución han sido medidas frecuentemente a bajos potenciales, en un intervalo de 0.45-0.65 V SHE (Peters, 1976; Tird et al., 2000; Hiroyoshi et al., 1997; 2001).

La calcopirita es muy estable en ácido diluido a temperatura ambiente, pero si una pequeña cantidad de hierro metálico es adicionada, una generación inmediata de H<sub>2</sub>S toma lugar (figura 1.5). La calcopirita es atacada permitiendo formar una fase rica en sulfuro de cobre, y hierro en solución de acuerdo con:



El ion sulfuro es liberado y con los iones H<sup>+</sup> en solución se forma H<sub>2</sub>S:



La reacción global:  $2CuFeS_{2(s)} + Fe_{(s)} + 6H^+_{(ac)} \rightarrow Cu_2S_{(s)} + 3Fe^{2+}_{(ac)} + 3H_2S_{(ac)}$ ..(1.6)

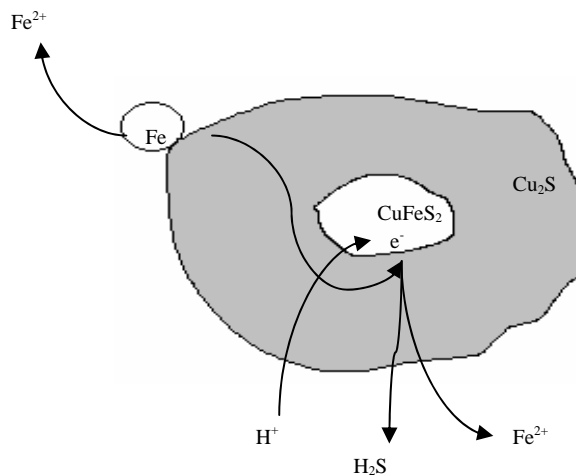
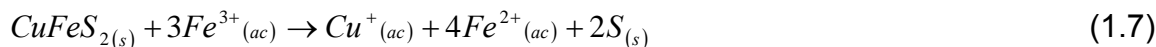
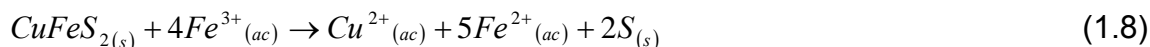


Figura 1.3. El hierro acelera la descomposición de calcopirita a Cu<sub>2</sub>S (Baur et al, 1974)

Sin embargo, si la calcopirita es tratada con alguna sal férrica como FeCl<sub>3</sub>, la reacción que toma lugar es (Habashi, 1999):



Con en exceso de Fe<sup>3+</sup> el cobre puede ser oxidado hasta:



Entonces en el caso de la lixiviación de la calcopirita, un agente que ataca al mineral es Fe<sup>3+</sup>, y en cualquier caso Fe<sup>2+</sup> es liberado.

En estas reacciones, el sulfuro que es liberado de la red cristalina, es oxidado a azufre elemental. Al principio, las velocidades de disolución suelen ser rápidas, sin embargo, éstas decaen rápidamente con el tiempo. Este estancamiento en la velocidad de disolución de la calcopirita es atribuido a la formación de capas que pasivan la superficie del mineral.

Varias estrategias para evitar la formación de capas pasivantes han sido ensayadas con algún éxito, por ejemplo la adición de catalizadores, como los iones plata (Ballester et al 1990, López Rivera, 2006).





Este incremento en la velocidad de lixiviación se debe (Miller and Portillo, 1979), a la acumulación de cristales de  $\text{Ag}_2\text{S}$  en la superficie de la calcopirita, originando el depósito de un azufre más poroso vía ecuación (1.10)

Por otro lado el uso de bacterias en la lixiviación de calcopirita ha mostrado ser una alternativa viable para la recuperación de cobre.

### **1.5. Biolixiviación:**

La biolixiviación es un término que actualmente se usa para designar la lixiviación de minerales asistida por microorganismos (Ballester et al 1990, Konishi et al, 1992; Boon et al, 1998; Ehrlich, 2001; Yuehua, 2001, Lizama et al, 2003)

Existen algunos trabajos que muestran que la oxidación química abiótica de varios sulfuros minerales es un proceso lento, en comparación con la reacción catalizada bacteriológicamente (Boon M., 2001); por ejemplo, la velocidad de oxidación de iones ferrosos por bacterias es  $10^6$  veces más rápida que la oxidación química a la misma temperatura, (Crundwell, et al 1996)

La tecnología microbiana presenta ventajas sobre los métodos no biológicos, entre los que se pueden encontrar (Watling, 2006):

1. Requiere poca inversión de capital (las bacterias pueden ser aisladas a partir de aguas ácidas de minas).
2. Bajos costos de operación necesarios para las operaciones hidrometalúrgicas, en comparación con los procesos convencionales.
3. Relativa ausencia de contaminación ambiental durante el proceso.
4. El tratamiento en las minas, de minerales de baja ley, que no pueden ser económicamente procesados por los métodos tradicionales.

La principal desventaja de la biolixiviación de sulfuros es que son procesos lentos en comparación con los procesos pirometalúrgicos. Sin embargo, las cinéticas de disolución del mineral pueden cambiar cuando dos minerales están en contacto eléctrico, como ocurre frecuentemente en el caso de los minerales. Por

ejemplo, la velocidad de disolución de pirita es más rápida que la de esfalerita, galena o calcopirita; pero cuando la pirita está en íntimo contacto con estos minerales, la situación es inversa (Sui, et al., 1995). Esta respuesta es debida a la interacción galvánica y puede ser aprovechada para mejorar las tasas de lixiviación de los sulfuros de interés.

El ataque de las bacterias al mineral, puede ocurrir por dos distintos mecanismos que se han denotado como “directo” e “indirecto” (Silverman and Erlich, 1964). En ambos mecanismos, directo e indirecto, los microorganismos catalizan la oxidación de iones ferrosos a iones férricos. (Fowler et al, 1998, Crundwell, 2003) El mecanismo directo involucra la catálisis bacteriológica de la disolución de sulfuros minerales, mediante la interacción bacteria-mineral cuando ésta se encuentra adherida a la superficie del mineral; Mientras que en el mecanismo indirecto las bacterias catalizan la oxidación de Fe II a Fe III, este último actúa como oxidante en la disolución del mineral.

Schippers and Sand (1999), sugieren que la acción indirecta del microorganismo sobre los sulfuros minerales como la calcopirita puede proceder por un mecanismo que ellos han nombrado Polisulfuro. La figura 1.6 ilustra este mecanismo.

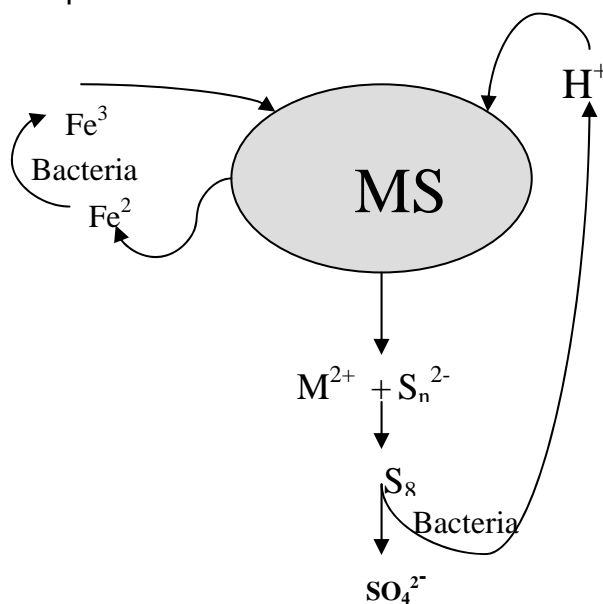
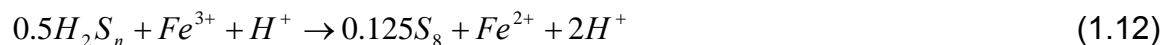
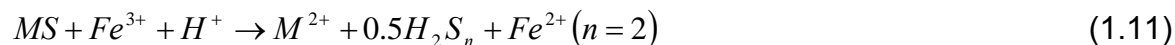


Figura 1.4. Proceso de biolixiviación vía polisulfuros. (Schippers & Sand, 1999) Donde MS puede ser ZnS, CuFeS<sub>2</sub> o PbS.

Las reacciones que toman lugar durante dicho proceso pueden resumirse como sigue:



Los microorganismos juegan, entonces, un papel importante en la biooxidación de calcopirita debido a que ellos pueden regenerar al oxidante férrico, el cual es reducido a su estado ferroso durante el ataque al mineral. (Hansford, 2001; Yahya et al., 2002)

La variedad en la composición mineralógica y los diferentes medios ambientes climáticos representan hábitats microbiológicos extremadamente complejos (Watling, 2006). Sólo un pequeño número de bacterias capaces de oxidar hierro y sulfuro han sido aisladas de sulfuros minerales (Tabla 1). Estos acidófilos extremos, tienen un pH de crecimiento óptimo menor de 3. Por muchos años, *Acidithiobacillus ferrooxidans* fue la cepa bacteriana dominante en la operación de biorreactores, operando a temperaturas por abajo de 40 °C. Sin embargo, *Leptospirillum ferriphilum* es relativamente más resistente a altas concentraciones de iones férricos, además de ser más tolerante a altas temperaturas y bajo pH, en comparación con *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Norris et al., 1988; Hansford, 1997; Schrenk et al., 1998)

No obstante de las ventajas mencionadas anteriormente, la biolixiviación de minerales sigue siendo un proceso lento, algunas estrategias han sido ensayadas con el fin de aumentar las cinéticas de oxidación de los minerales, una de ellas es el aumento en la temperatura del proceso; es por ello que tanto los microorganismos termófilos moderados como los hipertermófilos, también juegan un papel importante en el aumento de la eficiencia de la biolixiviación. A

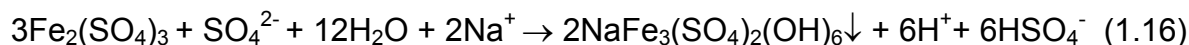
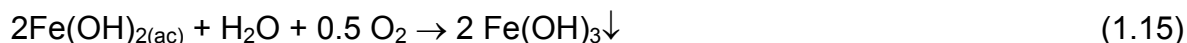
temperaturas más altas que 60 °C, *Sulfolobus metallicus* y *Metallosphaera* spp son las cepas más importantes en la biolixiviación (Hallberg and Johnson, 2001).

Tabla 1 (Watling, 2006)

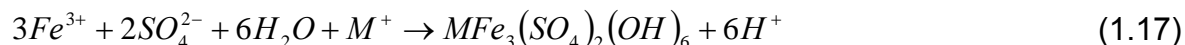
Organismo	Sustratos de crecimiento reportados	características
<i>Acidianus ambivalens</i>	S oxidación y reducción	Hipertermófilos
<i>Acidianus brierleyi</i>	Sulfatos	pH optimo 1.5–2.5
<i>Acidianus infernus</i>	Fe oxidación	
“ <i>Acidianus tengchongensis</i> ”		
<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	Mixótrofo, Fe oxidación y reducción, Sulfatos	Termófilos moderados pH optimo 2
<i>Acidiphilium</i> spp	Heterótrofo obligado	Mesófilos
<i>Acidiphilium SJH</i>	S oxidación, Fe(III) reducción	P optimo ~2–3
<i>Acidiphilium acidophilum</i>	Autótrofo facultativo, S oxidación, Fe(III) reducción	Mesófilos pH optimo ~2–3
<i>Acidithiobacillus albertensis</i>	Autótrofo	Mesófilos
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	S oxidación, Sulfatos	pH 2–4
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Fe(II) oxidación; Fe(III) reducción Como un anaerobio facultativo	
<i>Acidithiobacillus caldus</i>	Mixótrofo, S oxidación, Sulfatos	Termófilos moderados, pH optimo 2–2.5
<i>Acidolobus aceticus</i>	Heterótrofo S reducción a H <sub>2</sub> S	Hipertermófilos pH optimo 3.8
<i>Alicyclobacillus</i> spp	S oxidación, Sulfatos	Mesófilos— Termófilos moderados
“ <i>Alicyclobacillus disulfidooxidans</i> ”	Autótrofo facultativo,;	pH 1.5–2.5
“ <i>Alicyclobacillus tolerans</i> ”	Mixótrofo, Fe(III) reducción	
“ <i>Ferrimicrobium acidiphilium</i> ”	Heterótrofo, Fe(II) oxidación, sulfatos Fe(III) reducción	Mesofilos, pH optimo 1.7–1.8
<i>Ferroglobus placidus</i>	Fe oxidación	Termófilos, pH neutral
“ <i>Ferroplasma acidarmanus</i> ”	Autótrofo	Termófilos moderados
“ <i>Ferroplasma cypreacervatum</i> ”	Fe oxidación	pH 1–2
<i>Ferroplasma acidophilum</i>	Pirita oxidación	
<i>Ferroplasma MT17</i>		
<i>Hydrogenobaculum acidophilum</i>	S, H oxidación para producir ácido sulfúrico	Termófilos, pH optimo 3–4
<i>Leptospirillum ferriphilum</i>	Fe oxidación	Mesófilos, algunos termotolerantes
<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	Pirita	pH 1.6–1.9
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Fe oxidación, pirita	Mesófilos, pH optimo 1.5–1.7
<i>Metallosphaera sedula</i>	S oxidación	Termofilos
<i>Metallosphaera prunae</i>	Sulfatos	pH 1–4
“ <i>Metallosphaera hakonensis</i> ”		
<i>Sulfobacillus acidophilus</i>	Fe(II) oxidación; Fe(III) reducción, sulfatos	Termófilos moderados
<i>Sulfobacillus thermo sulfidooxidans</i>	S oxidación	pH 1–2.5
<i>Sulfolobus metallicus</i>	Quimioautótrofos estrictos	Hipertermófilos
“ <i>Sulfolobus rivotincti</i> ”	S oxidación, sulfatos	Varios intervalos de pH 1–4.5
<i>Sulfolobus shibatae</i>		
“ <i>Sulfolobus tokodaii</i> ”		
<i>Sulfolobus yangmingensis</i>		
“ <i>Sulfolobus</i> ” JP2 y JP3		
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	Heterótrofo	Hipertermofilos
<i>Sulfolobus solfataricus</i>	N o S oxidación	pH 2–4.5
<i>Sulfurococcus yellowstonensis</i>	S y Fe oxidación	Hipertermofilos
<i>Thiobacillus prosperus</i>	S y Fe oxidación, sulfatos	Mesófilos, pH optimo 2
<i>Thiomonas cuprina</i>	Soxidation, sulphides	Mesofilos, pH optimo 3–4

No obstante que la implementación de estrategias para acelerar la lixiviación de calcopirita han dado resultados favorables, el principal problema es que poco se sabe de la naturaleza de las capas que promueven la pasivación del mineral y por ende, de las bajas tasas de recuperación de metales, es por ello que numerosos estudios sobre la formación y naturaleza de estas capas han sido realizados.

La naturaleza de estas capas de pasivación está determinada por las condiciones en que se generan; por ejemplo, cuando se tienen potenciales altos, las altas concentraciones de hierro férrico y la presencia de iones sulfatos promueven la formación de jarositas (hidroxosulfatos de hierro), (Yahya et al., 2002) formando precipitados de acuerdo al siguiente esquema (Dutrillac, 1981; Hirato et al., 1987):



Debido a que los microorganismos son particularmente eficientes para oxidar iones ferrosos a férricos, las condiciones de biolixiviación típicas exhiben potenciales redox altos, alrededor de 0.65-0.70 V SHE. (Watling, 2006). Una consecuencia de los altos potenciales en la solución, es que los iones férricos precipitan rápidamente como un sulfato básico, conocido como jarositas, en un medio ambiente que contiene cationes alcalinos monovalentes y iones sulfatos



donde  $M = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{ ó } \text{NH}_4^+$

Estos precipitados han sido implicados en la obstaculización de la completa disolución de calcopirita, durante la biolixiviación (Scott et al., 2001; Petersen et al., 2001). Tshilombo et al (2002) mostraron que la pasivación de la calcopirita, durante la biolixiviación, puede ser contrarrestada controlando las condiciones térmicas (45-65 °C) y electroquímicas (0.45-0.65 V SCE). Los autores encontraron

que la capa pasiva formada a 25 °C inhibe fuertemente la reducción de ion férrico en la superficie de la calcopirita.

Así mismo, el proceso de lixiviación de calcopirita abiótico, también presenta cinéticas de lixiviación bajas y aún existe controversia en identificar la capa de especies químicas responsable de la pasivación parcial o total de la superficie de calcopirita durante la lixiviación. Se ha señalado al azufre como el principal responsable de los procesos de pasivación de la calcopirita. Se han realizado numerosos estudios encaminados a discernir la naturaleza de las especies de azufre formadas durante la lixiviación de calcopirita. En el caso de la calcopirita, los productos de reacción tanto del sulfuro como del hierro han sido involucrados como la causa de las bajas tasas de disolución. Los productos de reacción insolubles formados en la superficie de la calcopirita, durante la lixiviación y biolixiviación, han sido analizadas por espectroscopia fotoelectrónica de rayos – X (XPS) (Morag et al, 2003). Se detectaron cuatro especies que contienen sulfuros en la superficie de la calcopirita lixiviada, una fase de sulfuros (calcopirita que no reaccionó), azufre elemental, un sulfato férrico básico parecido a las jarositas, y una base disulfuro (Klauber et al., 2001). Especiaciones similares fueron encontradas para la lixiviación química abiótica y para la biolixiviación bajo estas condiciones, tanto aeróbicas como anaeróbicas, sugiriendo que existen mecanismos de lixiviación comunes (Watling, 2006). Algunos autores (Linge, 1976, Ammou et al, 1979; Parker et al, 1981), coinciden en que la velocidad de lixiviación de la calcopirita decrece por la formación de un sulfuro intermediario de capa compacta. A través de estudios electroquímicos realizados en  $H_2SO_4$ , Price-Warren, (1986); Warren et al, (1982), encontraron un comportamiento pasivo en un intervalo de potencial de 0.3 a 0.6 V/SHE, este comportamiento resistivo fue atribuido a la formación de un intermediario de la calcopirita deficiente en metales ( $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ ) que impide el transporte de electrones en la superficie del mineral este intermediario da lugar a la formación de bornita ( $Cu_5FeS_4$ ), el cual a su vez se descompone para formar covelita (CuS). Así mismo, Warren, 1978; Biegler et al., 1979, observaron que el comportamiento pasivo de la superficie del mineral

decrece cuando el potencial se incrementa. Por otra parte, Nava et al 2006 muestran que una vez formado, el intermediario deficiente de metal de calcopirita pura (capa pasiva), a potenciales más altos ( $1.015 < E < 1.085$  V/SHE) esta capa se descompone lentamente, formando una capa porosa de polisulfuro no estequiométrico, que permite el transporte difusional de especies cargadas y la disolución del mineral. También identifican una zona de potencial ( $1.085 < E < 1.165$  V/SHE) en el que existe la formación de CuS.

Cabe mencionar que los estudios hasta aquí referidos han sido realizados sobre muestras de calcopirita pura soportada sobre alguna resina epóxica, o bien sobre electrodos de pasta de carbono (CPE), y aun cuando las impurezas en las diferentes muestras de mineral se consideran trazas, los resultados de los experimentos realizados bajo las mismas condiciones, han revelado marcadas diferencias, proponiendo conclusiones controversiales e incluso contradictorias. Así mismo, es importante mencionar que hasta donde se sabe, existen pocos estudios electroquímicos en disoluciones que simulen los medios de cultivo de bacterias y arqueobacterias; por ejemplo, Rivera S. et al, 2003, estudiaron el comportamiento de electrodos sólidos de calcopirita y pirita, en un medio de cultivo para bacterias. Aunque muestran el efecto de la composición del medio de cultivo, en la oxidación de la calcopirita, no se discuten las reacciones asociadas a dicha oxidación. Así mismo, ponen minerales de pirita y calcopirita puros en contacto, para mostrar el efecto del par galvánico, en el proceso de oxidación de calcopirita. Sin embargo, Cruz et al 2005 muestran que el comportamiento de oxidación de dos minerales puros en contacto, no simula adecuadamente el proceso de asociación y por lo tanto, tampoco el efecto del par galvánico, presente en un concentrado mineral. En otro trabajo, A López et al, 2006, estudiaron el comportamiento voltamperométrico de electrodos masivos de calcopirita, biolixiviados en un medio de cultivo denominado 9K, en presencia y ausencia de iones Ag (I), en la cual se concluye que existe un efecto favorable en la intensidad de corriente registrada cuando la biolixiviación se lleva a cabo en presencia de Ag(I).

El presente trabajo tiene como finalidad sentar las bases para correlacionar los potenciales interfaciales y los potenciales de óxido-reducción, a los que se lleva a cabo la oxidación de la calcopirita y, que en un futuro, se pueda establecer una metodología que permita mantener a los microorganismos en un medio ambiente a un ORP controlado y encontrar las condiciones experimentales que hagan posible acelerar la biolixiviación del concentrado de flotación de calcopirita.

### **1.6. Hipótesis**

Si se conocen las condiciones energéticas a las cuales diferentes especies químicas, producto de la oxidación de la calcopirita, son formadas, en condiciones similares a las que se encuentran los microorganismos, es posible proponer estrategias para favorecer la interacción de éstos sobre el mineral

### **1.7. Objetivo**

El objetivo del presente trabajo es caracterizar los estados superficiales formados sobre partículas de un concentrado de calcopirita, durante la oxidación electroquímica, tanto a temperatura ambiente como a 70 °C, en un medio de cultivo diseñado para el crecimiento de microorganismos extremófilos.





---

---

# **MATERIALES Y MÉTODOS**

## MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Medio de cultivo para microorganismos termofílicos extremos

La caracterización del concentrado de calcopirita se realiza en un medio de cultivo identificado como T2 (Rossi, 1990), que es común para el crecimiento de microorganismos termófilos extremos y que se describe a continuación; tomando como base 1L de medio de cultivo.

**Tabla 2. Composición del Medio de cultivo**

Concentración	Fórmula
*0.1 g (0.57 mM)	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
0.4 g (1.62 mM)	MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O
0.2 g (1.51 mM)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.2 g(0.805 mM)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5H <sub>2</sub> O
0.2 g	Extracto de levadura
0.1 g (1.34 mM)	KCl

\*Las cantidades en gramos corresponden a lo necesario para preparar un litro de solución.

El pH del medio se ajusta a 1.8 empleando ácido sulfúrico concentrado.

El medio de comparación será 0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.2. Composición química del concentrado de flotación de calcopirita

Se utilizó un concentrado de calcopirita, obtenido por un proceso de flotación a partir de un mineral de Tizapa, México. La composición química es: Calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) **71.7%**, Galena (PbS) **16.6%**, Arsenopirita (AsS) **0.8%**, Esfalerita (ZnS) **5.0%**, Pirita (FeS<sub>2</sub>) **3.1%**, y Tetraedrita (Cu<sub>3</sub>(Sb,As)S<sub>3</sub>)**0.4%**. Esta composición química fue determinada a través de una reconstitución mineralógica con los datos obtenidos de la composición de cada ión, de la disolución total del concentrado mineral. Esta composición fue evaluada por espectroscopia de absorción atómica. La relación de los diferentes minerales obtenidos por la reconstitución

mineralógica, fue corroborada con observación mineralógica utilizando microscopia electrónica de barrido (SEM), utilizando un espectro de dispersión de rayos X (LEDAX 4 Dix) acoplado al SEM.

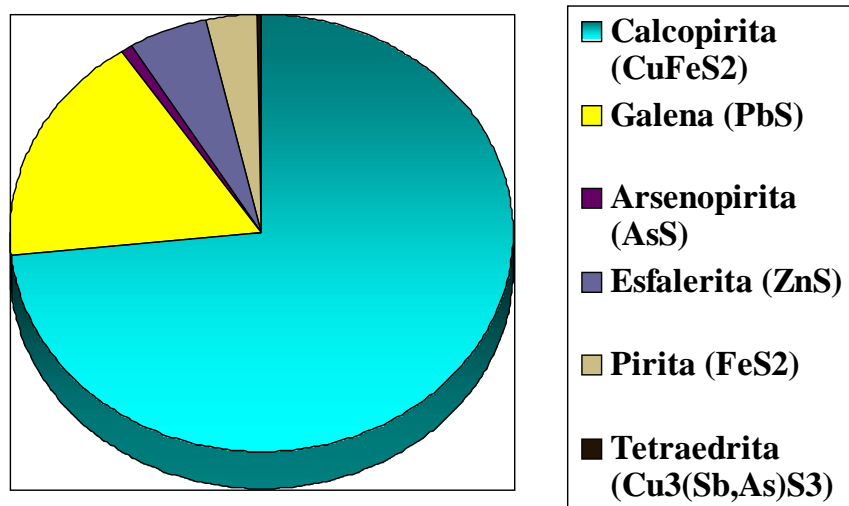


Figura 2.1 Composición del concentrado de calcopirita.

### 2.3. Celda electroquímica

Se realizaron estudios del comportamiento electroquímico del concentrado de flotación de calcopirita en un medio de cultivo T2 para microorganismos termofílicos extremos como el descrito en la tabla 2, a temperatura ambiente y a 70°C. Se utilizó un sistema de tres electrodos: un electrodo de pasta de carbono con concentrado de calcopirita, un electrodo de Mercurio /Sulfato Mercurioso /Sulfato Saturado (SSE) como referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo (Figura 3.2).

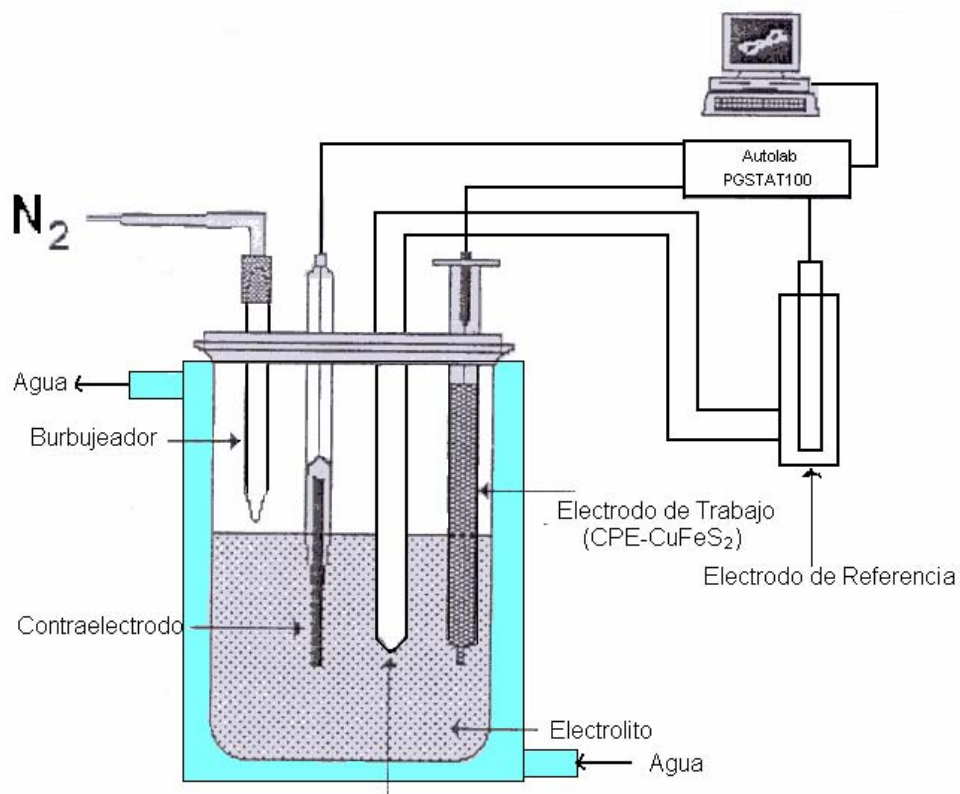


Figura 2.2. Celda empleada para mantener el electrolito a 70 °C.

Fue necesario el uso de un capilar de Luggin apropiado, que permita mantener la temperatura del electrodo de referencia a temperatura ambiente, así como de establecer un contacto eléctrico adecuado entre el electrodo de referencia y la celda, que estarán a diferentes temperaturas. A continuación se muestra un diagrama del capilar utilizado durante los experimentos:

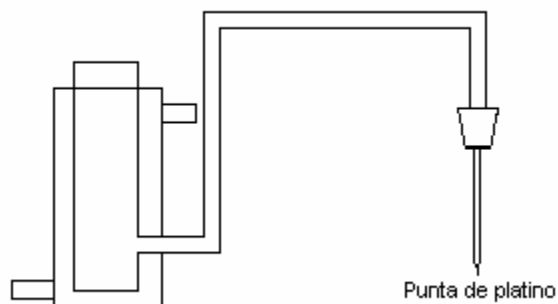


Figura 2.3. Capilar empleado para mantener el electrodo de referencia a temperatura ambiente

Debido a las bajas concentraciones de iones que contiene el medio de cultivo analizado y por el hecho de que el electrodo de referencia se encuentra en un compartimiento diferente a la celda electroquímica, fue necesario llevar a cabo una compensación de la caída óhmica. La compensación de la caída óhmica se lleva a cabo por el método de “retroalimentación”, utilizando el módulo correspondiente al potencióstato galvanostato utilizado en este trabajo, marca AUTOLAB PGSTAT-100; la resistencia utilizada para compensar el 80% de la caída óhmica fue de 130  $\Omega$ .

#### 2.4. Electrodo de concentrado de calcopirita

El electrodo de pasta de carbono se prepara a partir de mezclar en un mortero de ágata 0.8 g de grafito con 0.2 g de especie electroactiva (concentrado de calcopirita), adicionando 0.3 mL de aceite de silicón. La mezcla se homogeniza y una vez homogénea, la pasta, se introduce en un tubo de plástico que contiene un pistón para renovar la superficie, eliminando la pasta de carbono que ha reaccionado (aproximadamente 0.5 cm), el contacto eléctrico se logra mediante un alambre de platino unido a un alambre de cobre con soldadura de plata.

## 2.5. Equipo

Las respuestas voltamperométricas se obtienen con un potenciostato PGSTAT 100 de Autolab. Las respuestas de las perturbaciones aplicadas son registradas con una computadora personal.

## 2.6. Procedimiento experimental (voltamperometría cíclica y cronoamperometría)

Los experimentos se realizan a una velocidad de barrido de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ . La caracterización de la calcopirita se lleva a cabo por técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

Para se llevar a cabo el estudio cronoamperométrico para formar los productos de disolución anódica del concentrado de calcopirita, fue empleada la siguiente metodología.

- 1) Se impone un pulso de potencial de oxidación constante en el intervalo de potencial de  $0 \leq E_{\text{aplicado}} \leq 0.7 \text{ V/SSE}$ , durante 180 s, en el medio de cultivo T2.
- 2) Se extrae el electrodo modificado de la solución y se enjuaga con agua desionizada.
- 3) El electrodo se sumerge en una solución nueva del medio de cultivo.
- 4) Se procede a caracterizar la superficie modificada, por medio de la voltamperometría cíclica.

En las últimas décadas, el uso de microorganismos capaces de catalizar las reacciones de lixiviación de calcopirita ha presentado una considerable importancia a nivel industrial, y a pesar de que las tasas de recuperación de cobre se han visto afectadas favorablemente por el uso de éstos, el proceso de biolixiviación es un proceso lento; en parte por las bajas temperaturas ( $30\text{-}45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a las cuales es posible trabajar, dada la naturaleza de las bacterias involucradas en el proceso. No obstante, la utilización de especies de microorganismos capaces de soportar mayores temperaturas ( $70\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) que podrían favorecer la cinética de disolución de la calcopirita.



---

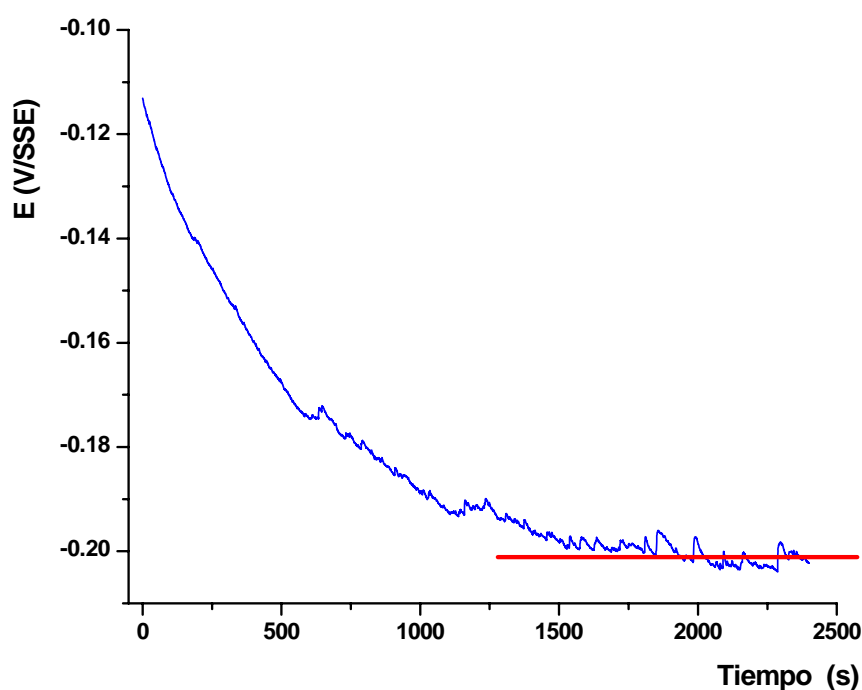
---

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización del concentrado de Calcopirita soportada en pasta de carbono en el medio de cultivo T2 y en 1.7 y 0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente

La figura 3.1. muestra la evolución, en función del tiempo de inmersión, del potencial de circuito abierto (OCP) del electrodo de trabajo (electrodo de pasta de carbono con concentrado de calcopirita, CPE-CC) en el medio de cultivo.



*Figura 3.1. Evolución del potencial de circuito abierto en función del tiempo de inmersión de un electrodo de pasta de carbono con concentrado de calcopirita en el medio de cultivo T2 a temperatura ambiente.*

Como se puede observar de la figura 3.1, el potencial de circuito abierto presenta un marcado descenso en los primeros 1100 segundos, indicando de esta manera, transformaciones químicas que se llevan a cabo al sumergir el electrodo en el medio de cultivo. Este decaimiento en el potencial va seguido de un intervalo en el cual el potencial presenta sólo pequeñas variaciones, indicando un estado estacionario entre el electrodo y el medio ( $E = -0.2$  V/SSE). Debido a esta situación



y con el fin de alcanzar un estado estacionario, fue necesario esperar alrededor de 30 min y en algunos casos más, para iniciar un nuevo experimento, cada vez que la superficie del CPE-CC fue renovada e introducida en el medio de cultivo. El comportamiento registrado indica que el concentrado reacciona en el medio de cultivo dentro de los tiempos iniciales de inmersión, y por lo tanto, la caracterización electroquímica que se presenta a continuación, es la de la superficie de calcopirita modificada químicamente por el medio de cultivo.

La figura 3.2 muestra los voltamperogramas representativos del concentrado de calcopirita, cuando el barrido de potencial se inicia en sentido positivo (figura 3.2a) y negativo (figura 3.2b), contrastados con el voltamperograma de un electrodo que sólo contenía grafito (blanco, figura 3.2c)

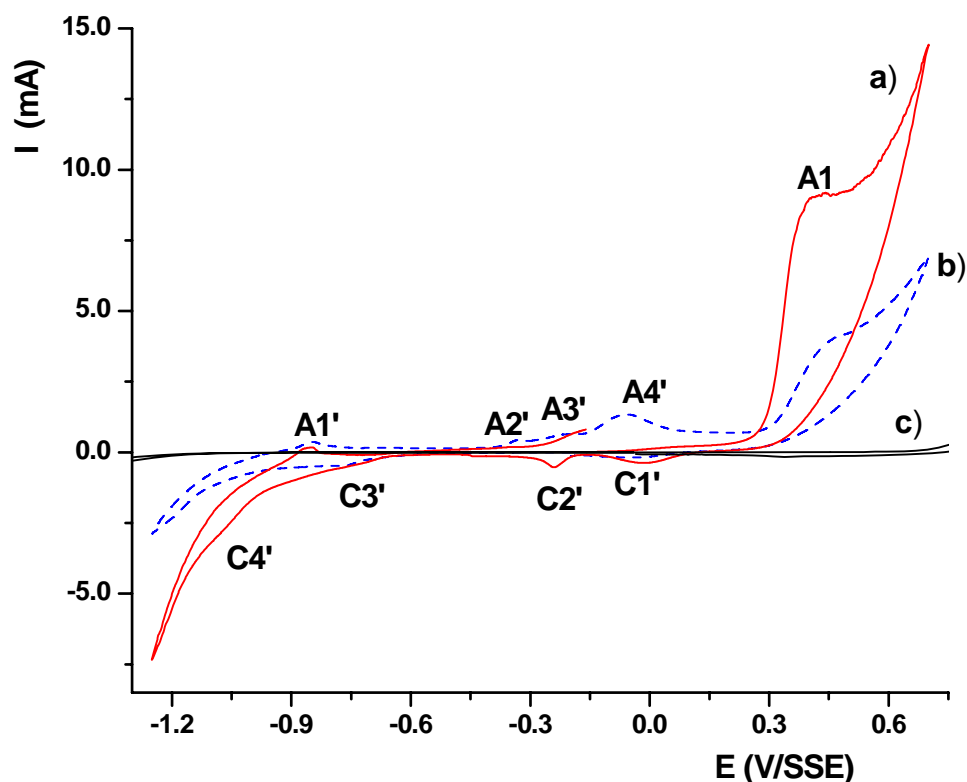


Figura 3.2. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% mineral) en medio de cultivo T2 a una velocidad de  $0.2 \text{ Vs}^{-1}$  a temperatura ambiente iniciando en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en diferentes direcciones: a) dirección positiva, b) en dirección negativa y c) CPE sin mineral.

Haciendo una comparación entre los voltamperogramas que se obtuvieron en dirección positiva y negativa, con respecto al obtenido con el CPE sin mineral, se puede asegurar que cualquier cambio en la corriente, en el intervalo comprendido entre  $0.7 < E < -1.25$  y de  $-1.25 < E < 0.7$  V/SSE, para los barridos positivo y negativo respectivamente, se debe sólo a la presencia del concentrado de calcopirita y no a los otros componentes del electrodo.

Cuando el barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (figura 3.2a) se observa, en el intervalo que va del potencial de circuito abierto ( $-0.2$  V/SSE) hasta aproximadamente  $0.2$  V/SSE, que la corriente no cambia significativamente, denotando una zona marcadamente pasiva, seguida de un franco incremento que provoca la formación de un hombro (A1) que precede a otro importante incremento de corriente. Cuando el barrido de potencial es invertido, cuatro picos pueden ser observados (C1', C2', C3' y C4', figura 3.2a). Por otro lado, cuando el barrido fue iniciado en dirección negativa, existe un intervalo de potencial donde no hay cambios significativos en la corriente (del potencial de circuito abierto hasta aproximadamente  $-0.6$  V/SSE), confirmando la presencia de una zona pasiva; a potenciales más negativos, se distingue un pico que corresponde al proceso de reducción que se ha denotado como C3', seguido de este pico, un importante descenso en la corriente es registrado. Al invertir el potencial en este barrido se distingue un pico (A1'), a potenciales más positivos se observan tres picos de oxidación adicionales (A2', A3' y A4').

De los resultados hasta aquí mostrados, se observa que los productos formados mediante las reacciones químicas que ocurren al entrar en contacto el electrodo con el medio, provocan la presencia de un intervalo de potencial, en el cual los cambios en la corriente no son significativos, sugiriendo la presencia de algunas especies pasivas, que bien podrían ser algunos intermediarios de calcopirita, que varios autores han denominado como sulfuros no estequiométricos, los cuales son sulfuros deficientes en cobre y hierro ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ ) (Nava et al, 2006). Estos sulfuros no estequiométricos generalmente han sido

propuestos en estudios llevados a cabo en medio de ácido sulfúrico. Con el fin de comparar cualitativamente el comportamiento electroquímico del concentrado de calcopirita en el medio de cultivo y en  $H_2SO_4$ , se presentan voltamperogramas representativos del comportamiento de CPE-CC en el medio de  $H_2SO_4$  (0.01M) en el que el pH se ajustó a 1.8, que es igual al del medio de cultivo. Los siguientes estudios van encaminados a dilucidar la naturaleza de los posibles intermediarios de calcopirita presente en el concentrado de flotación en estudio.

Con el fin de tener parámetros de comparación, referentes al comportamiento electroquímico del concentrado de calcopirita en el medio de cultivo, se realizaron estudios voltamperométricos del electrodo de pasta de carbono en ácido sulfúrico 1.7 M y 0.01 M. El medio a 1.7 M se utiliza, ya que en este medio se han determinado las reacciones electroquímicas asociadas al comportamiento voltamperométrico (Nava et al, 2006 a, b); mientras que el de 0.01 M se emplea con el propósito de tener un medio de comparación que presente un pH similar al del medio de cultivo y así, poder elucidar sobre la influencia de las especies químicas, presentes en éste, sobre los mecanismos de oxidación de la calcopirita en dicho medio.

La figura 3.3 muestra el seguimiento del comportamiento del potencial de circuito abierto (OCP) del electrodo de trabajo (electrodo de pasta de carbono con concentrado de calcopirita, CPE-CC) a temperatura ambiente en los diferentes medios electrolíticos.

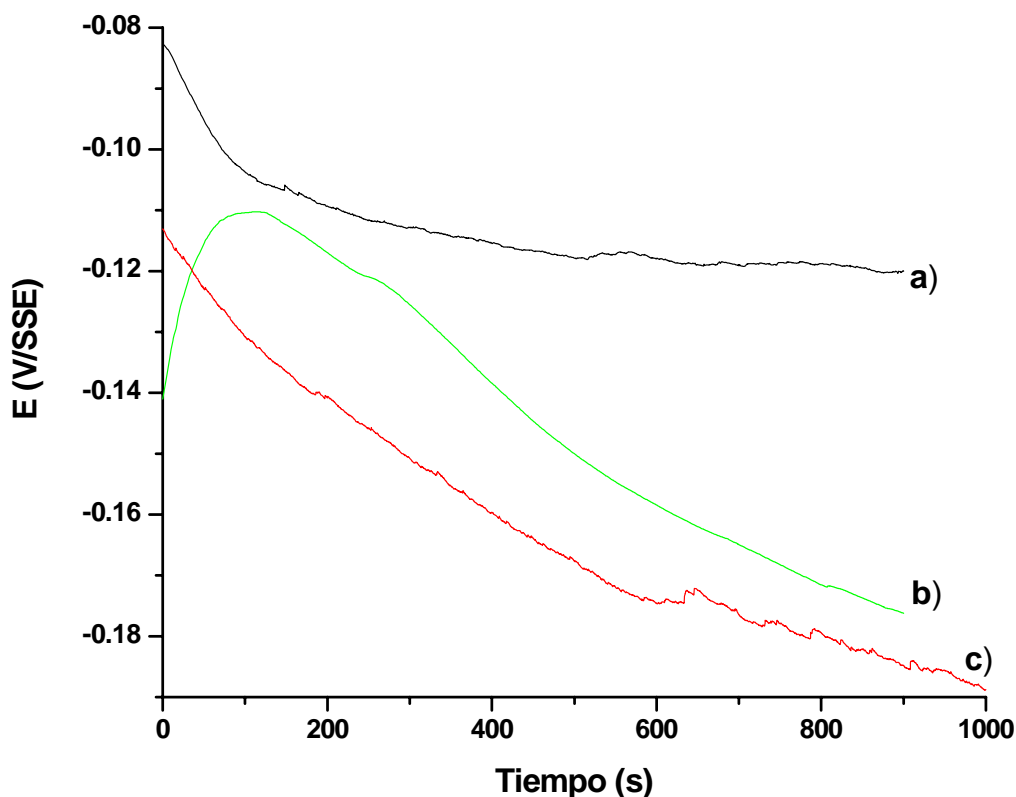


Figura 3.3. Evolución del potencial de circuito abierto en función del tiempo de inmersión de un electrodo de pasta de carbono con concentrado de calcopirita en a) 0.01 M  $H_2SO_4$  (línea negra), b) 1.7 M  $H_2SO_4$  (línea verde) y c) medio de cultivo T2 (línea roja), a temperatura ambiente.

Del seguimiento del OCP, se observa que el comportamiento del potencial en los tiempos iniciales de inmersión del electrodo, están en función de la solución empleada. De la figura 3.3 se establece que, tanto el potencial inicial como el potencial al que se alcanza el estado estacionario, son diferentes en las tres soluciones, los cuales se resumen en la tabla 3

**Tabla 3. Potenciales iniciales y estacionarios**

Solución	Potencial inicial	Potencial de estado estacionario
1.7 M $H_2SO_4$	-0.14 V/SSE	-0.18 V/SSE
0.01 M $H_2SO_4$	-0.08 V/SSE	-0.11 V/SSE
Medio de cultivo	-0.11 V/SSE	-0.2 V/SSE



En la Figura 3.3 se observa que se alcanza un estado estacionario en potenciales más negativos, cuando el electrodo se sumerge en el medio de cultivo; así mismo el electrodo es perceptiblemente menos activo en ácido sulfúrico 0.01 M. Esta diferencia indica que las especies químicas presentes en el medio de cultivo favorecen un proceso de reducción, que se tratará de describir más adelante, y que forma una capa sobre la superficie del mineral, que provoca un OCP muy similar al que se presenta en 1.7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Cada vez que se alcanzó el estado estacionario en las diferentes soluciones se trazaron los voltamperogramas correspondientes tanto en sentido anódico como catódico, obteniéndose los siguientes resultados:

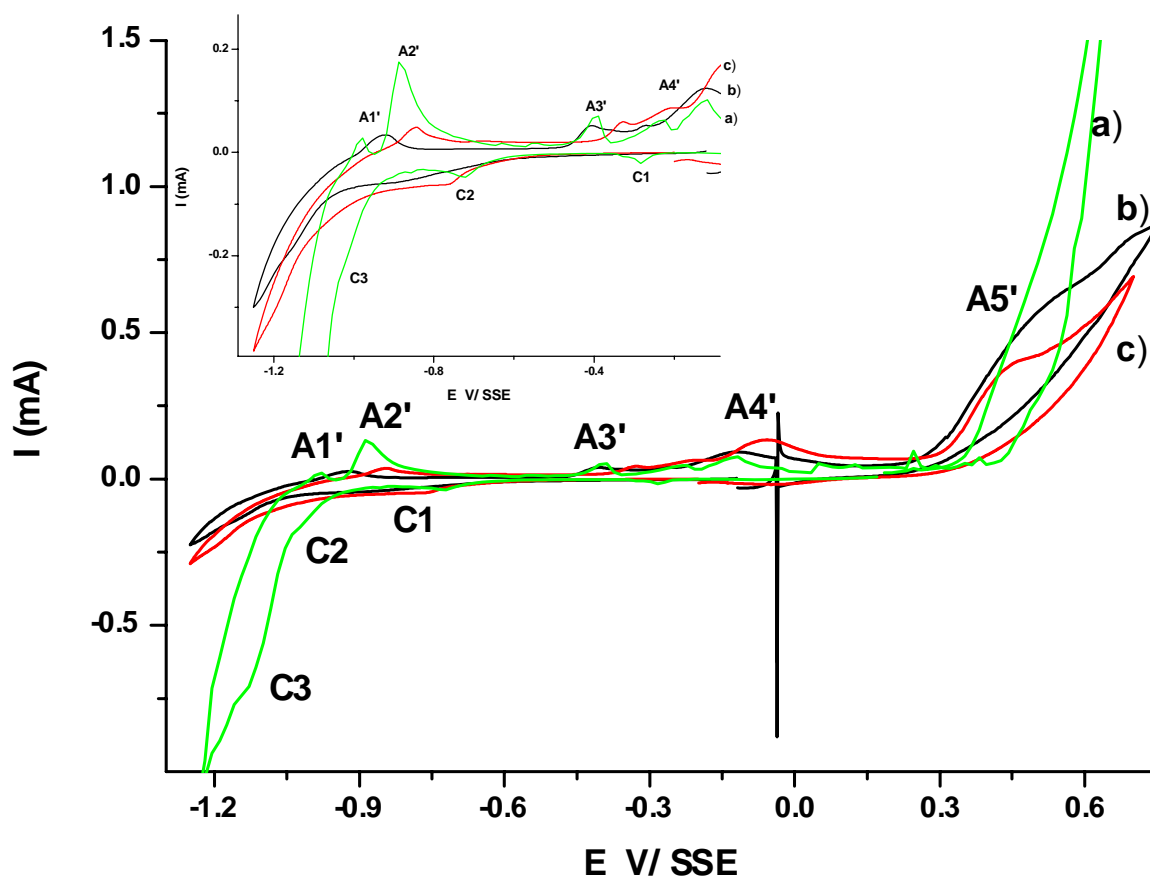


Figura 3.4. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciando en el potencial de circuito abierto en dirección catódica a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.7 M (línea verde), b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01 M (línea negra) y c) medio de cultivo T2 (línea roja), a temperatura ambiente.

La figura 3.4 muestra los voltamperogramas iniciados en dirección catódica. En la figura 3.4 se observa que independientemente del medio, existe una zona pasiva en un intervalo de  $-0.6 \text{ V} < E < \text{OCP}$ ; después de esta zona se observa un proceso de reducción denotado como C1 ( $-0.7 \text{ V}$ ) que también es independiente del medio, Nava et al (2006), han sugerido que este proceso de reducción está asociado con una serie de reacciones complejas de reducción de compuestos intermediarios tales como la bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), la djurlita ( $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ ), y

la digenita ( $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$ ); sin embargo, a potenciales más negativos, los procesos de reducción C2 y C3 son eminentemente diferentes en el medio de 1.7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 3.4a) a pesar de ello, son similares en el medio de cultivo y en 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Figura 3.4b,c). Este comportamiento posiblemente se debe a que las reacciones de reducción que se llevan a cabo a potenciales más negativos que  $-0.96$  V, están asociadas a la reducción de la calcocita a cobre metálico y de galena a plomo metálico (Nava, González, 2006 b). Estas reacciones de reducción consumen los protones, que existen en la interfase del electrodo; estos protones se encuentran en mayor cantidad en 1.7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y están presentes en menor cantidad en el medio de cultivo y en 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por lo que los picos C3 y C4 presentan mayor corriente en 1.7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Al invertir el barrido en dirección anódica, en el voltamperograma de 1.7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (Figura 3.4 a), se observa el proceso de oxidación denotado como A1' ( $-0.98$  V), que no es observado en las otras dos soluciones; posteriormente  $-0.95 < E < -0.79$  aparece el pico denotado como A2', a potenciales menos negativos ( $-0.75 < E < -0.11$  V). Los procesos de oxidación, aparentemente, son independientes del medio en el que el electrodo se encuentra, sin embargo para potenciales  $E > -0.11$  V, la superficie del electrodo en 1.7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  parece ser más pasiva que el medio de cultivo y 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hasta 0.32 V, donde existe una traspasivación comportándose de ahí en adelante como una superficie sumamente activa en comparación con los otros dos medios, los cuales se comportan aproximadamente igual.

Al iniciar los barridos en dirección anódica se obtuvieron los siguientes voltamperogramas

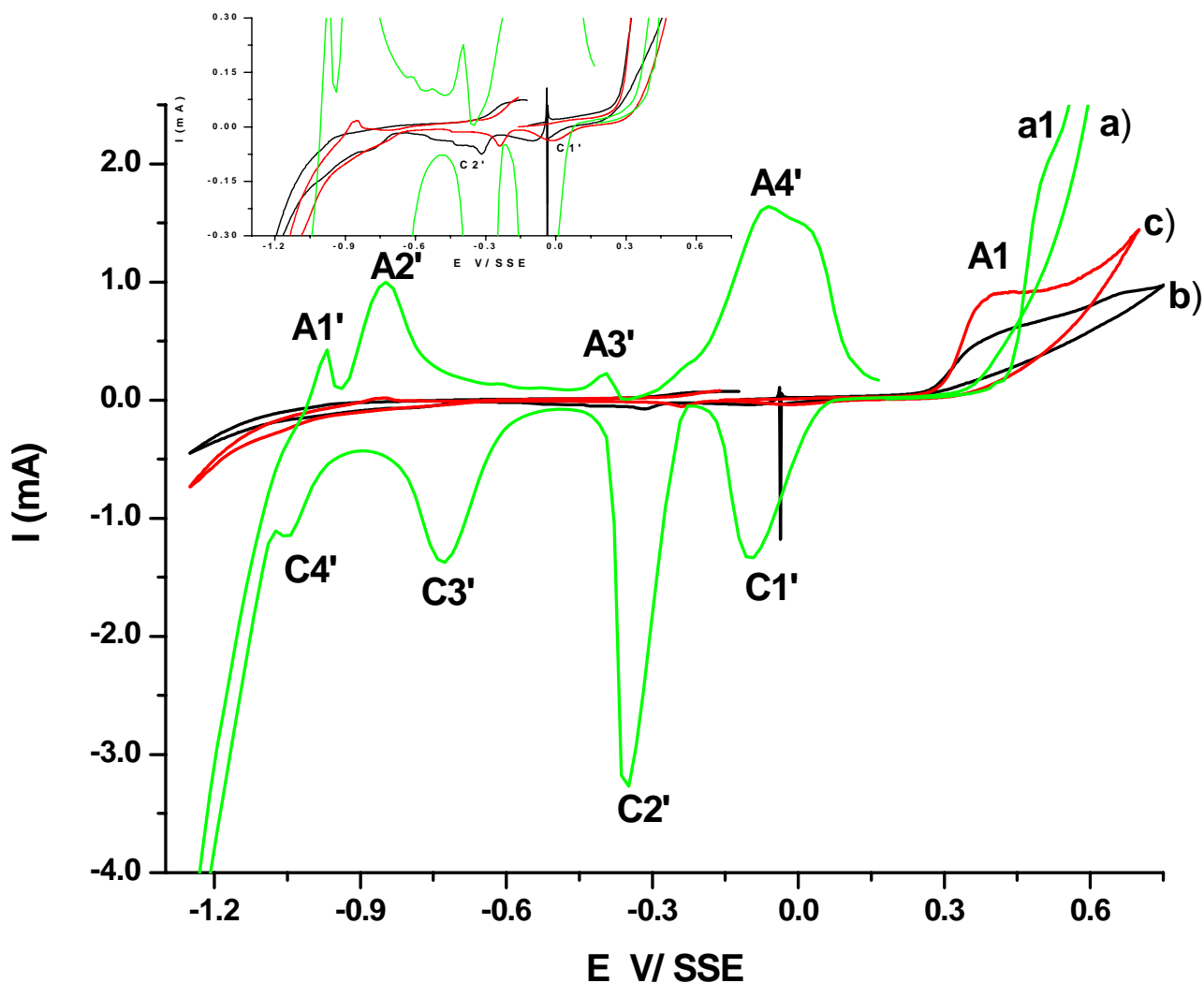


Figura 3.5. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciando en el potencial de circuito abierto en dirección anódica a)  $1.7 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (línea verde), b)  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (línea negra) y c) medio de cultivo T2 (línea roja), a temperatura ambiente.

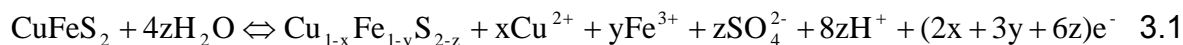
De estos voltamperogramas se observa, igual que en el barrido catódico, que existe una zona pasiva en los tres medios; sin embargo, esta zona se rompe a potenciales mayores ( $0.36 \text{ V}$ ) en el caso de  $1.7 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , en comparación con los otros dos medios en los cuales se rompe a potenciales menores ( $0.28 \text{ V}$ ) dando lugar a una superficie muy activa y la formación del pico denotado como a1, que



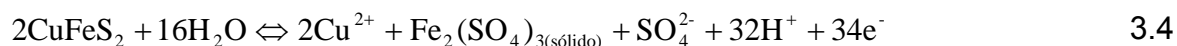
es de una naturaleza diferente a la formada en los otros dos medios los cuales forman un pico denotado como A1. Al invertir el potencial en sentido catódico, se observan varios procesos de reducción (C1', C2', C3', C4'), de los cuales C1' y C2', son iguales para los tres medios, con un ligero desplazamiento en los potenciales, que están asociados con los procesos de reducción ocurridos en A1.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede observar, que las marcadas diferencias en el comportamiento de la superficie del CPE-CC, tanto en el medio de cultivo como en la solución 0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respecto a la solución de 1.7 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se deben sobre todo a la diferencia en la concentración de protones en las diferentes soluciones.

Nava et al (2006) sugieren que el proceso de oxidación muy activo que se observa a potenciales  $E > 0.36$  V (Figura 3.5 a) está asociado a diferentes etapas de oxidación de la calcopirita en 1.7 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de acuerdo con las reacciones 3.1 a 3.4, además de la oxidación de las otras especies minerales presentes en el concentrado.



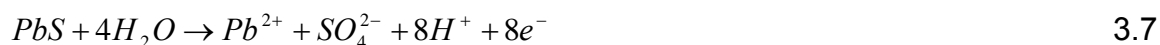
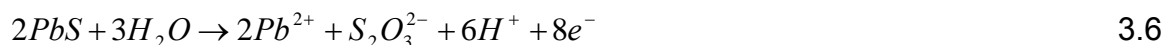
(Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>1-y</sub>S<sub>2-z</sub>, capa activa)



Con respecto al pico denotado como A1' se puede observar que cuando el barrido es iniciado tanto en dirección negativa como en positiva, para potenciales impuestos mayores que 0.2 V, este pico desaparece, lo cual podría implicar que, la especie formada durante la oxidación del electrodo se ha agotado en la superficie, dicho pico se asocia a la oxidación de alguna especie de plomo por lo que se propone que para un intervalo de potencial que va de  $0.0 \leq E < 0.3$  V/SSE, la reacción que se lleva a cabo es:



Sin embargo para potenciales mayores que el requerido para llevar a cabo la reacción (3.5), la galena puede ser oxidada hasta tiosulfatos y sulfatos (Paul et al., 1978, Cisneros-González, 2000), de acuerdo a las siguientes reacciones.



El comportamiento voltamperométrico sigue un mecanismo distinto cuando el CPE-CC se encuentra inmerso en las otras dos soluciones (Figuras 3.4 y 3.5). Por ejemplo cuando el barrido se inicia en dirección positiva, se observa un pico A1, en lugar de la oxidación importante que se observa en esa misma zona de potencial, en presencia de 1.7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; así mismo, las corrientes asociadas a los procesos de reducción, tienen una magnitud menor que las que se observan en 1.7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , entonces el pH parece tener una influencia muy importante en los procesos de oxidación-reducción del concentrado de calcopirita. De esta manera, en este trabajo se propone hacer una comparación del comportamiento electroquímico de CC, en soluciones con el mismo pH, pero con electrolitos diferentes, con el fin de establecer la influencia de éstos en el proceso de disolución y mostrar la reactividad del CC en el medio de cultivo.

De acuerdo a los voltamperogramas obtenidos, se observa que la dirección del barrido de potencial, influye en la respuesta voltamperométrica del sistema. Debido a la complejidad del sistema, sobre el cual se han realizado estos barridos, y a que, pueden existir reacciones simultáneas, se realizaron estudios variando tanto el potencial de inversión positiva, como el potencial de inversión negativa, con el fin de poder identificar los procesos de oxidación y reducción que se encuentran relacionados, a diferentes potenciales.

### 3.1.1. Efecto de la variación del $E_{\lambda-}$ sobre la respuesta voltamperométrica a temperatura ambiente.

Para determinar los procesos involucrados en los picos de reducción y cada uno de los picos de oxidación observados durante el barrido en dirección negativa, se realizaron estudios variando el potencial de inversión negativo  $-1.25 \leq E_{\lambda-} \leq -0.3$  V, manteniendo fijo el potencial de inversión positivo  $E_{\lambda+} = 0.7$  V / SSE. Los voltamperogramas obtenidos fueron comparados con uno iniciado en dirección positiva, barrido sobre toda la ventana de potencial en estudio ( $-1.25 \leq E \leq 0.7$  V).

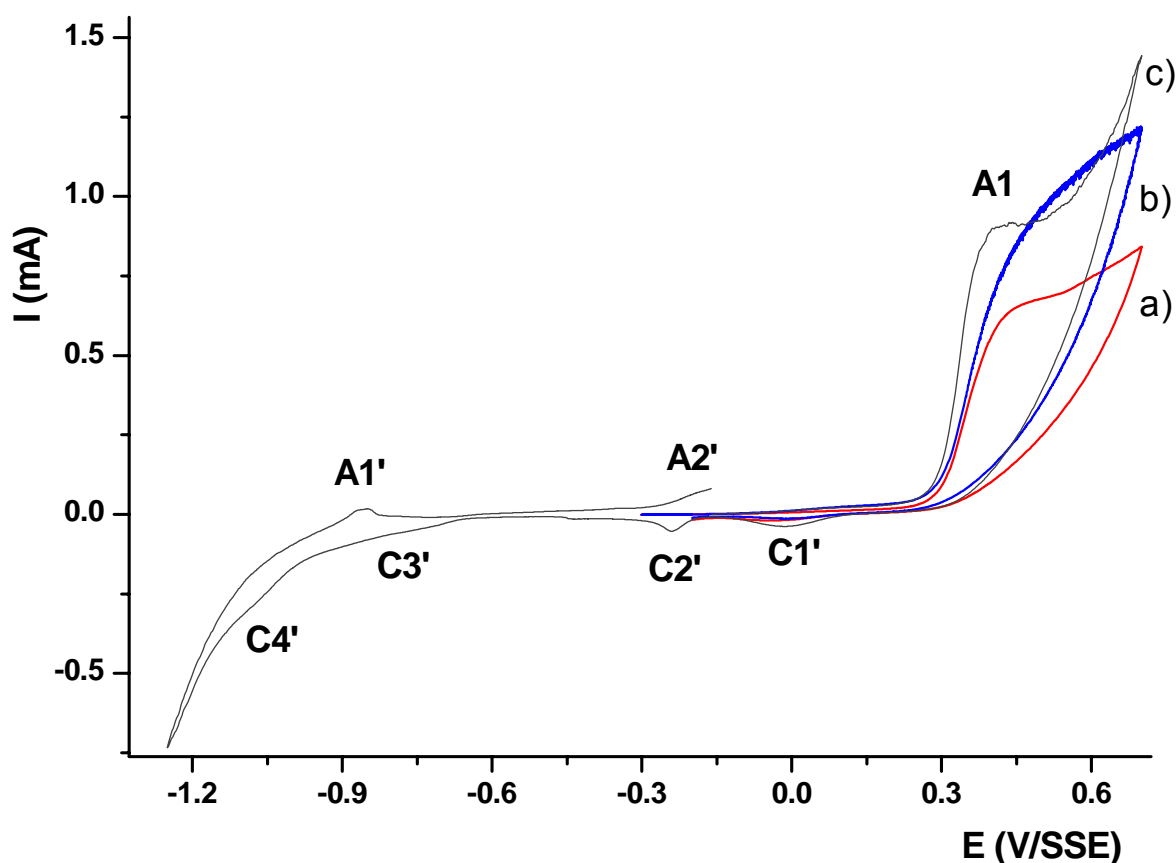


Figura 3.6. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa, el potencial de inversión catódicos  $E_{\lambda-}$ : fue de  $-0.3$  V a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido anódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

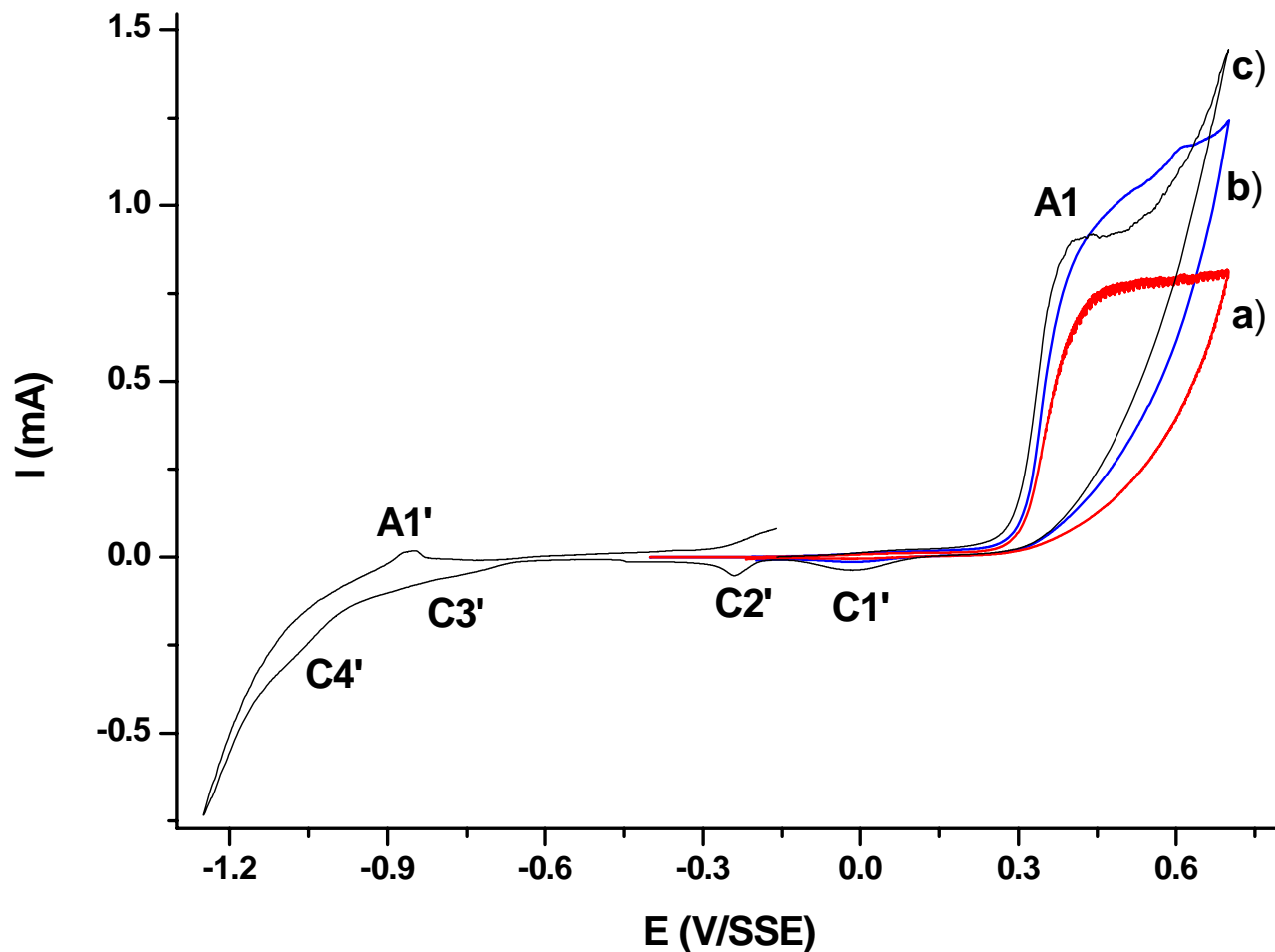


Figura 3.7. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa, el potencial de inversión catódicos  $E_{\lambda}$ : fue de  $-0.4 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido anódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

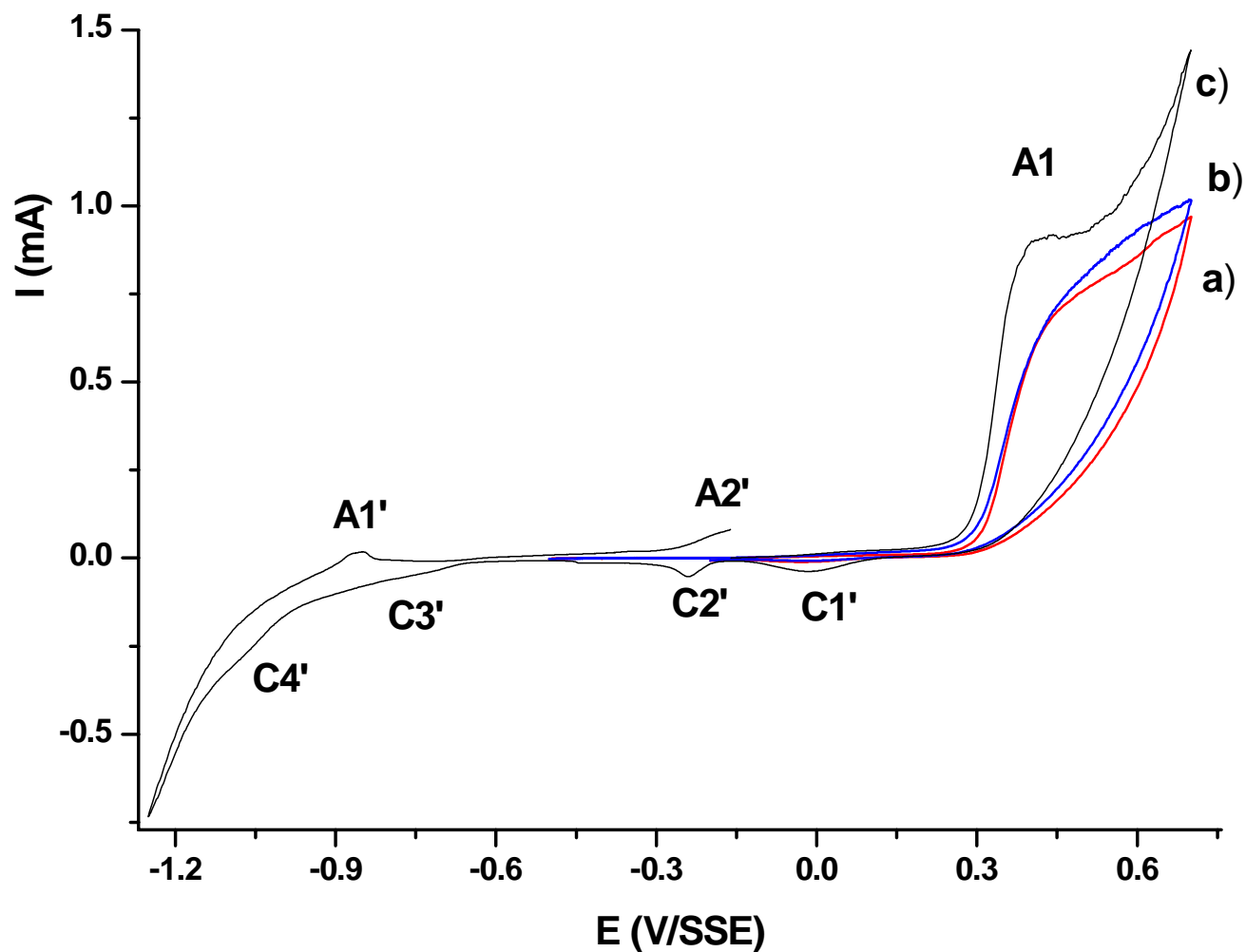


Figura 3.8. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa, el potencial de inversión catódicos  $E_{\lambda}$ : fue de  $-0.5 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido anódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

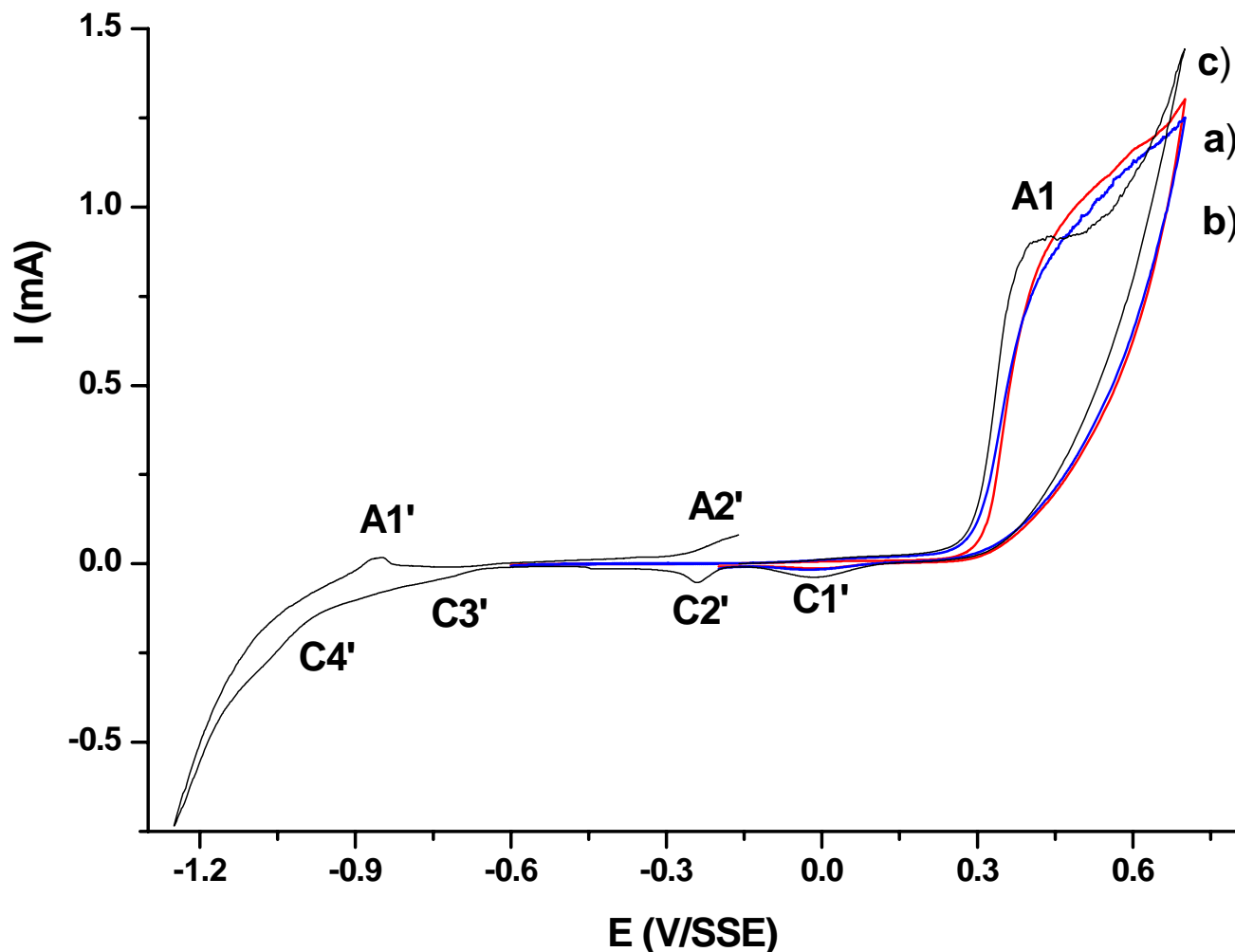


Figura 3.9. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa, el potencial de inversión catódicos  $E_{\lambda}$ : fue de  $-0.6$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido anódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

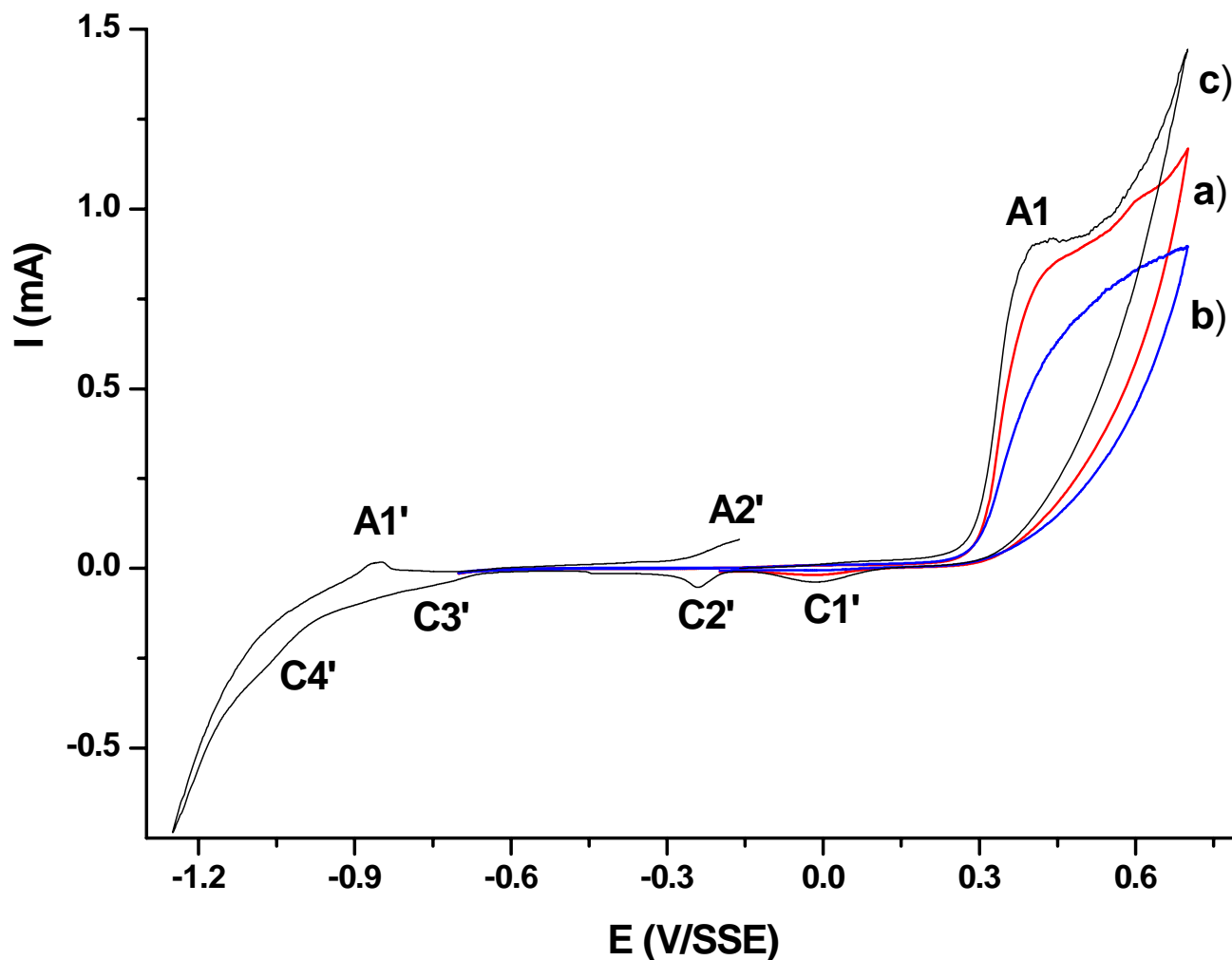


Figura 3.10. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa, el potencial de inversión catódicos  $E_{\lambda}$ : fue de  $-0.7 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido anódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

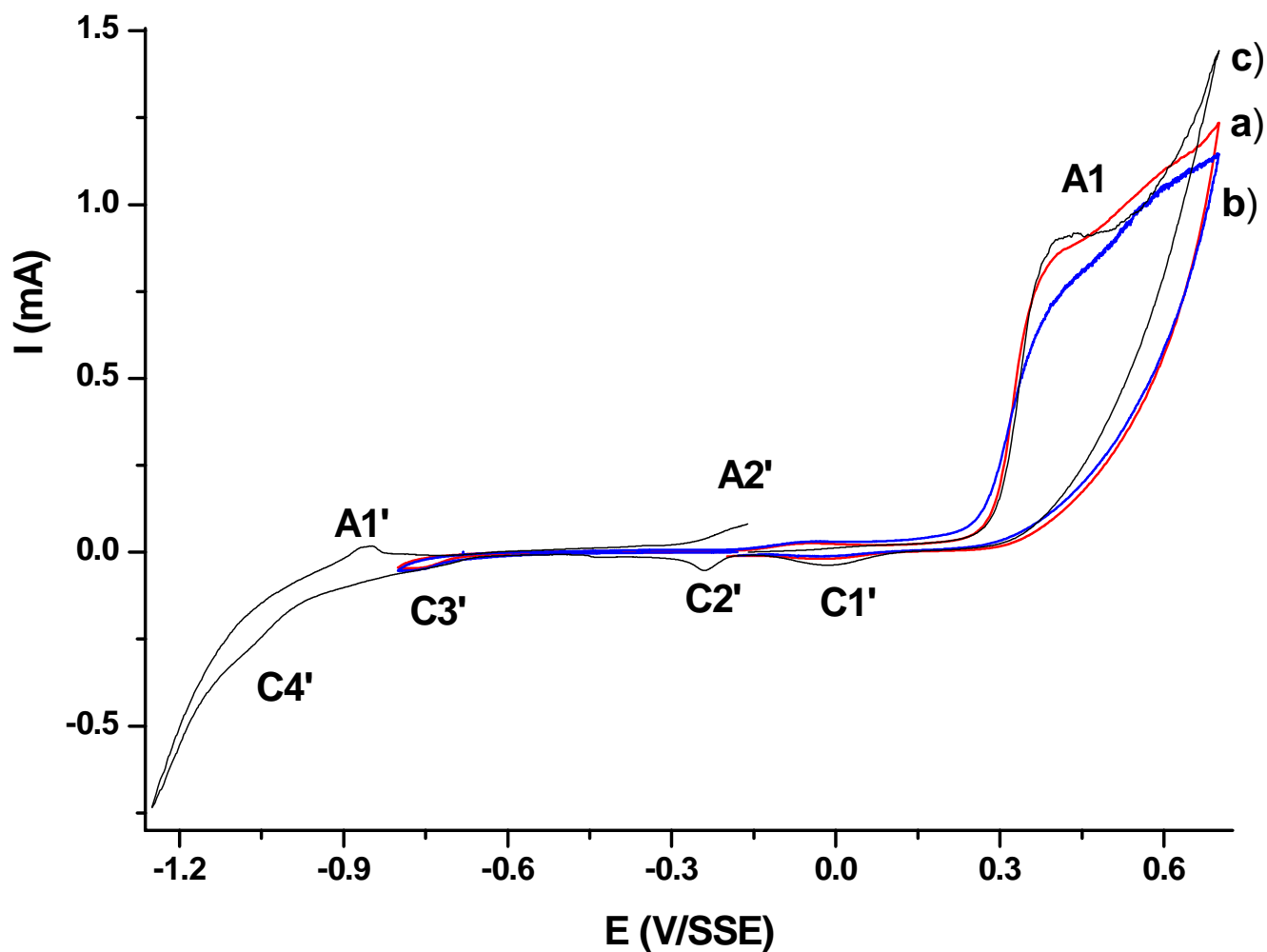


Figura 3.11. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa, el potencial de inversión catódicos  $E_{\lambda}$ : fue de  $-0.8 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido anódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.



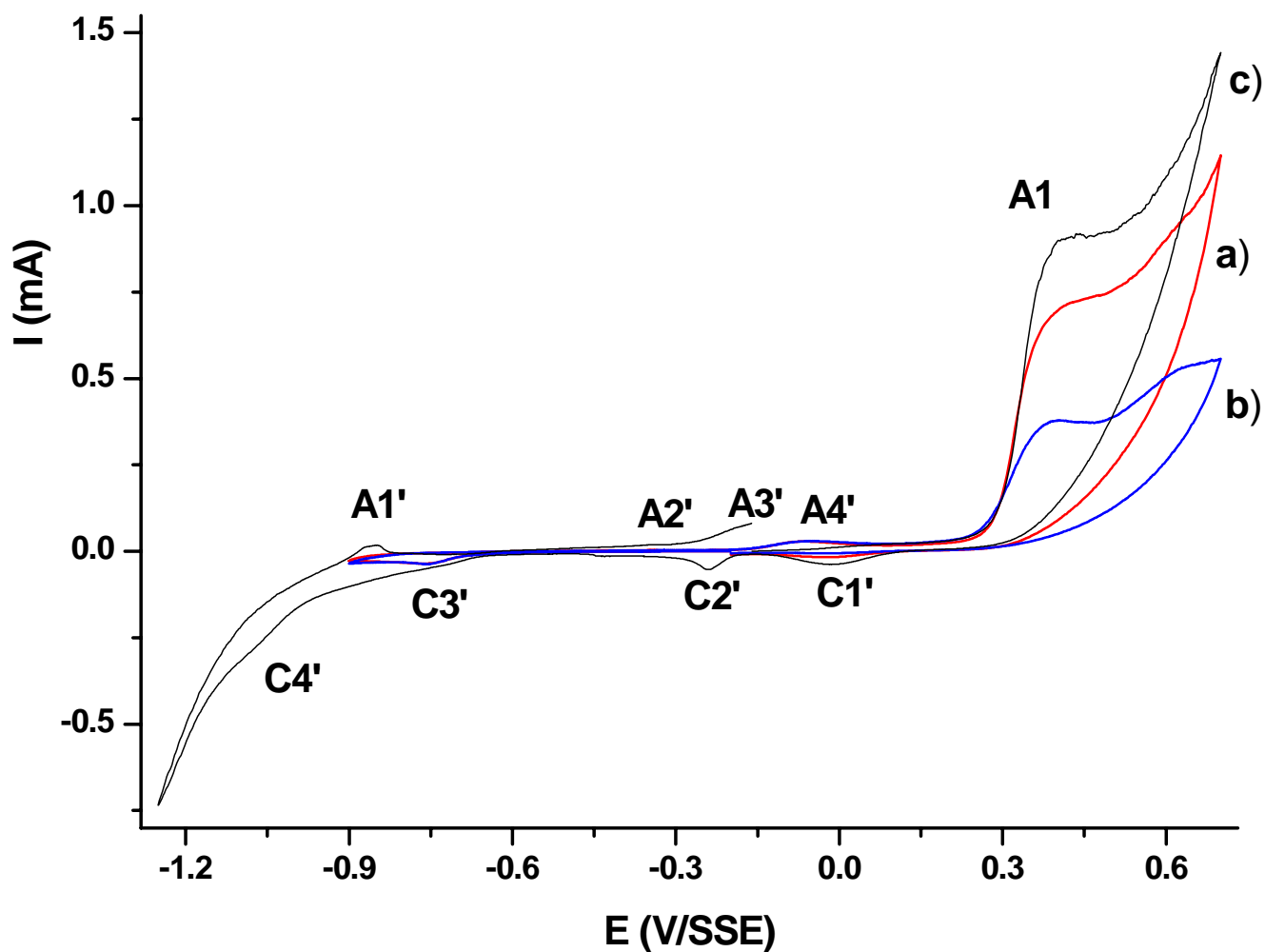


Figura 3.12. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa, el potencial de inversión catódicos  $E_{\lambda}$ : fue de  $-0.9 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido anódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

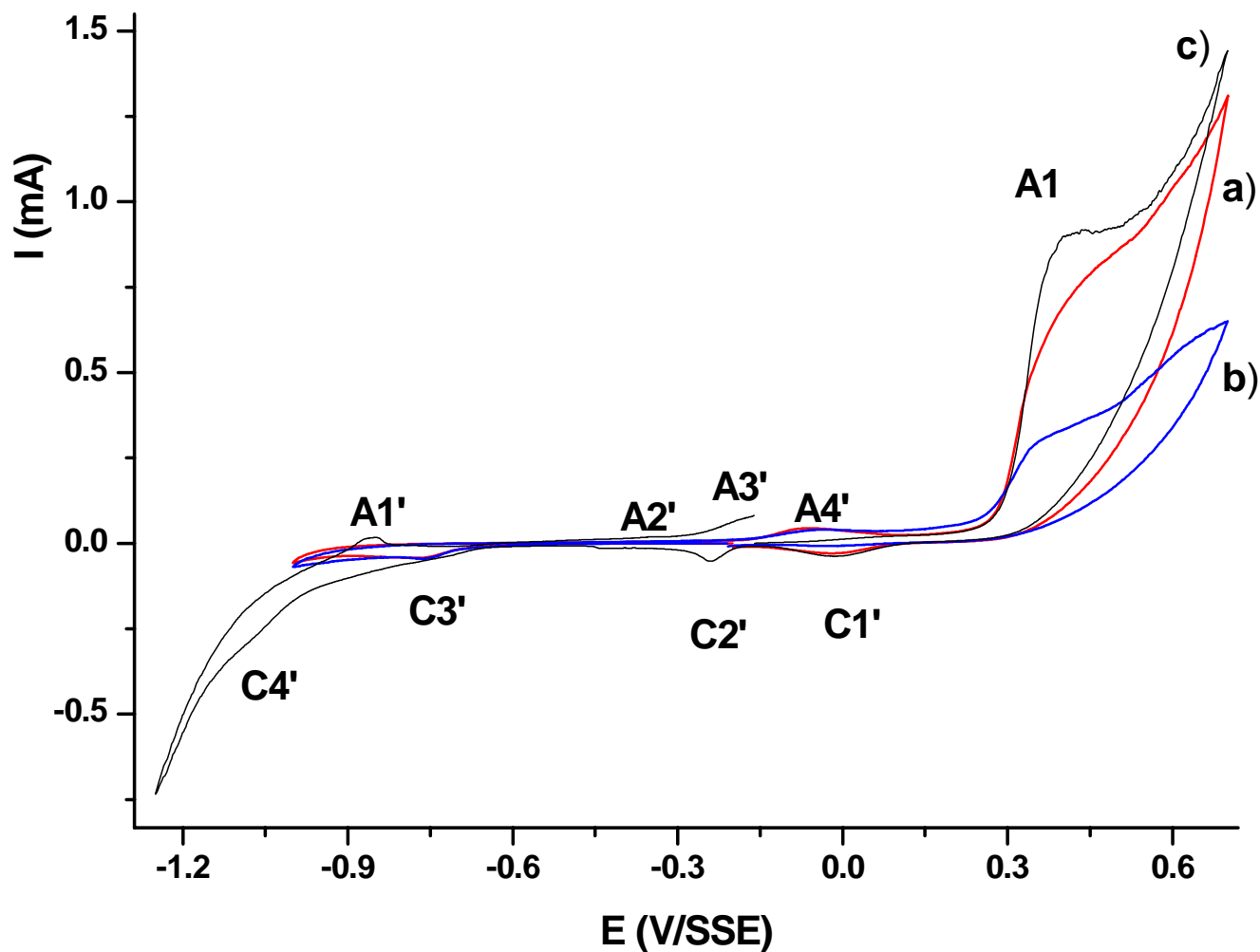


Figura 3.13. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa, el potencial de inversión catódicos  $E_{\lambda}$ : fue de  $-1.0 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido anódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

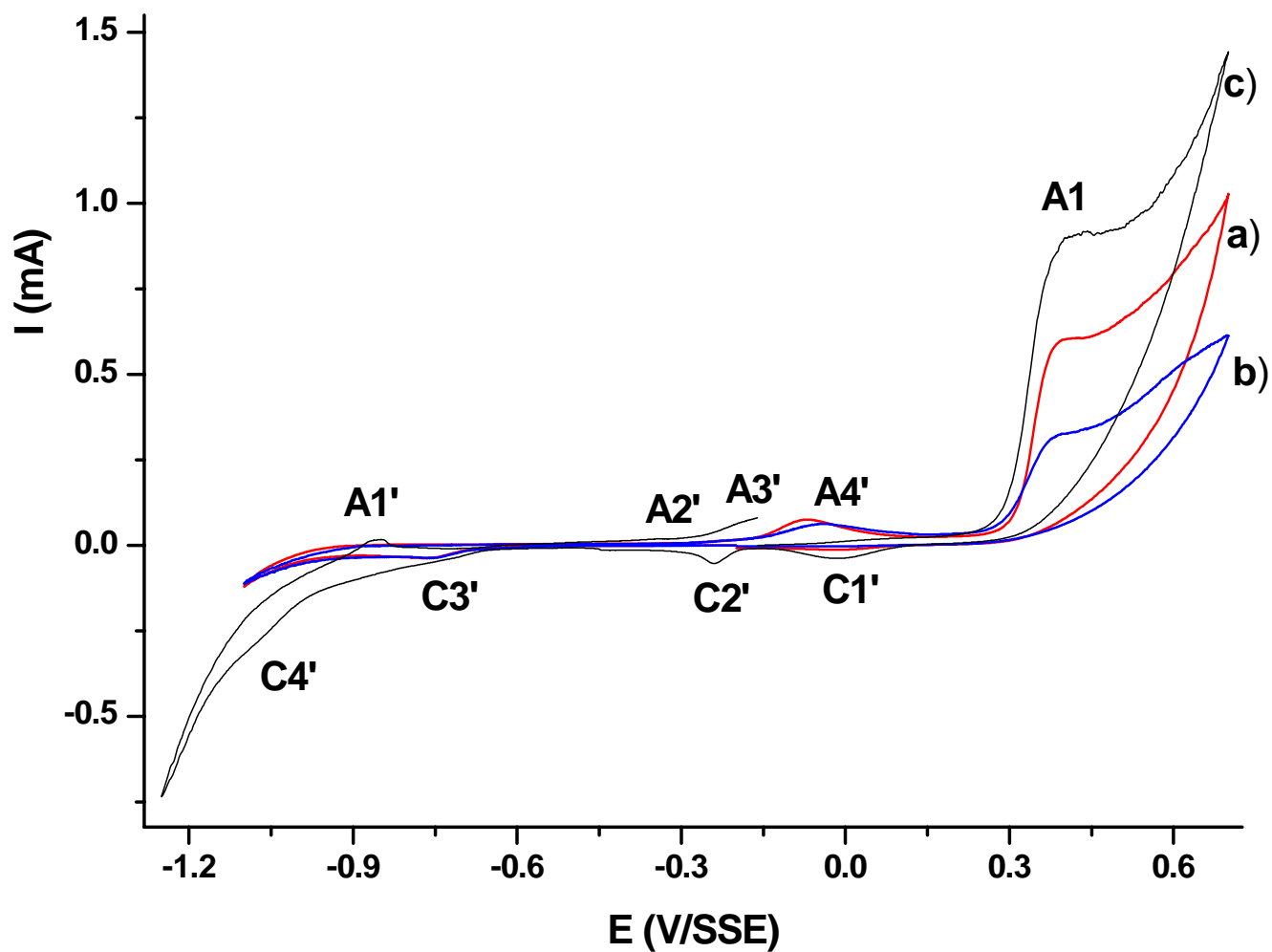


Figura 3.14. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa, el potencial de inversión catódicos  $E_{\lambda}$ : fue de  $-1.1 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido anódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

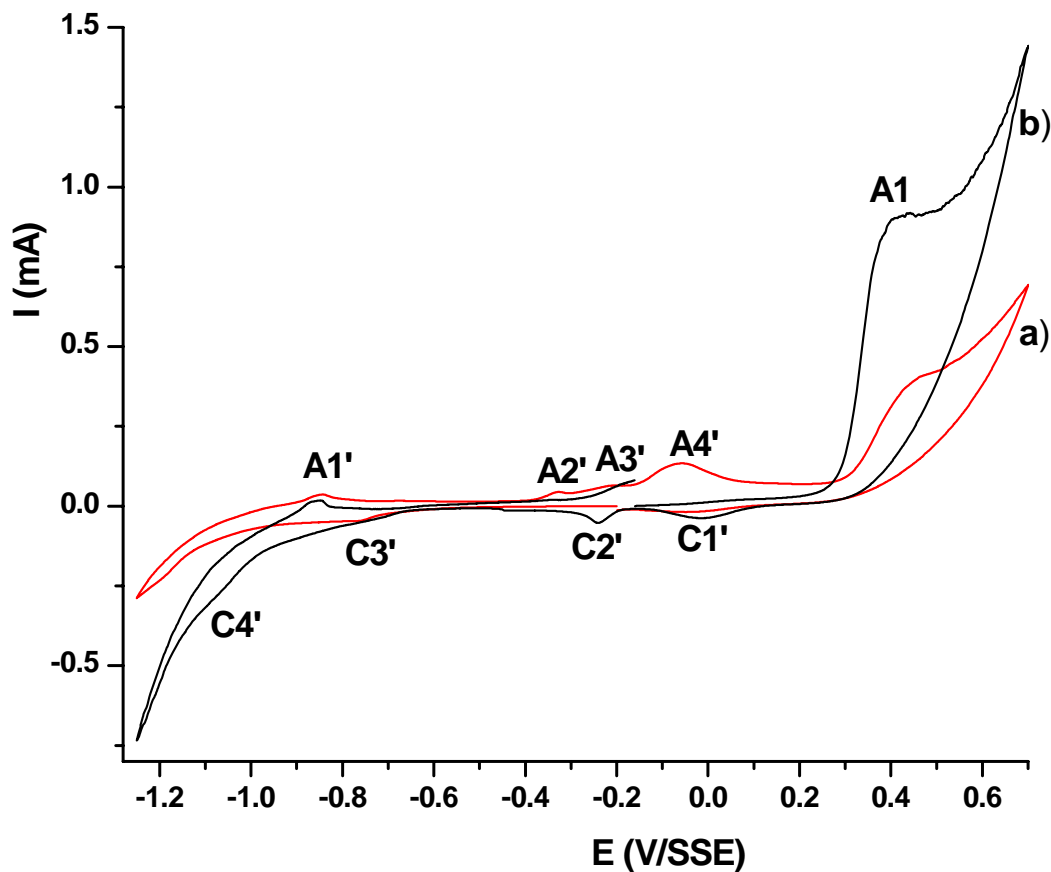


Figura 3.15. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa, el potencial de inversión catódicos  $E_{\lambda}$ : fue de  $-1.25 \text{ V}$  a) (línea roja) y es comparado con un b) barrido anódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

Como resultado de este estudio, se ha encontrado que cuando el barrido de potencial se invierte a potenciales menos negativos que  $-0.7 \text{ V}$ , no se observa ningún proceso de reducción, confirmando una zona marcadamente pasiva (figuras 3.4, 3.5, 3.6, 3.7), asociada, probablemente, a la presencia del  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ , formado en la superficie del concentrado de calcopirita, durante el tiempo de inmersión inicial.

Para el intervalo de potencial de  $-1 \leq E_{\lambda} \leq -0.7 \text{ V}$ , se encuentran los procesos que se llevan a cabo en la reducción parcial del  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ , observándose la

relación directa entre el proceso de reducción C3', y el proceso de oxidación A4' (figura 3.8). Así mismo, se puede observar que los picos de oxidación que se han denotado como A1', A2' y A3' se forman sólo cuando se alcanza un potencial de inversión más negativo de  $-1.1$  V (figura 3.12).

De la misma forma se observa que, los procesos de reducción que se llevan a cabo a potenciales más negativos de  $-1.0$  V/SSE, modifican marcadamente la superficie del mineral, impidiendo que la oxidación, en el barrido inverso se realice en la misma proporción, que cuando el barrido de potencial se inicia en dirección positiva. De acuerdo a los voltamperogramas, se puede observar que la corriente asociada a los procesos de reducción C3' (figuras 3.8, 3.9, 3.10, 3.11) no sufren cambios con la agitación del electrolito, indicando que dichos procesos no están limitados por difusión, sugiriendo así, la reducción de especies presentes en el electrodo ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ ), así como la formación de especies insolubles en la superficie de éste. Con estos experimentos no es posible determinar cuál es la especie química a la que es reducido el sulfuro de cobre y hierro no estequiométrico.

Por otro lado, el proceso de oxidación (pico A4') que se registra aproximadamente a  $-0.075$  V, tampoco se ve afectado por la convección, este pico se debe, probablemente, a la transformación de calcocita (formada predominantemente en la reducción del  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$  a potenciales más negativos que  $-1.00$  V), a sulfuros no estequiométricos (Nava et al 2006 a).

Así mismo, cuando el potencial de inversión negativo es mayor a  $-0.3$  V/SSE (figuras 3.3, 3.4), el proceso de oxidación denotado por A1, se ve favorecido por la convección; para potenciales entre  $-0.8 < E < -0.3$ , pareciera que los procesos no se ven afectados por la agitación del electrolito (figuras 3.5, 3.6, 3.7, 3.8); sin embargo, para potenciales más negativos de  $-0.8$  V, la agitación del medio disminuye la corriente asociada al proceso de oxidación A1, lo cual sugiere que el mecanismo de oxidación cambia para las especies formadas para estos potenciales y que además estas especies son solubles.

Con el fin de poder identificar la relación que pudiera existir en las reacciones de oxidación del mineral que se llevan a cabo en el electrodo se efectuó un

estudio variando el potencial de inversión positivo, manteniendo constante el potencial de inversión negativo.

### 3.1.2. Efecto de la variación del $E_{\lambda+}$ sobre la respuesta voltamperométrica

Para determinar los procesos que se llevan a cabo durante la oxidación del concentrado (Figura 3.2a), se realizaron estudios variando el potencial de inversión positivo  $0.0 \leq E_{\lambda+} \leq 0.7$  V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo  $E_{\lambda-} = -1.25$  V.

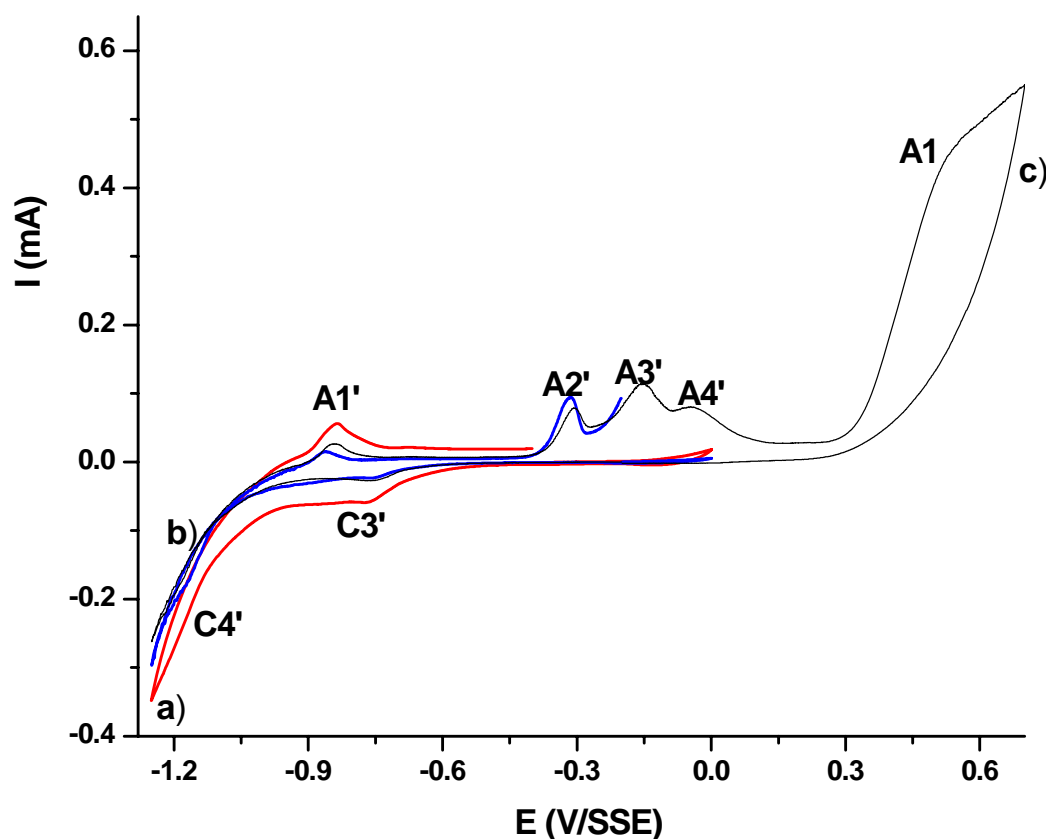


Figura 3.16. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2\text{V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva, el potencial de inversión anódico  $E_{\lambda+}$ : fue de  $0.0 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido catódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

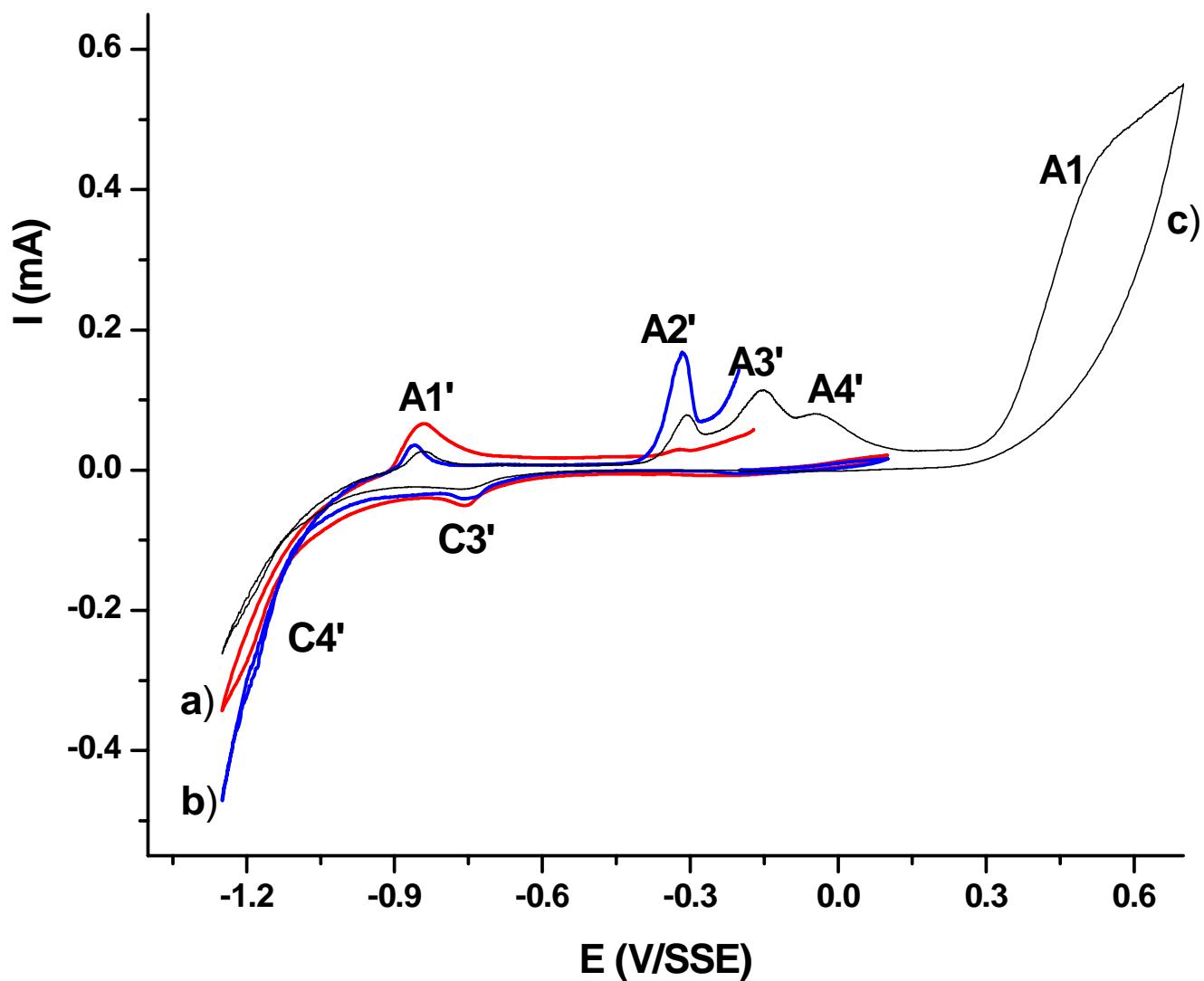


Figura 3.17. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva, el potencial de inversión anódico  $E_{\lambda}$ : fue de  $0.1 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido catódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

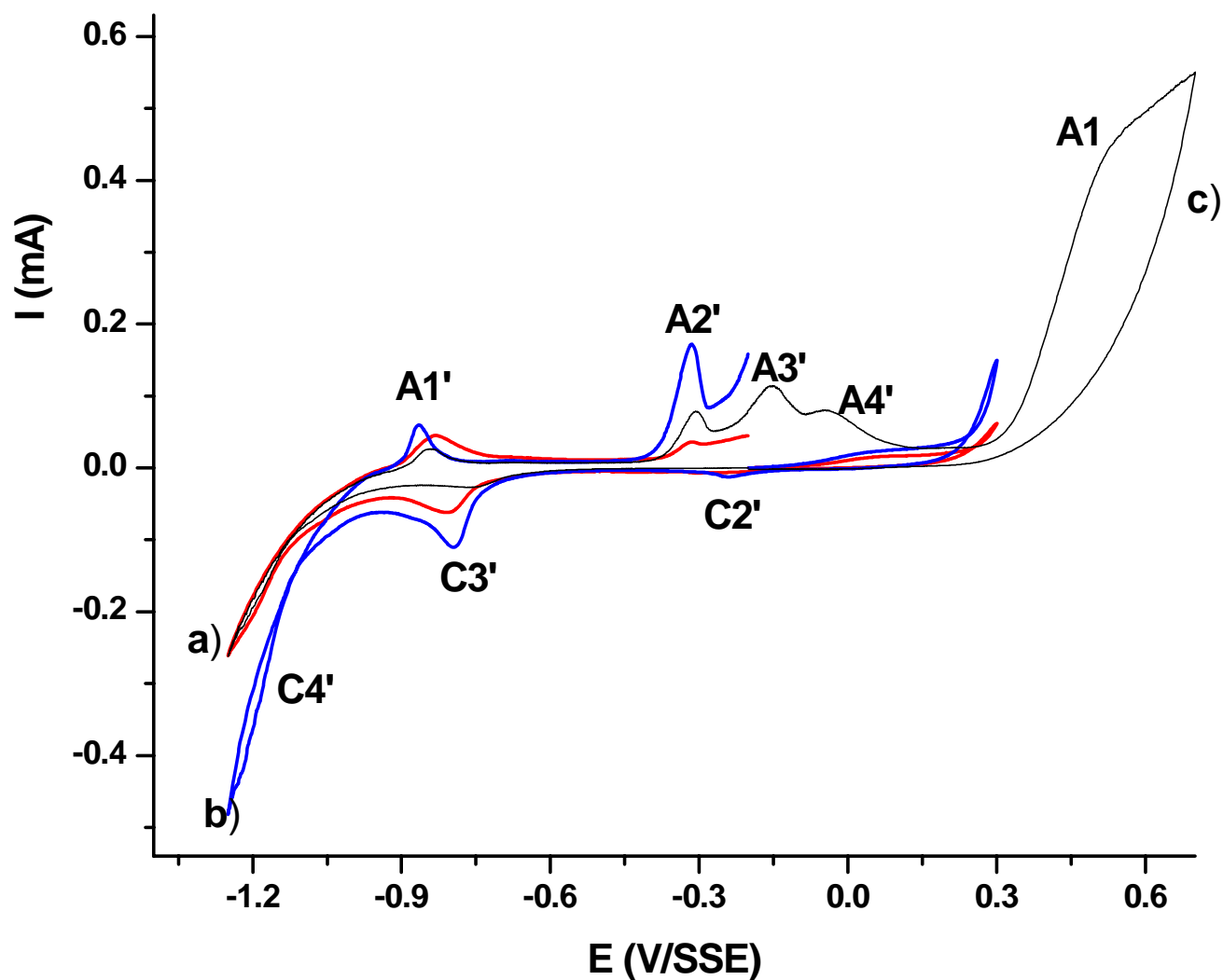


Figura 3.18. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva, el potencial de inversión anódico  $E_{\lambda}$ : fue de  $0.3 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido catódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.



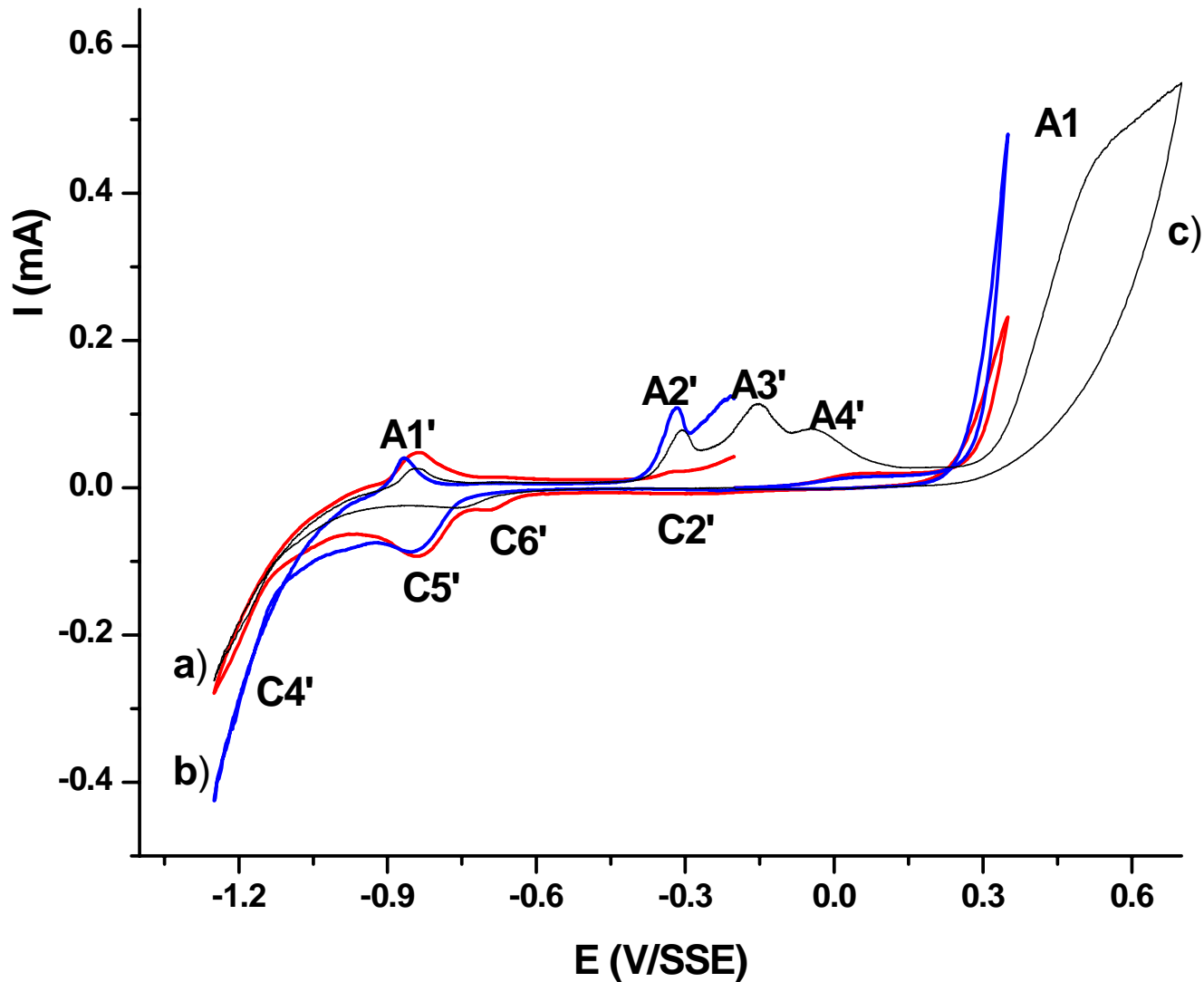


Figura 3.19. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva, el potencial de inversión anódico  $E_{\lambda}$ : fue de  $0.35 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido catódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

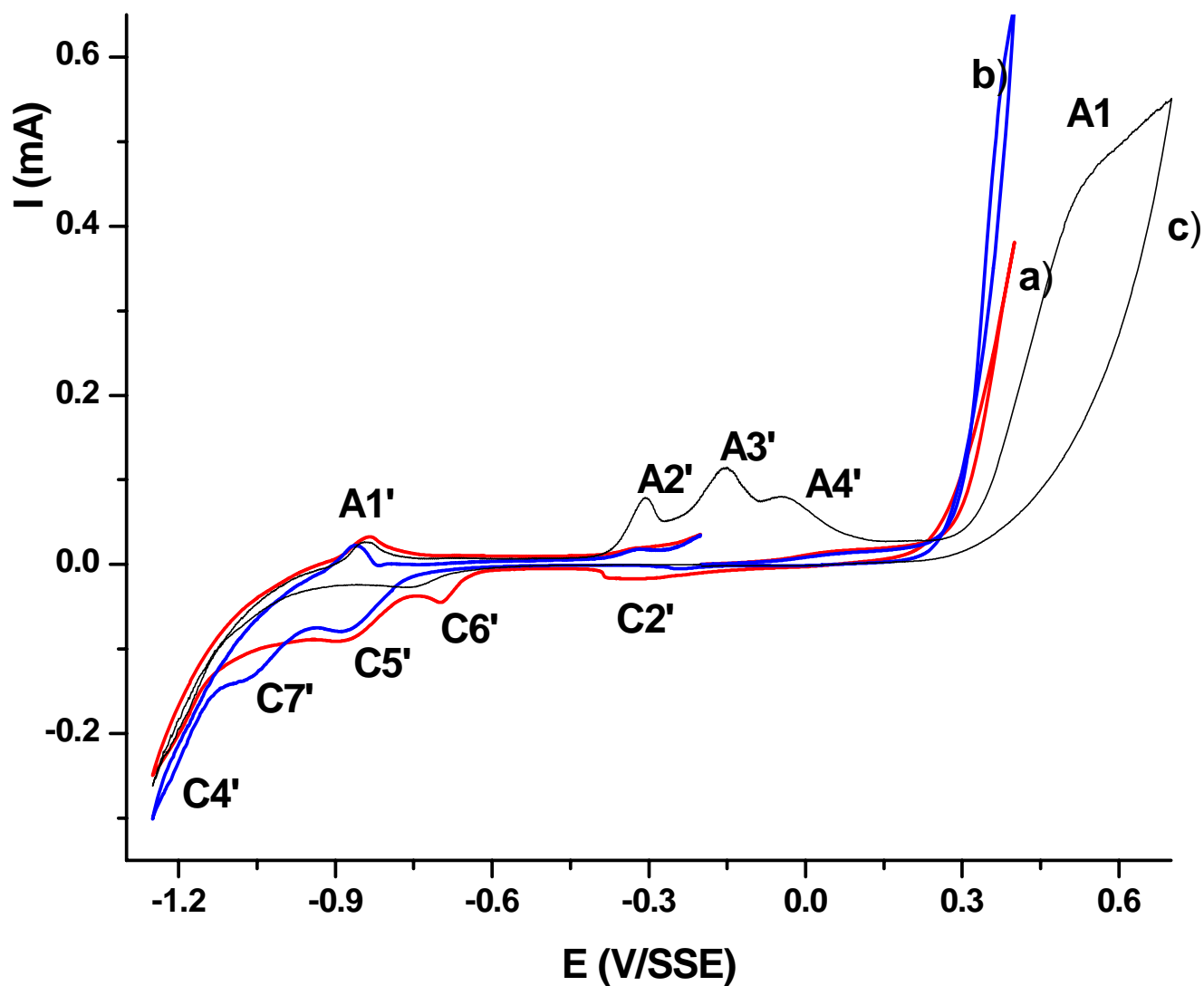


Figura 3.20. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva, el potencial de inversión anódico  $E_{\lambda}$ : fue de  $0.40 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido catódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

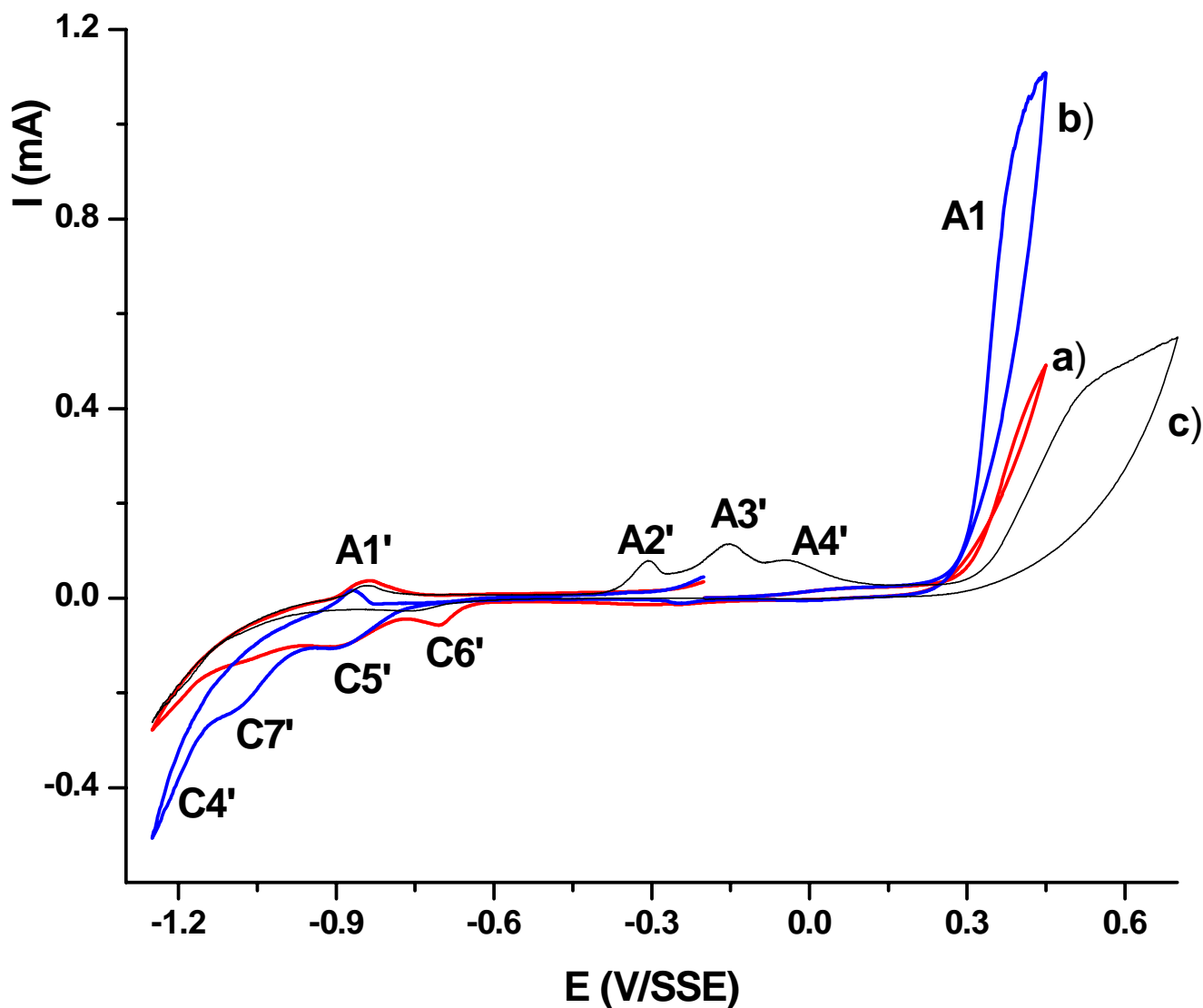


Figura 3.21. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva, el potencial de inversión anódico  $E_{\lambda}$ : fue de  $0.45 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido catódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

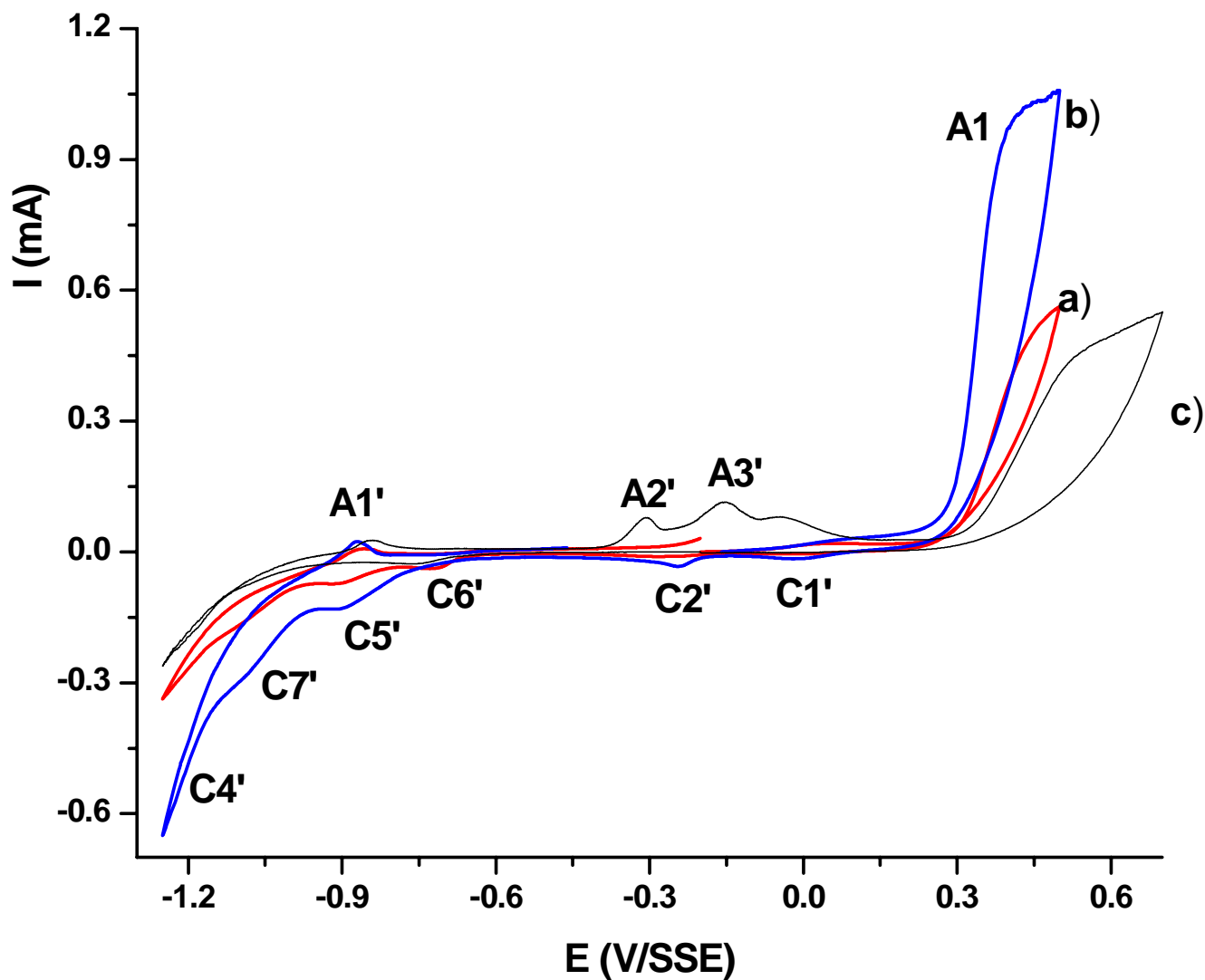


Figura 3.22. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva, el potencial de inversión anódico  $E_{\lambda}$ : fue de  $0.50 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido catódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

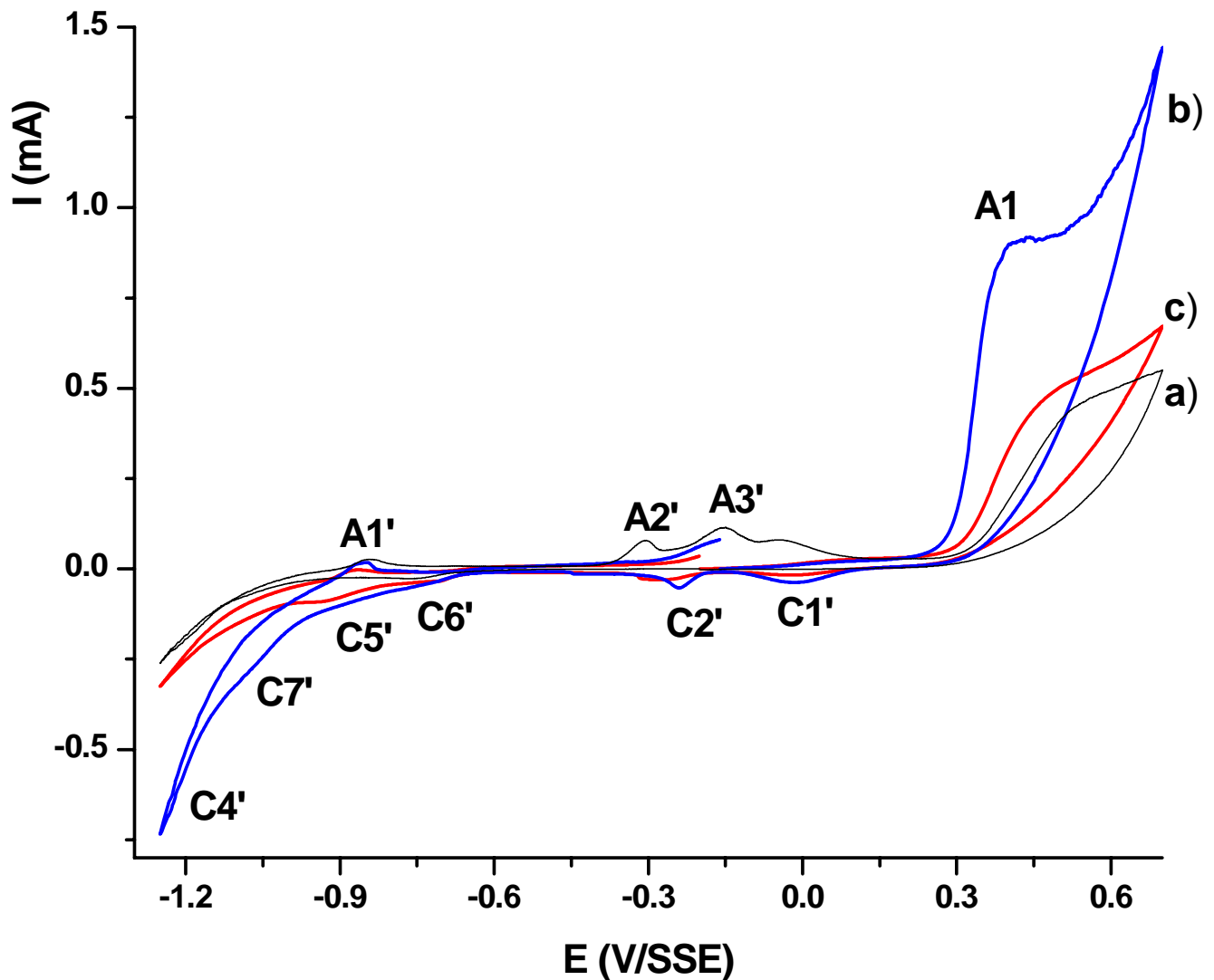


Figura 3.23. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% de mineral) a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , iniciado en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva, el potencial de inversión anódico  $E_{\lambda}$ : fue de  $0.70 \text{ V}$  a) sin agitación (línea roja) y b) con agitación (línea azul). Los voltamperogramas son comparados con c) un barrido catódico (línea negra). En el medio de cultivo T2.

De los voltamperogramas mostrados en la figura 3.17, se puede ver que cuando se lleva el potencial en sentido positivo hasta  $0.1 \text{ V}$ , se presenta una

pequeña corriente de oxidación que, además, pareciera no estar afectada por la agitación del medio, lo cual sugiere la oxidación de las especies formadas en los primeros instantes de contacto electrodo-medio, mencionadas anteriormente ( $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ ); al invertir el potencial, en dirección catódica, este proceso de oxidación provoca que se modifiquen las reacciones de reducción que se efectúan a potenciales más negativos que  $-0.6$  V, dando como resultado la formación del pico que se ha denotado como C5'.

Cuando el potencial de oxidación fue invertido a  $0.3$  V, se observa un proceso de activación que se ve favorecido por la convección (figura 3.15), cuando se invierte el potencial en dirección negativa, la corriente asociada a la formación del pico C5' crece, provocando que dicho pico se perciba más fino. Así mismo los procesos de reducción que ocurren a potenciales más negativos que  $-1.0$  V denotado como C4' se ven favorecidos por la convección; de la misma manera, el proceso de oxidación A2', el cual se encuentra íntimamente relacionado con el proceso de reducción C4', se ve favorecido

Para potenciales de inversión mayores a  $0.35$  V (figuras 3.19-3.21), el proceso de oxidación denotado como A1 comienza a crecer con una pendiente muy pronunciada, al invertir el potencial hacia reducción se observa la formación del pico de reducción indicado como C6', el cual al parecer, conlleva a la formación de productos solubles, ya que dicho pico desaparece por efecto de la agitación (figuras 3.19-3.21). Cuando se alcanzan potenciales mayores a  $0.4$  V, los productos de oxidación en A1 provocan un cambio en los mecanismos de reducción, dando como resultado la formación del pico denotado como C7' (figura 3.20), algunos autores (Arce E, González I, 2002) han propuesto que este pico está relacionado con la reducción de covelita a calcocita de acuerdo a la siguiente reacción:



proceso que está favorecido por la agitación del medio, dicha reducción transforma a su vez a los productos de oxidación relacionados con los picos A2' y A3'. Cuando los potenciales de inversión positivos son mayores que  $0.5$  V, se ve un claro cambio en el mecanismo de oxidación del mineral (figura 3.23), lo cual

induce una modificación en los procesos de reducción, al parecer las oxidaciones presentes modifican la reducción asociada al pico C6'.

Los procesos de reducción que involucran a los picos C1' y C2' sólo se hacen patentes cuando el potencial de inversión fue  $E_{\lambda+} = 0.7$  V (figura 3.23). De esta manera, se propone que el proceso de oxidación que ocurre en la formación de A1 está directamente relacionado con los procesos de reducción C1' y C2'

En cuanto al pico identificado como A1', se observa que no se ve afectado por la convección; al parecer está relacionado con la reducción de las especies formadas inicialmente en la interfase y probablemente sea algún producto insoluble de plomo.

A través de los potenciales de inversión  $E_{\lambda+}$ , se estableció que en el concentrado de calcopirita, se llevan a cabo diferentes procesos de oxidación en función del potencial aplicado. Es importante mencionar que en un estudio voltamperométrico, se tiene una competencia entre la velocidad con la que se forman las especies en la interfase y la velocidad con la que se polariza el electrodo. Esta competencia no permite la caracterización apropiada de los estados superficiales finales. Por lo que fue necesario llevar a cabo un estudio de caracterización de estos estados en la interfase, utilizando la técnica de cronoamperometría. En esta técnica se fija el potencial de electrodo y se analiza cómo evoluciona la interfase en función del tiempo.

### **3.1.3. Estudio cronoamperométrico del concentrado de calcopirita a temperatura ambiente**

Se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico para formar los productos de disolución anódica del concentrado de calcopirita. Una vez formados, se retira el electrodo de la disolución, y se introduce en una disolución recién preparada; en esta disolución, se caracterizó el estado superficial final del concentrado, después de la electrólisis, por voltamperometría cíclica.

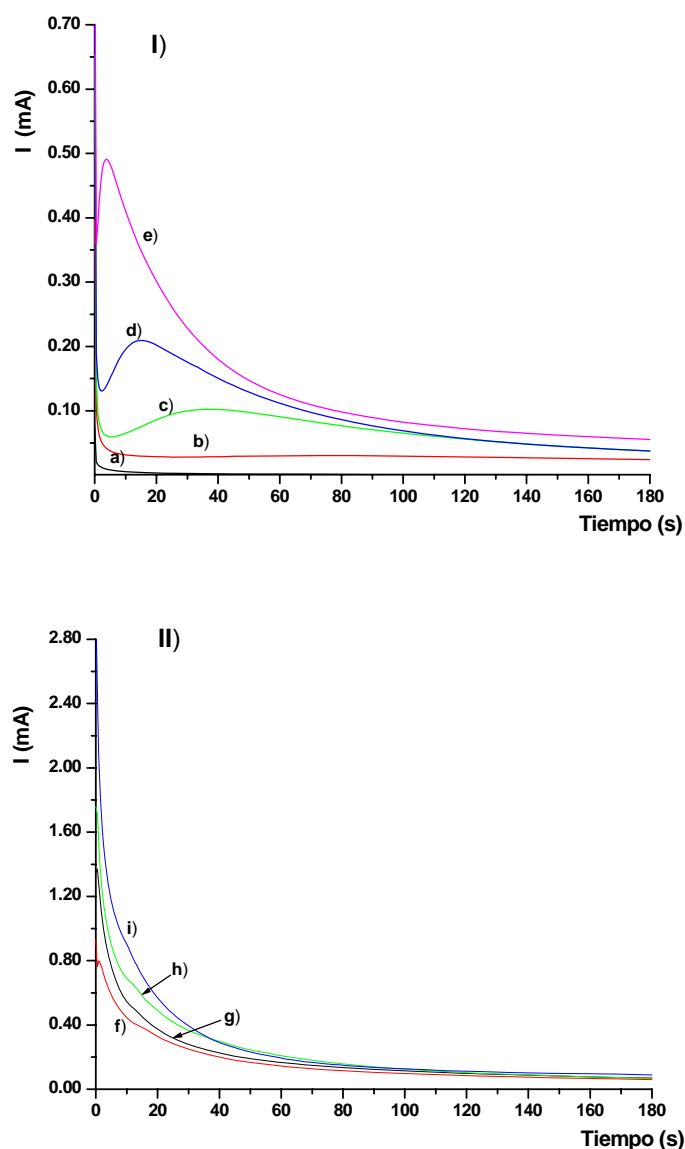


Figura 3.24. Cronoamperometrías obtenidas sobre CPE-CC (20 % mineral). Aplicando los siguientes pulsos de potencial : a) 0.1 V, b) 0.25 V, c) 0.275 V, d) 0.3 V, e) 0.35 V, f) 0.4 V, g) 0.45 V, h) 0.5 V e i) 0.6 V En el medio de cultivo T2.

La figura 3.24, muestra los cronoamperogramas obtenidos para diferentes potenciales de electrólisis aplicados ( $E_{\text{aplicado}}$ ), durante 180 s. En la figura 3.24a se muestra que la corriente inicialmente aumenta para luego caer rápidamente hasta cero, en un tiempo de 10s, aproximadamente, lo cual podría considerarse como un proceso de pasivación. La figura 3.24b, muestra una curva corriente-tiempo con el



mismo comportamiento, salvo que los cambios en la corriente se hacen poco significativos, a valores mayores en comparación con la anterior. En las figuras 3.24c, 3.24d y 3.24e se observa un incremento mayor en la corriente en comparación con los potenciales anteriores, seguido de un descenso y un posterior incremento, lo cual puede indicar que en estos potenciales, se está llevando a cabo la oxidación simultánea de varios procesos, o a que se observa un efecto de picadura, o bien, a que se han alcanzado potenciales suficientemente altos para romper las capas pasivas formadas en la superficie del electrodo. Finalmente para  $E > 0.4$  V (figura 3.24 II), las corrientes fueron mayores que las obtenidas en los casos anteriores y decrecen más lentamente. Con el fin de determinar la influencia de las especies químicas presentes en el medio de cultivo, se llevó a cabo un estudio similar al que se presenta anteriormente, pero ahora con una solución al mismo pH (1.8) pero ahora sólo contiene sulfatos (0.01M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

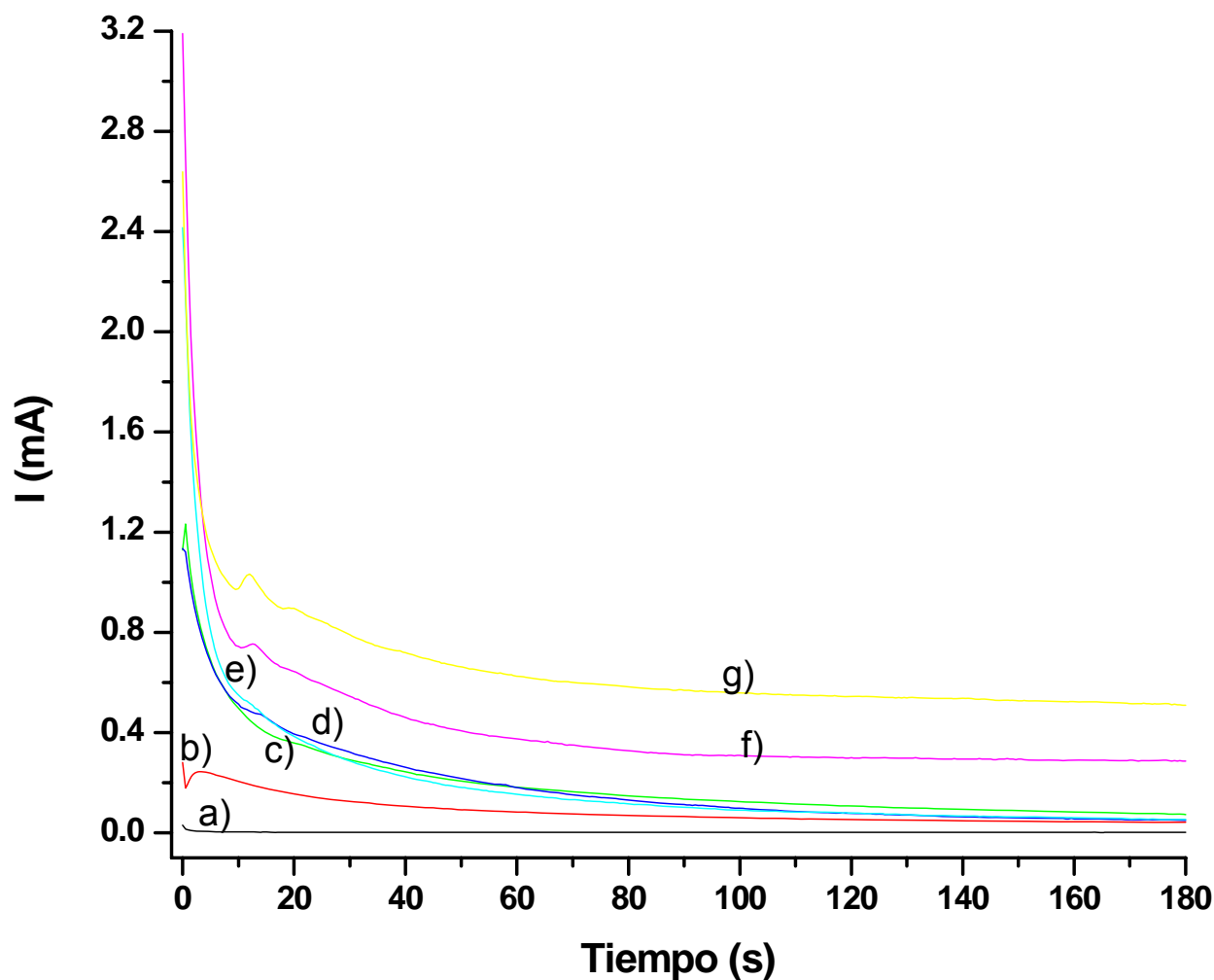


Figura.3.25 Cronoamperometrías obtenidas sobre CPE-CC (20 % mineral). Aplicando los siguientes pulsos de potencial : a) 0.0 V , b) 0.3 V , c) 0.4 V , d) 0.5 V , e) 0.6 V , f) 0.7 V , g) 0.8 V en 0.01 M de  $H_2SO_4$ .

La figura 3.25 muestra los cronoamperogramas obtenidos en 0.01 M de  $H_2SO_4$  cuando se impusieron diferentes potenciales de oxidación en el electrodo sumergido en la disolución. La comparación entre los cronoamperogramas presentados en la figura 3.24 y 3.25 permite afirmar que la cinética de oxidación es similar (las corrientes asociadas son del mismo orden de magnitud) salvo que

la formación de picaduras o bien el rompimiento de las capas pasivas, es muy diferente en ambos medios.

La figura 3.26, muestra la carga evaluada a partir de los cronoamperogramas de las figura 3.24. En ella se pueden observar tres intervalos de potencial aplicado, con diferentes comportamientos: a)  $0.0 \leq E < 0.2 \text{ V}$ , b)  $0.2 \leq E < 0.4 \text{ V}$  y c)  $0.4 \leq E < 0.7 \text{ V}$ . En el primer intervalo, la carga de oxidación es muy pequeña y constante, por lo que este fenómeno puede ser atribuido a la formación de una especie sólida que pasiva la superficie del mineral. Para potenciales  $E_{\text{aplicado}} > 0.2 \text{ V}$ , la pendiente de la curva se vuelve más pronunciada, probablemente debido a que se han alcanzado potenciales suficientemente altos para romper las capas pasivas y proseguir con la disolución del mineral; sin embargo, para potenciales por arriba de  $0.4 \text{ V}$ , la pendiente vuelve a cambiar y esto posiblemente se encuentre relacionado con una modificación en el mecanismo de disolución del mineral, quizás con el agotamiento de alguna especie, que permita la disolución de una manera diferente.

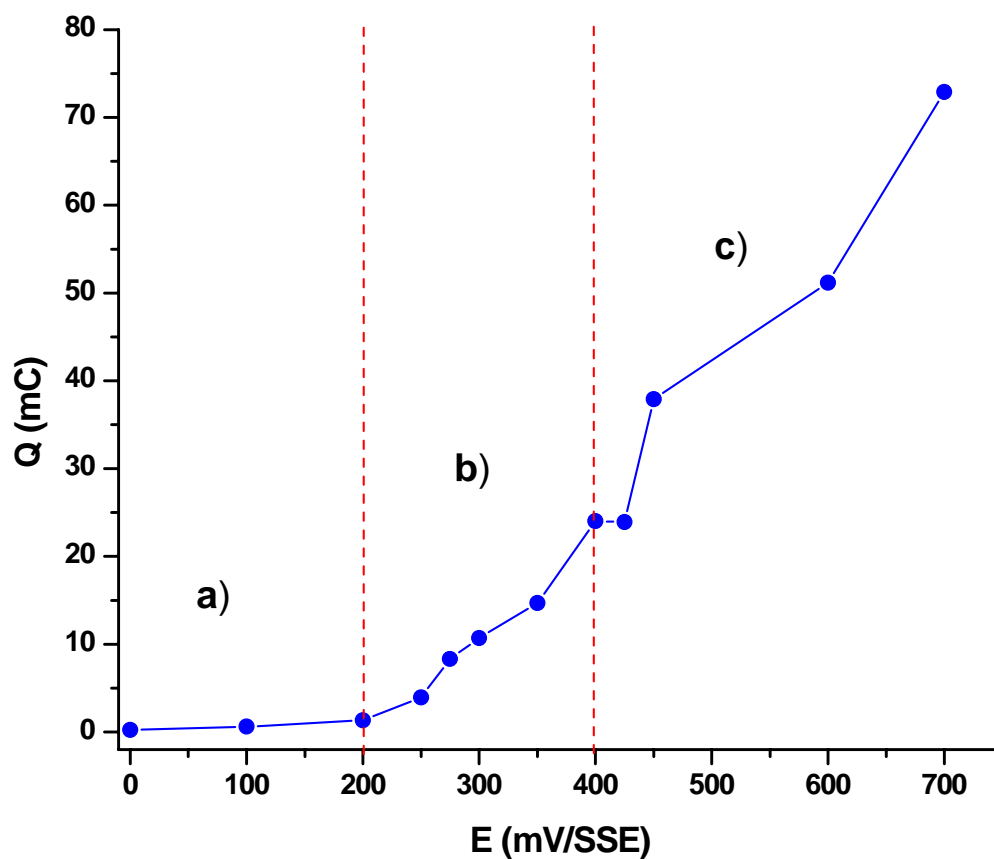


Figura 3.26. Carga obtenida al evaluar el área bajo la curva de los cronoamperogramas mostrados en la Figura 3.24, a diferentes potenciales aplicados  $Q$  vs  $E$

La figura 3.27 muestra las cargas obtenidas al evaluar el área bajo la curva de los cronoamperogramas obtenido en 0.01 M  $H_2SO_4$  (Figura 3.25) comparadas con las obtenidas en el medio de cultivo, considerando sólo los potenciales en donde se detecta una corriente apreciable de oxidación.

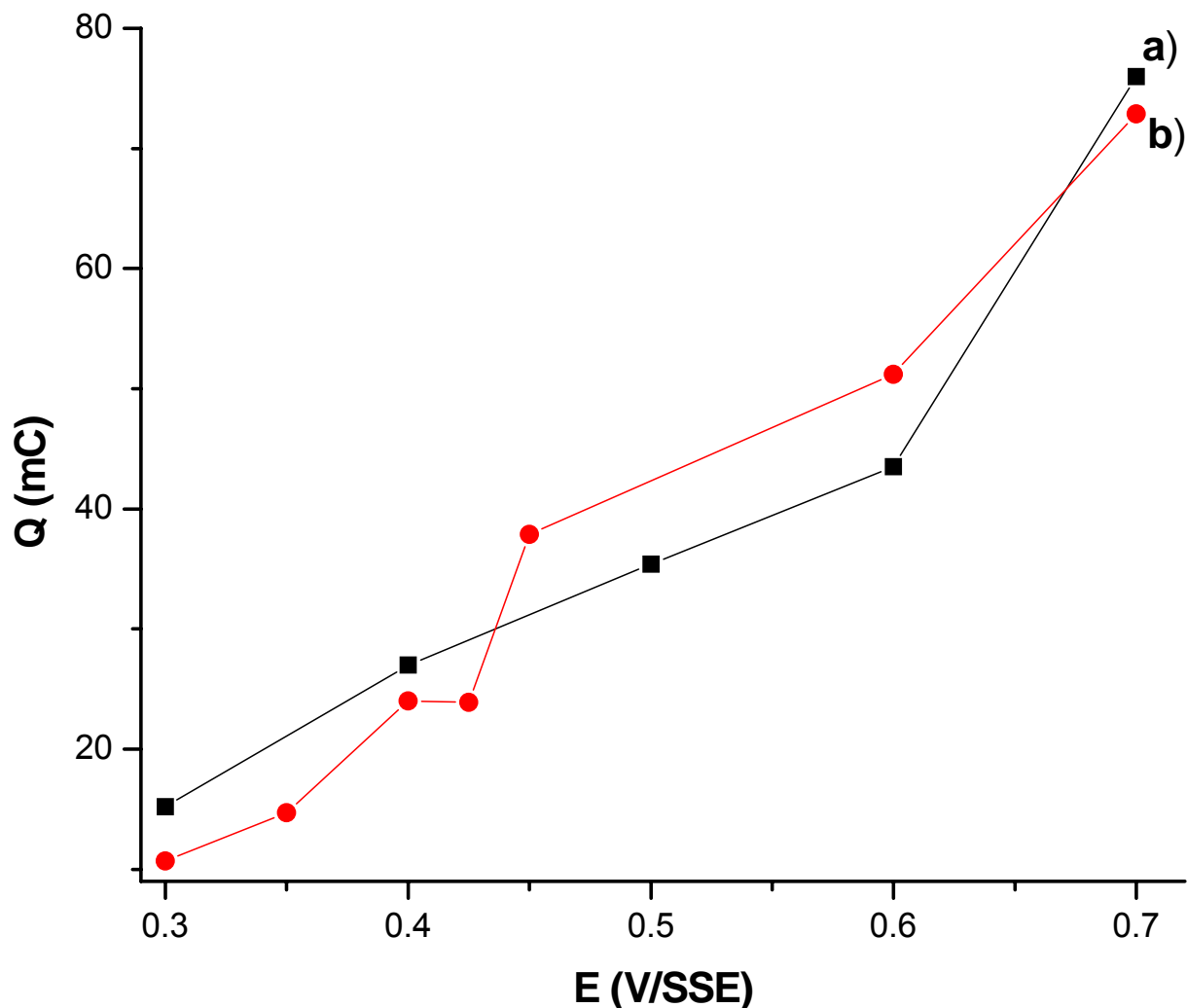


Figura 3.27. Carga obtenida al evaluar el área bajo la curva de los cronoamperogramas a diferentes potenciales aplicados  $Q$  vs  $E$ , en a)  $0.01\text{ M H}_2\text{SO}_4$  (línea negra) y b) medio de cultivo (línea roja), a temperatura ambiente.

De la figura 3.27 se observa que la carga evaluada en  $0.01\text{ M H}_2\text{SO}_4$  es ligeramente mayor en el intervalo de  $0.3 < E < 0.44\text{ V}$ , sin embargo aumenta con una pendiente menor que en el medio de cultivo, esto podría deberse a que, las reacciones que se llevan a cabo a potenciales de oxidación mayores, se ven favorecidas por especies químicas que se encuentran en el medio de cultivo,

como, fosfatos y otros compuestos que, son inexistentes en la disolución de 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Una vez que se realizó la oxidación de la superficie de CPE-CC a potencial constante durante 3 min, el electrodo modificado se introdujo en una solución nueva, tanto para el medio de cultivo como para 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se procedió a caracterizar la superficie resultante por voltamperometría cíclica.

#### **3.1.4. Caracterización voltamperométrica de los productos de electrodisolución anódica del concentrado después de una electrólisis a potencial constante, a temperatura ambiente**

Las figuras 3.28-3.31 muestran los voltamperogramas, en donde el barrido se inicia en dirección negativa, a partir del OCP, obtenidos de la superficie de CPE-CC modificados previamente, a diferentes potenciales. En estas figuras se muestran los voltamperogramas de los CPE-CC modificados tanto en 0.01M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=1,8) como en el medio de cultivo a pH=1.8

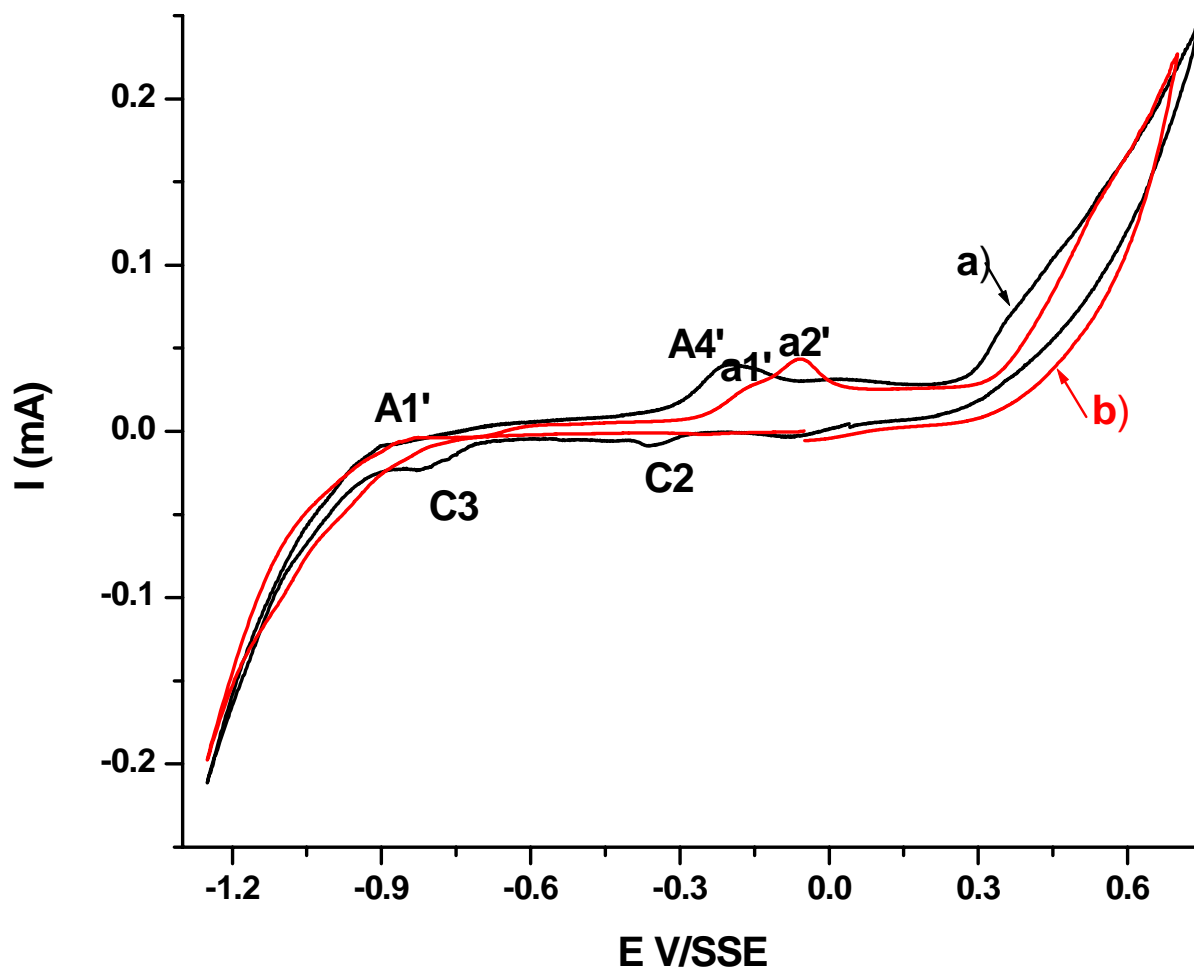


Figura.3.28 Voltamperogramas obtenidos para CPE-CC (20% de mineral) iniciados en la dirección negativa, a una velocidad de barrido de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , después de que se realizaron electrólisis sobre el CPE-CC, a un  $E_{\text{impuesto}} = 0.4 \text{ V}$ , en presencia de diferentes soluciones.: a)  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (línea negra) y b) Medio de cultivo T2 (línea roja).

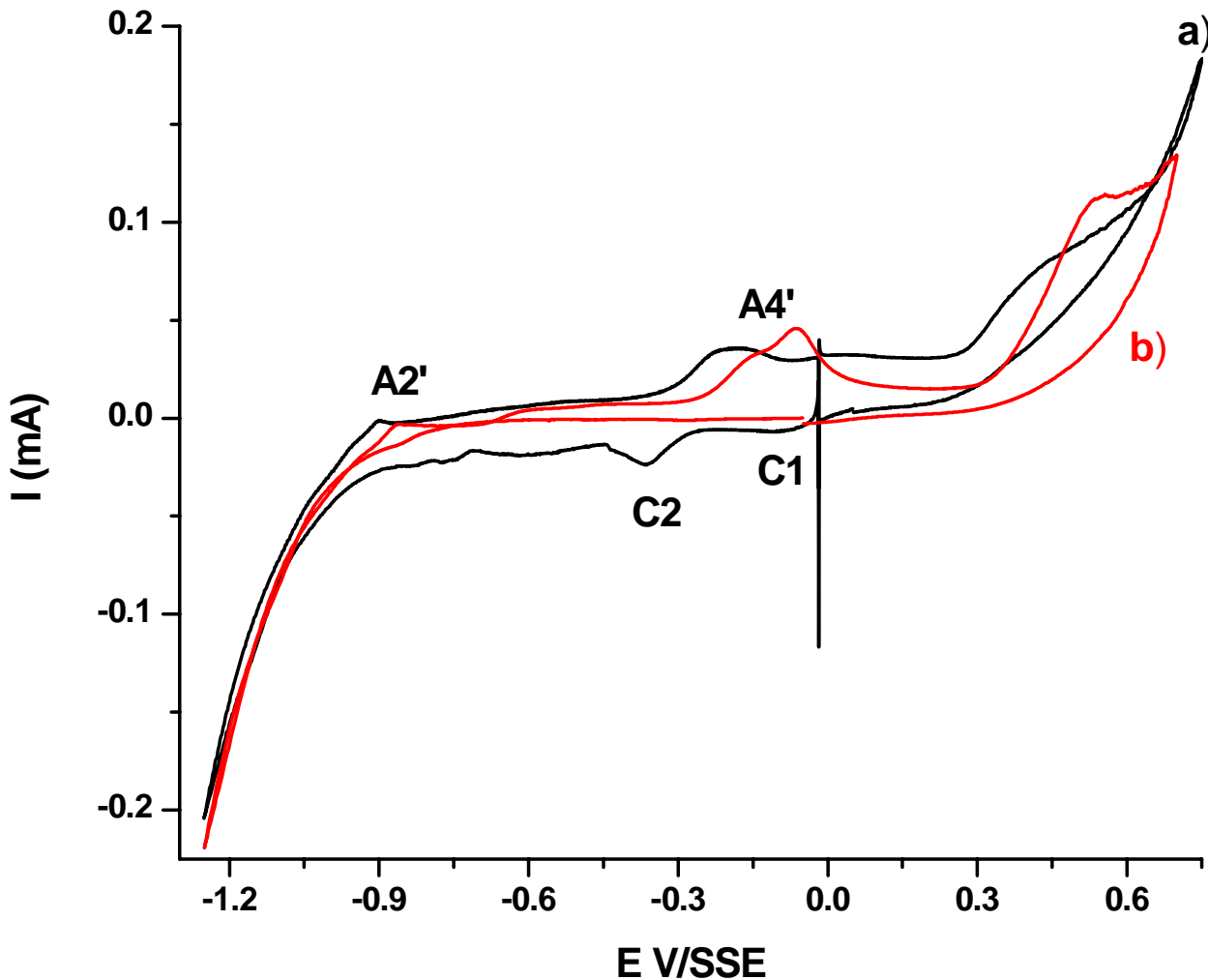


Figura.3.29 Voltamperogramas obtenidos para CPE-CC (20% de mineral) iniciados en la dirección negativa después de que se realizaron electrólisis sobre a un  $E_{\text{impuesto}} = 0.5$  V, a una velocidad de barrido de  $0.02$   $\text{Vs}^{-1}$ . en a)  $0.01$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (línea negra) y b) Medio de cultivo T2 (línea roja).



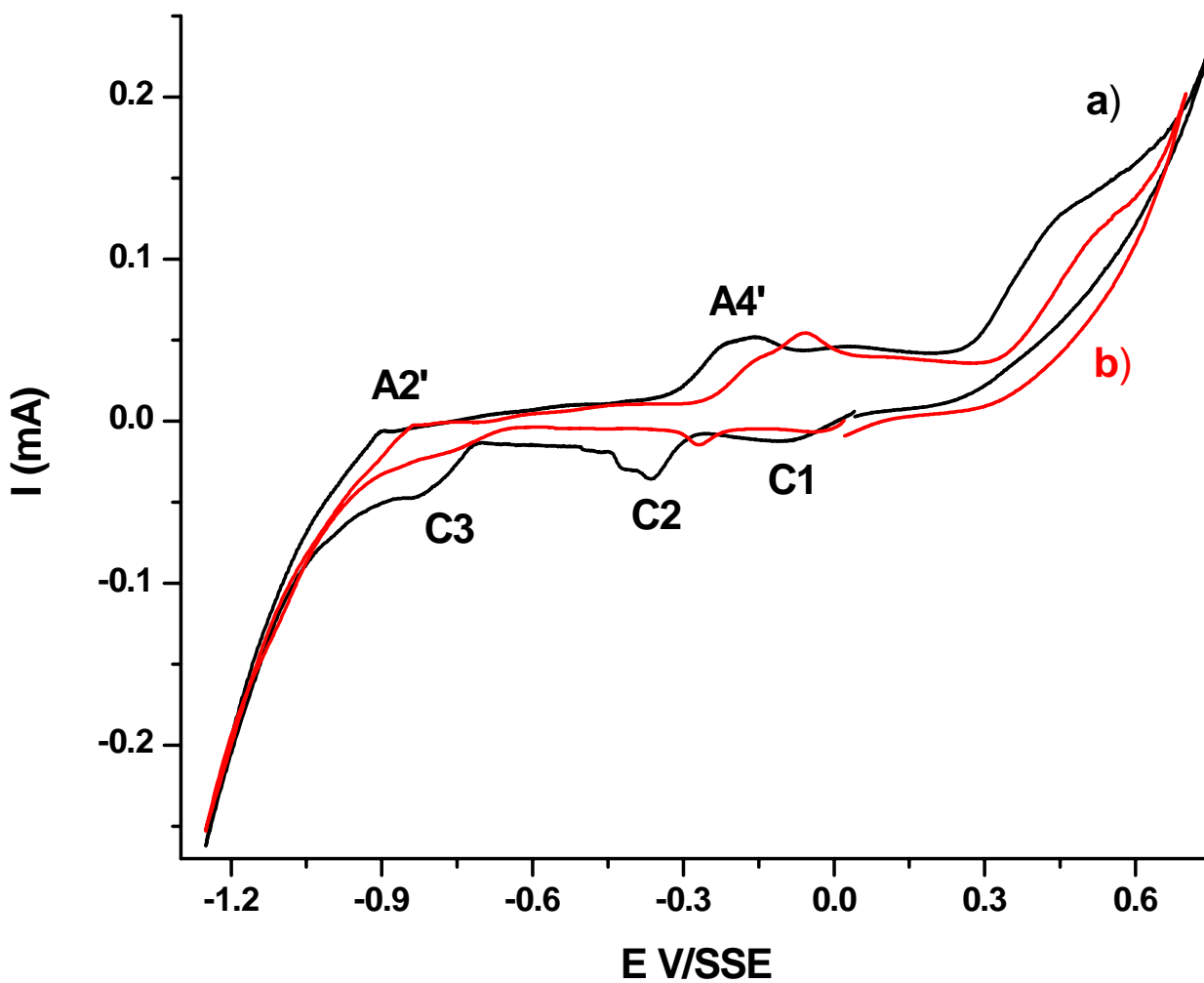


Figura.3.30 Voltamperogramas obtenidos para CPE-CC (20% de mineral) iniciados en la dirección negativa después de que se realizaron electrólisis sobre a un  $E_{\text{impuesto}} = 0.6 \text{ V}$ , a una velocidad de barrido de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ . en a)  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (línea negra) y b) Medio de cultivo T2 (línea roja).

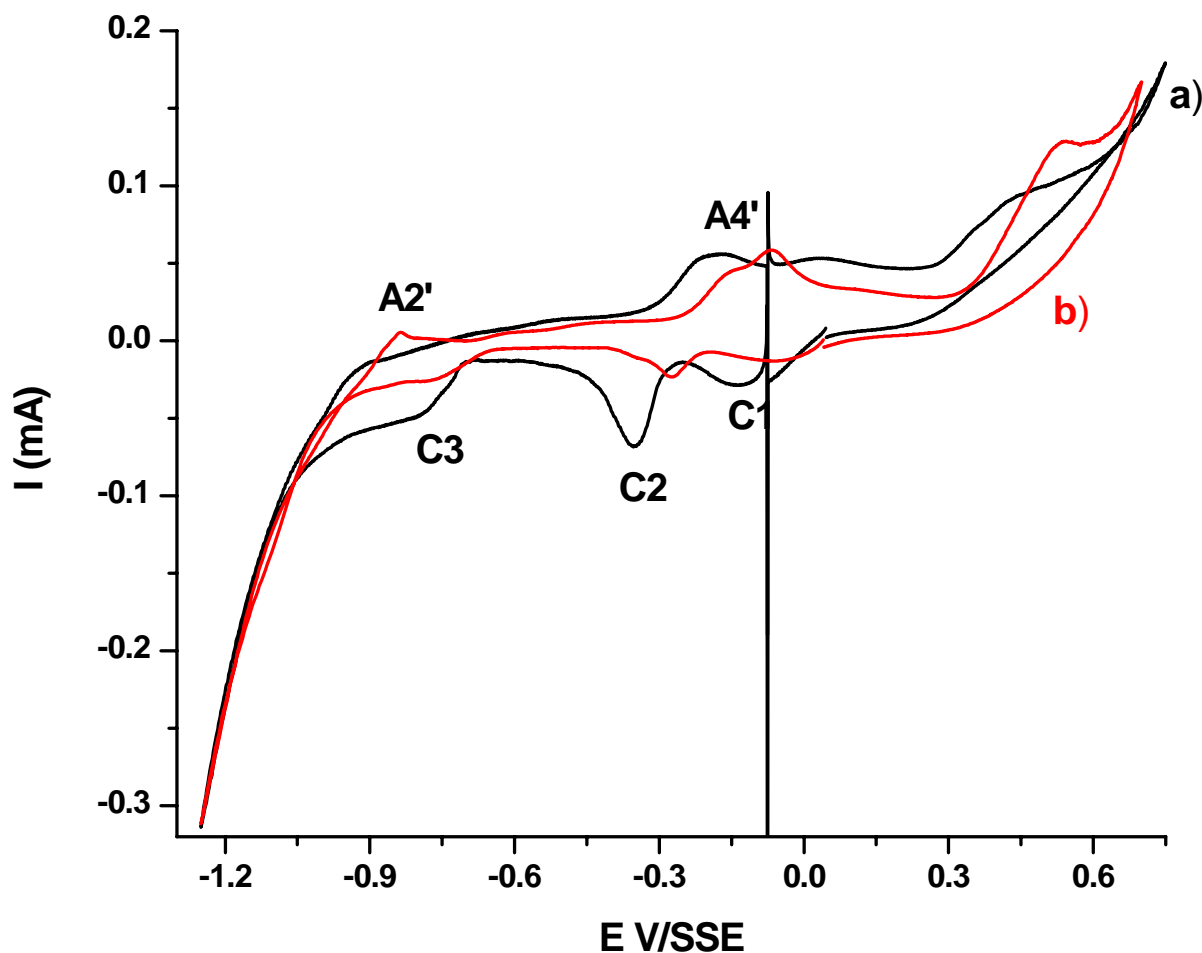


Figura.3.31 Voltamperogramas obtenidos para CPE-CC (20% de mineral) iniciados en la dirección negativa después de que se realizaron electrólisis sobre a un  $E_{impuesto} = 0.7$  V, a una velocidad de barrido de  $0.02$   $Vs^{-1}$ . en a)  $0.01$  M  $H_2SO_4$  (línea negra) y b) Medio de cultivo T2 (línea roja).

El comportamiento electroquímico del concentrado de calcopirita en la solución de  $0.01$  M  $H_2SO_4$ , es muy semejante al encontrado por Nava et al, 2006, para la calcopirita pura en  $1.7$  M  $H_2SO_4$ . Por lo que se puede decir que las interacciones galvanicas tienen poca influencia en el comportamiento electroquímico del concentrado bajo estas condiciones.

De la figura 3.28 se observa que para un potencial impuesto de  $0.4$  V, la especie química formada durante al oxidación del CPE-CC, en la superficie del

electrodo inmerso en medio de cultivo (Figura 3.28 b), es más pasiva en comparación con la formada en el electrodo inmerso en 0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 3.28a).

La pasividad de esta película es mayor cuando el CPE-CC se oxida en el medio de cultivo a  $E_{impuesto} = 0.5 V$  (Figura 3.29b). Cuando la oxidación de lleva a cabo a  $E_{impuesto} > 0.6 V$ , parece que el CPE-CC en el medio de cultivo (Figuras 3.30b, 3.31b y 3.32 b), se oxida a un especie que ya no es pasiva, y su comportamiento electroquímico es similar al de los compuestos formados, a los mismos potenciales, en el CPE-CC en 0.01 MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; aunque las corrientes asociadas a los picos de reducción son menores para las especies formadas en el medio de cultivo; a pesar de que el proceso de reducción denotado como C3, es diferente en ambas casos.

Cuando se invierte el potencial en sentido positivo, en el electrodo en el medio de cultivo se observan los procesos denotados como a1' y a2', que se aparecen a diferentes potenciales en 0.01 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, referentes a las oxidaciones de calcocita a djurlita y de djurlita a digenita respectivamente de acuerdo a las siguientes reacciones;



El hecho de que los potenciales de pico de los procesos a1' y a2' se modifiquen con el medio, está relacionado a la posible complejación de los iones Cu<sup>2+</sup> con los iones presentes en el medio de cultivo como fosfatos y sulfatos.

Las figuras 3.30, muestran los voltamperogramas, cuando el barrido de potencial se inicia en dirección positiva, obtenidos de las superficies de CPE-CC modificadas previamente a diferentes potenciales.

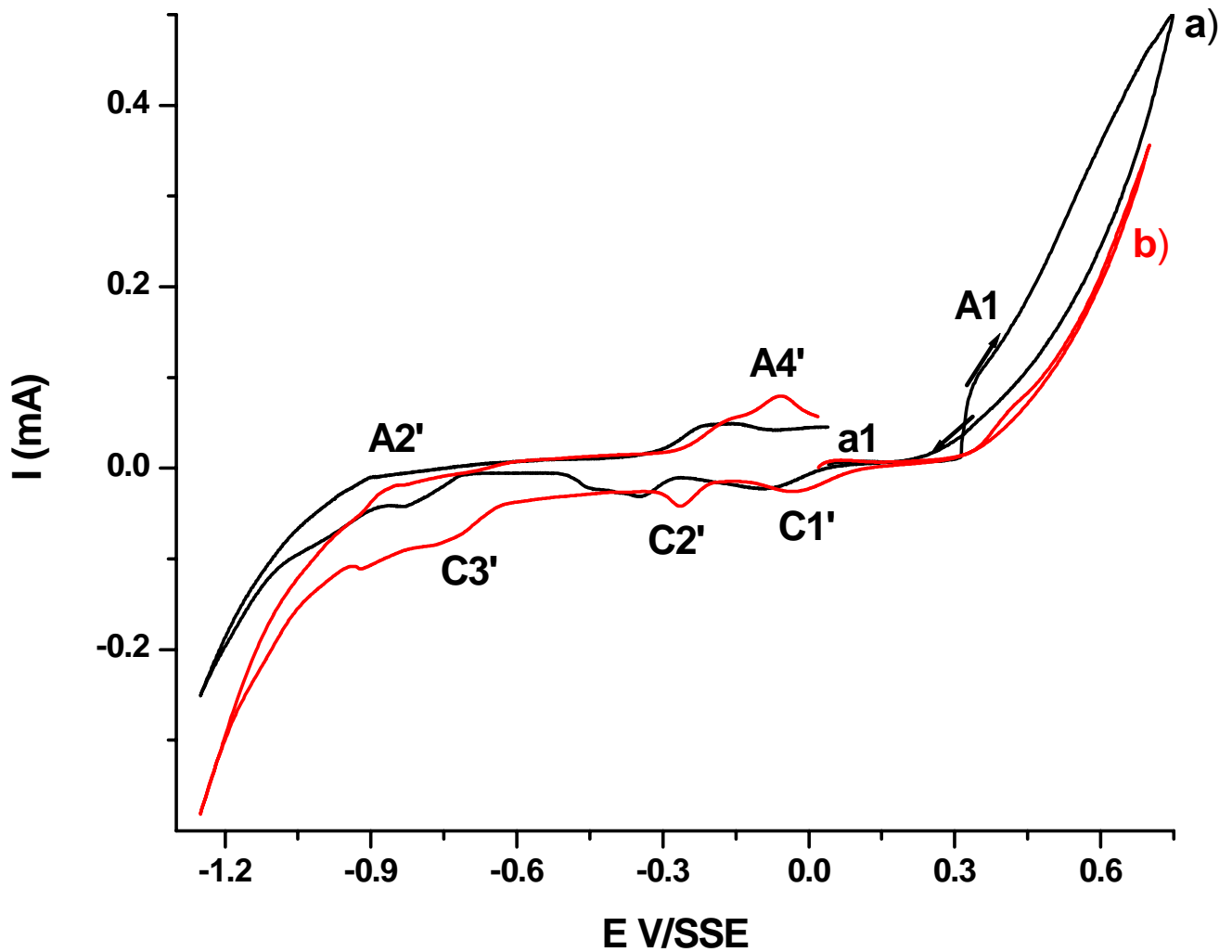


Figura.3.32 Voltamperogramas obtenidos para CPE-CC (20% de mineral) iniciados en la dirección positiva después de que se realizaron electrólisis sobre a un  $E_{impuesto} = 0.4$  V, a una velocidad de barrido de  $0.02$   $Vs^{-1}$ . en a)  $0.01H_2SO_4$  M (línea negra) y b) Medio de cultivo T2 (línea roja).

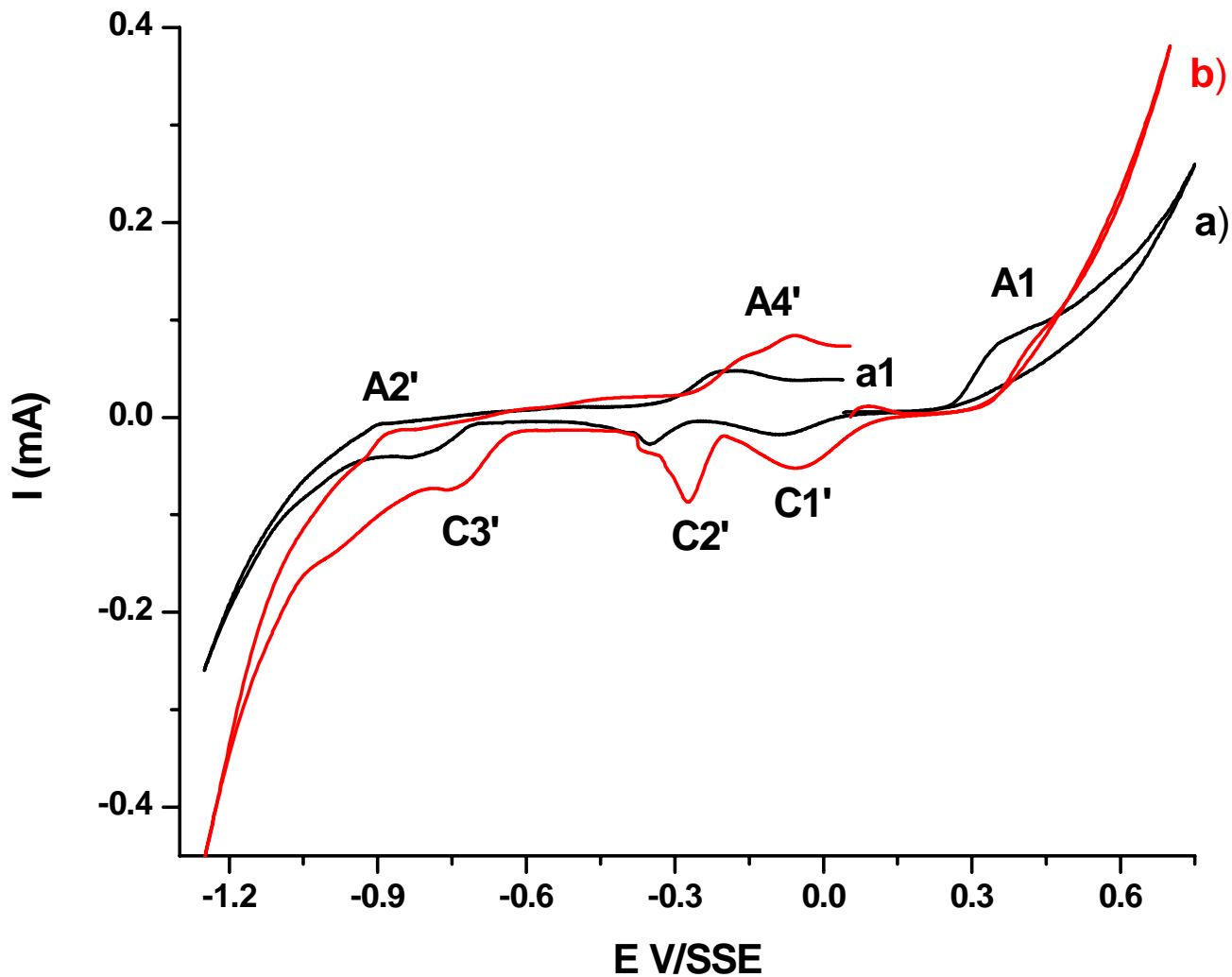


Figura.3.33 Voltamperogramas obtenidos para CPE-CC (20% de mineral) iniciados en la dirección positiva después de que se realizaron electrólisis sobre a un  $E_{impuesto} = 0.5$  V, a una velocidad de barrido de  $0.02$   $Vs^{-1}$ . en a)  $0.01$  M  $H_2SO_4$  (línea negra) y b) Medio de cultivo T2 (línea roja).

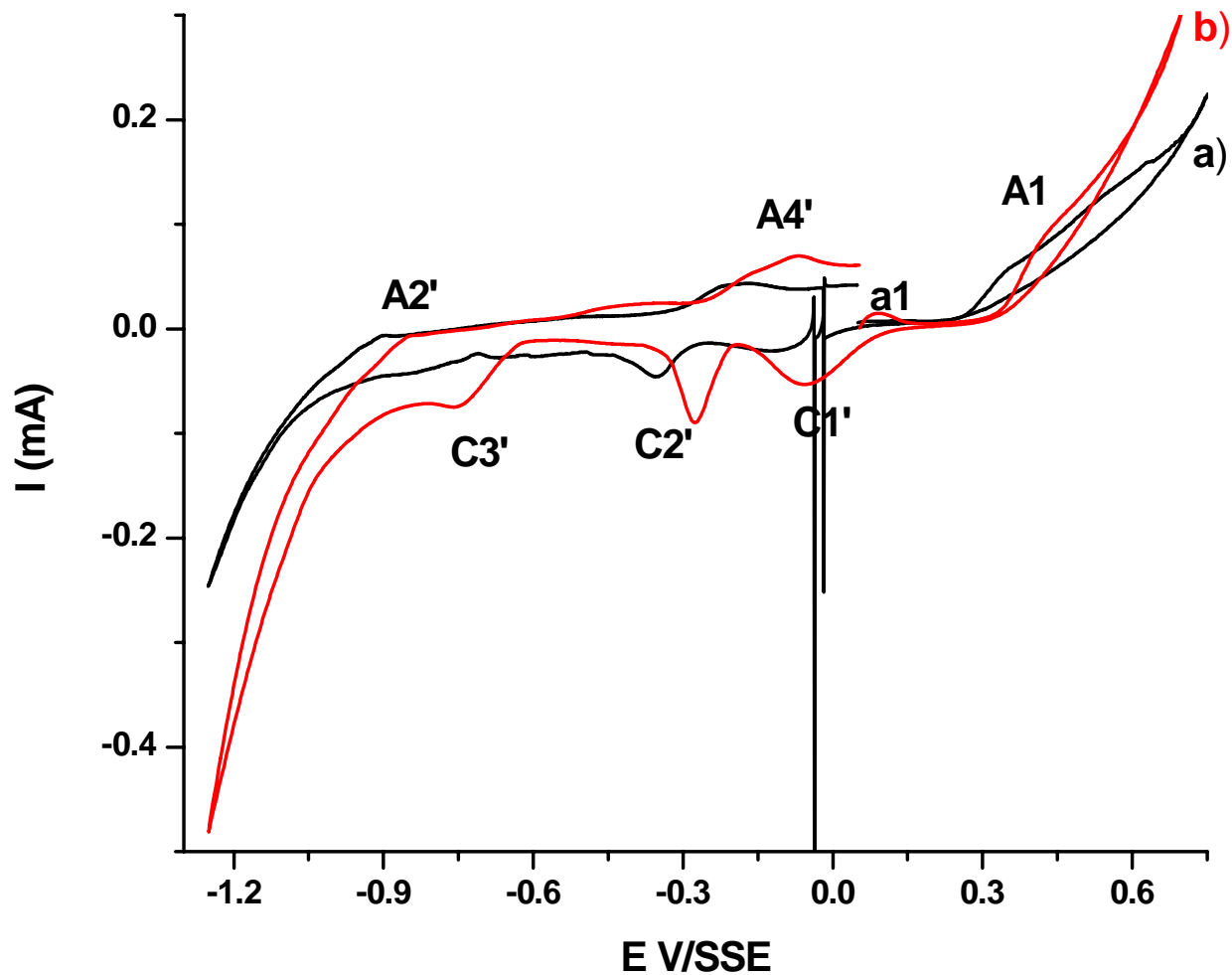


Figura.3.34 Voltamperogramas obtenidos para CPE-CC (20% de mineral) iniciados en la dirección positiva después de que se realizaron electrólisis sobre a un  $E_{impuesto} = 0.6$  V, a una velocidad de barrido de  $0.02$   $Vs^{-1}$ . en a)  $0.01$  M  $H_2SO_4$  (línea negra) y b) Medio de cultivo T2 (línea roja).

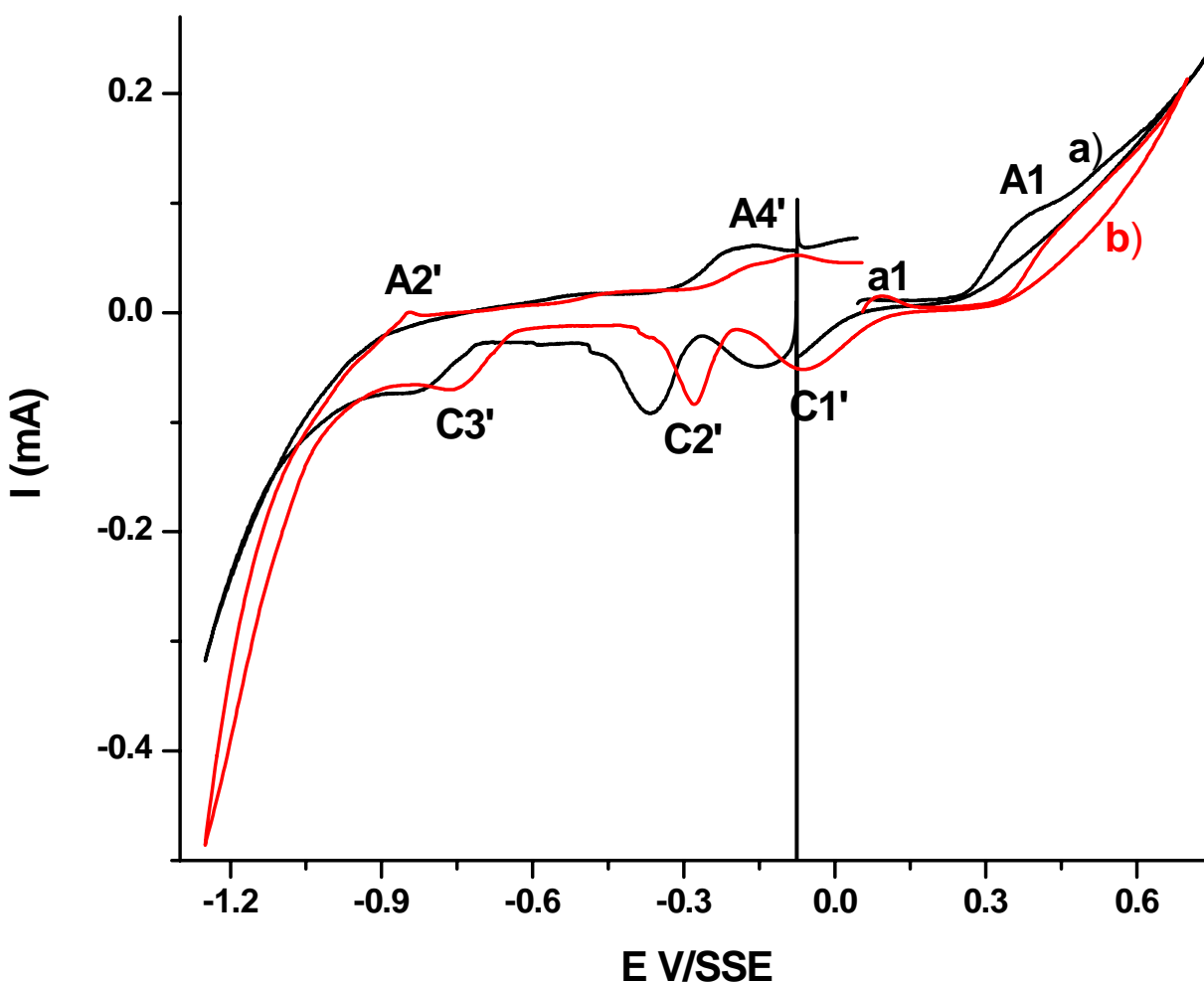


Figura 3.35 Voltamperogramas obtenidos para CPE-CC (20% de mineral) iniciados en la dirección positiva después de que se realizaron electrólisis sobre a un  $E_{impuesto} = 0.7$  V, a una velocidad de barrido de  $0.02$   $Vs^{-1}$ . en a)  $0.01$   $H_2SO_4$  M (línea negra) y b) Medio de cultivo T2 (línea roja).

Cuando los barridos fueron iniciados en el sentido positivo a partir del OCP, para las superficies modificadas a un potencial impuesto de  $0.4$  V (Figura 3.31), la superficie del electrodo, tanto en  $0.01$   $H_2SO_4$  como en el medio de cultivo, se observan sumamente pasivas; sin embargo, a potenciales más positivos la superficie del electrodo en  $0.01$   $H_2SO_4$  es, por mucho, más activa que la que se encuentra en el medio de cultivo (figura 3.32), teniendo, aparentemente en este último, una especie insoluble adherida a la superficie. Para potenciales impuestos

mayores (figuras 3.33-3.35) el proceso denotado como a1, asociado a la oxidación del sulfuro no estequiométrico  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$  es observado claramente en el medio de cultivo. Al invertir el barrido de potencial se observan los procesos denotados como C1' y C2' asociados a la reducción de sulfato férrico y jarositas respectivamente.

Gómez et al. (1996), han sugerido que el C2', puede estar relacionado con la reducción de hidróxido de hierro, proveniente de la disolución de la calcopirita.



Para superficies que se han modificado a potenciales mayores que 0.3 V, el comportamiento voltamperométrico muestran la presencia de una capa pasiva que comienza a modificarse ligeramente sólo cuando el potencial de oxidación es muy alto (0.7 V, figura 3.34). Este comportamiento difiere completamente del observado, para este mismo concentrado, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en donde se muestra que a potenciales impuestos, mayores que 0.6 V, se oxida completamente la calcopirita, formando superficies cubiertas con oxhidróxidos de hierro, que dan comportamientos muy activos; estas diferencias permiten asegurar que la presencia de iones fosfato en el medio de cultivo aquí considerado están formando especies insolubles en la interfase que impiden una oxidación eficiente de la calcopirita.

Los resultados presentados hasta aquí se refieren a experimentos que se llevaron a cabo a temperatura ambiente, con el fin de tener un marco de comparación cuando se realizaron experimentos a 70 °C, que es una temperatura adecuada para el crecimiento de microorganismos termofílicos, que se pretenden usar en etapas posteriores de esta investigación. Es por ello que a continuación se muestran los resultados obtenidos a 70 °C.



### 3.2 Caracterización del concentrado de Calcopirita soportada en pasta de carbono en el medio de cultivo, a 70 °C

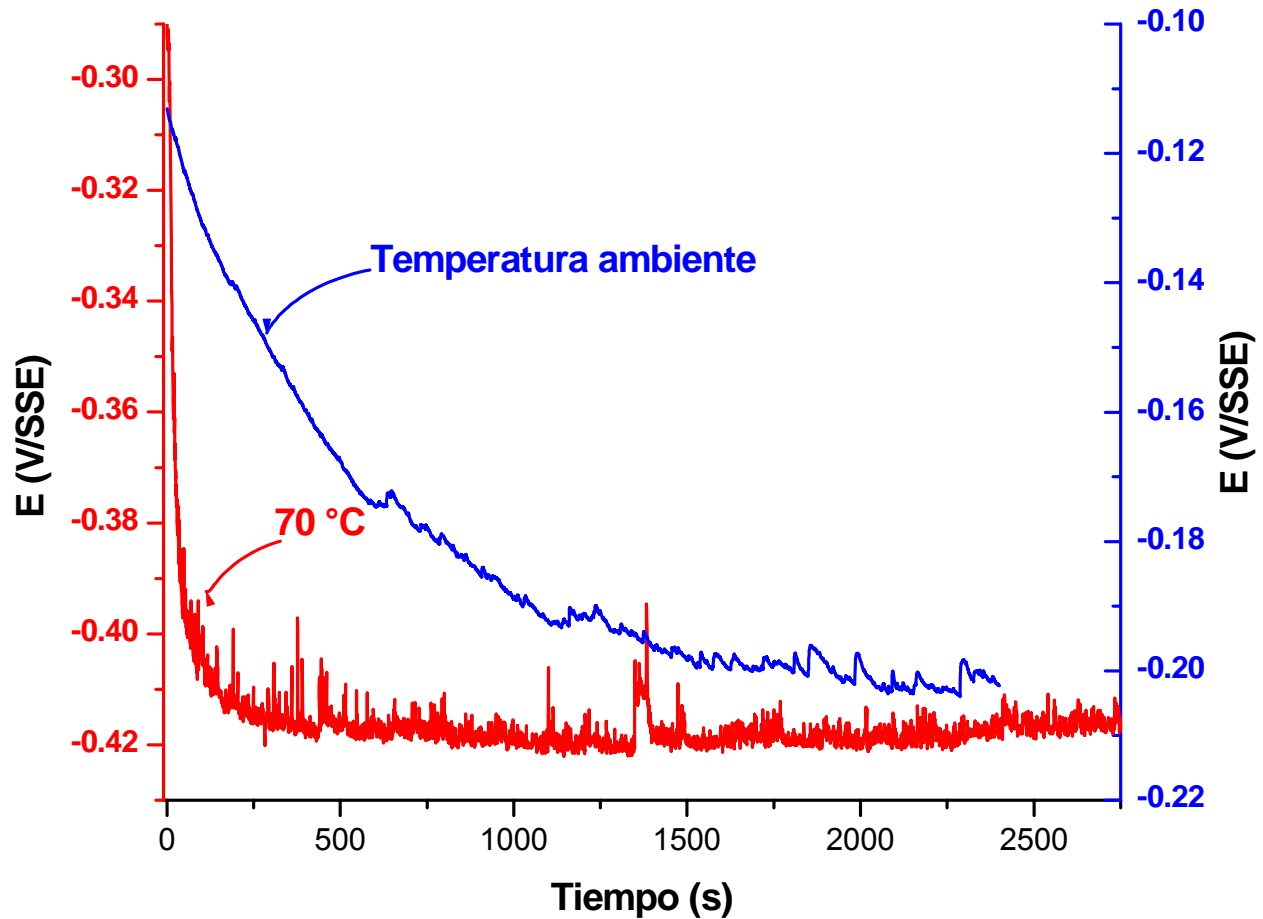


Figura 3.36. Evolución del potencial de circuito abierto en función del tiempo de inmersión de un electrodo de pasta de carbono con concentrado de calcopirita en el medio de cultivo T2 a 70 °C y a temperatura ambiente.

La figura 3.36 muestra el seguimiento del potencial de circuito abierto a 70 °C. De esta gráfica se observa que el potencial desciende con una pendiente más pronunciada, respecto a la que se obtuvo a temperatura ambiente, así mismo se observa que el potencial al cual se alcanza un estado estacionaria es menor que el obtenido a temperatura ambiente.

La figura 3.37 muestra voltamperogramas típicos del concentrado de calcopirita cuando se inicia el barrido de potencial en sentido positivo (línea azul) y negativo (línea negra)

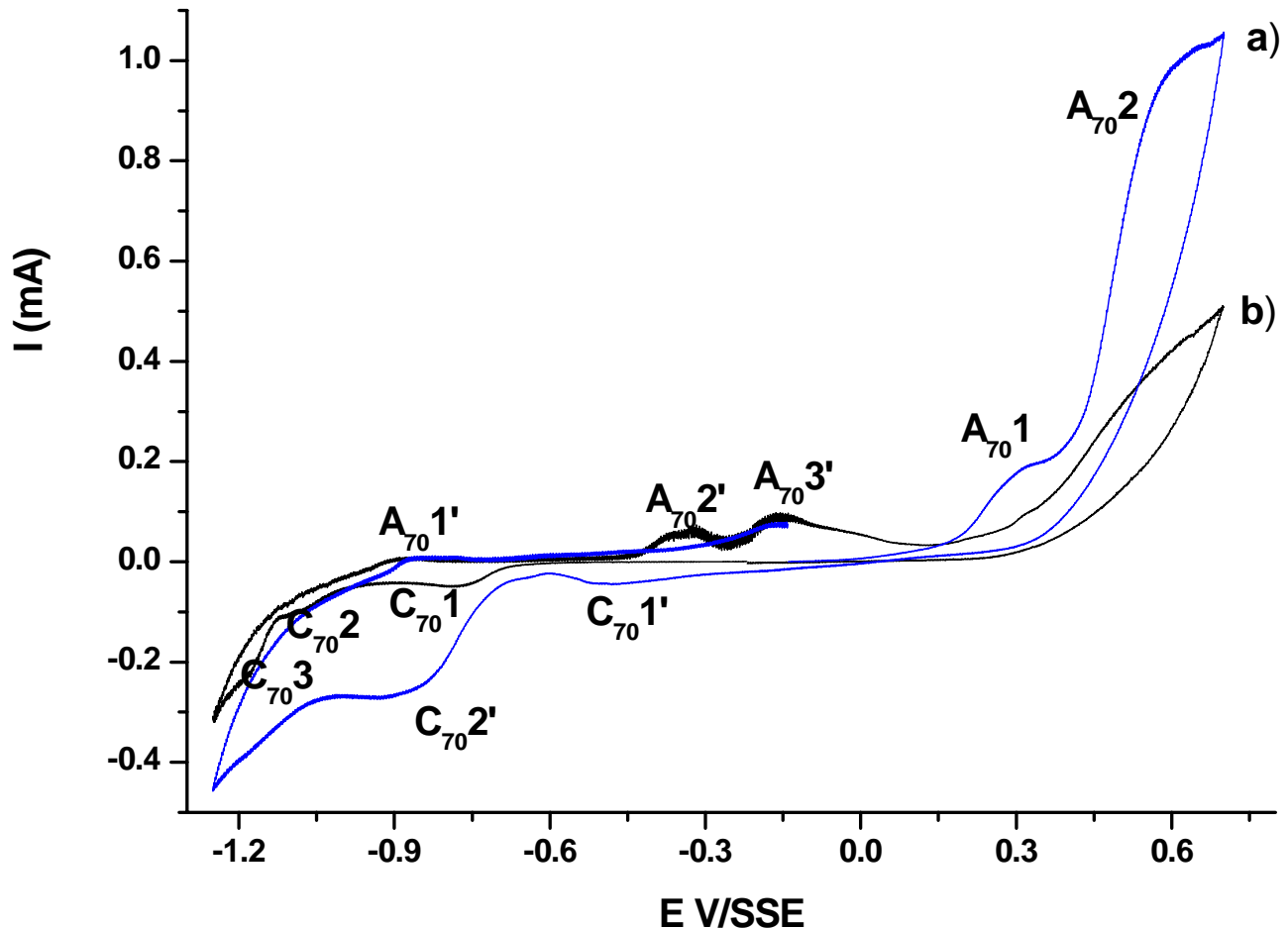


Figura 3.37. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% mineral) en medio de cultivo T2 a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  iniciando en el potencial de circuito abierto ( $-0.2 \text{ V/SSE}$ ). El potencial de barrido fue iniciado en diferentes direcciones: a) dirección positiva (línea azul), b) en dirección negativa (línea negra). El electrodo de referencia siempre se mantiene a la misma temperatura (temperatura ambiente)

De la figura 3.37, se observa que la dirección en la que el barrido de potencial es iniciado, influye marcadamente en el comportamiento electroquímico de la superficie del electrodo de pasta de carbono en el medio de cultivo a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Cuando el barrido es iniciado en dirección positiva (figura 3.37 a), tras una zona pasiva ( $-0.2 \text{ V} < E < 0.2 \text{ V}$ ) se observa la formación de un hombro ( $A_{701}$ ), seguido de un importante incremento en la corriente que provoca la formación de un segundo hombro ( $A_{702}$ ); cuando el potencial es invertido (a  $0.7 \text{ V/SSE}$ ) hacia potenciales negativos, se observa la formación de un pequeño pico ( $C_{701'}$ ), alrededor de  $-0.5 \text{ V}$ , a potenciales más negativos de  $-0.7 \text{ V}$ , se registró un aumento en la corriente que genera un pico de reducción ( $C_{702'}$ ). Una vez alcanzado un potencial de  $-1.25 \text{ V}$ , el potencial es invertido en dirección positiva, donde se observa la formación de un pico ( $A_{701'}$ ) que se encuentra aproximadamente a  $0.87 \text{ V}$ , a partir de  $-0.3 \text{ V}$  hacia potenciales más positivos comienza la formación de un pico que se ha denominado ( $A_{703'}$ ). Sin embargo cuando el potencial fue iniciado en dirección negativa (figura 3.36 b), desde el potencial de circuito abierto, se observa una zona sumamente pasiva, seguida de una transpasivación que genera un pico de reducción después de  $-0.7 \text{ V}$  de menor magnitud que el obtenido en la dirección anódica. Cuando el potencial es invertido, en dirección positiva, la formación de dos picos es observada en el intervalo de potencial de  $-0.4 \text{ V} < E < 0.15 \text{ V}$ , no obstante que la corriente sigue aumentando, no se alcanzan magnitudes tan importantes como las observadas cuando el barrido fue iniciado en dirección positiva.

Con el fin de tener un marco de comparación, en cuanto al comportamiento electroquímico del CPE-CC inmerso en el medio de cultivo a  $70^\circ\text{C}$ , se muestran a continuación los voltamperogramas obtenidos, tanto en dirección positiva como en dirección negativa, a  $70^\circ\text{C}$  comparados con los que se obtuvieron a temperatura ambiente (figuras 3.38 y 3.39)

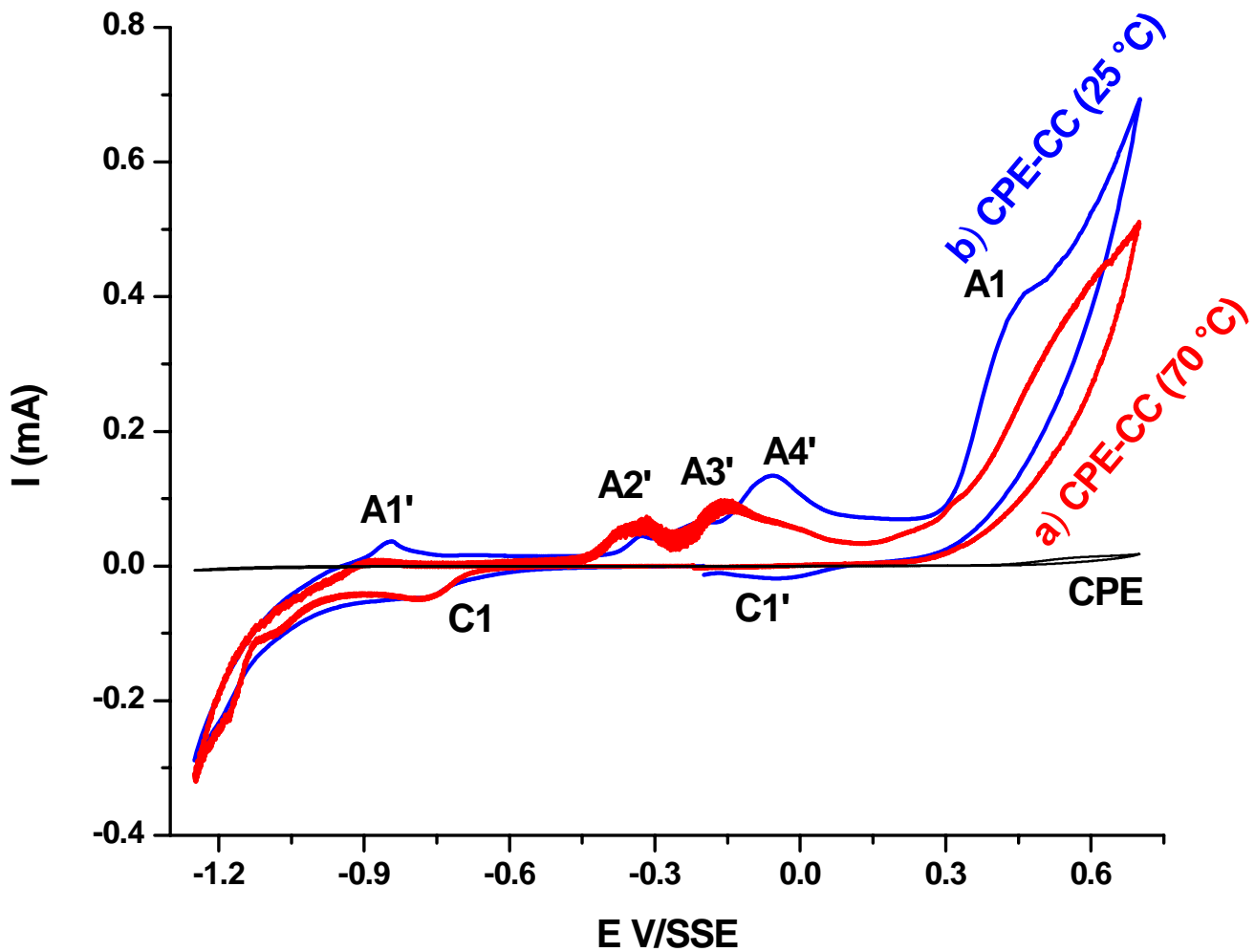


Figura 3.38. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% mineral) en medio de cultivo T2 a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$  a)  $70^\circ\text{C}$ , b)  $25^\circ\text{C}$ . El potencial de barrido fue iniciado en dirección negativa. El electrodo de referencia siempre se mantiene a la misma temperatura ( $25^\circ\text{C}$ )

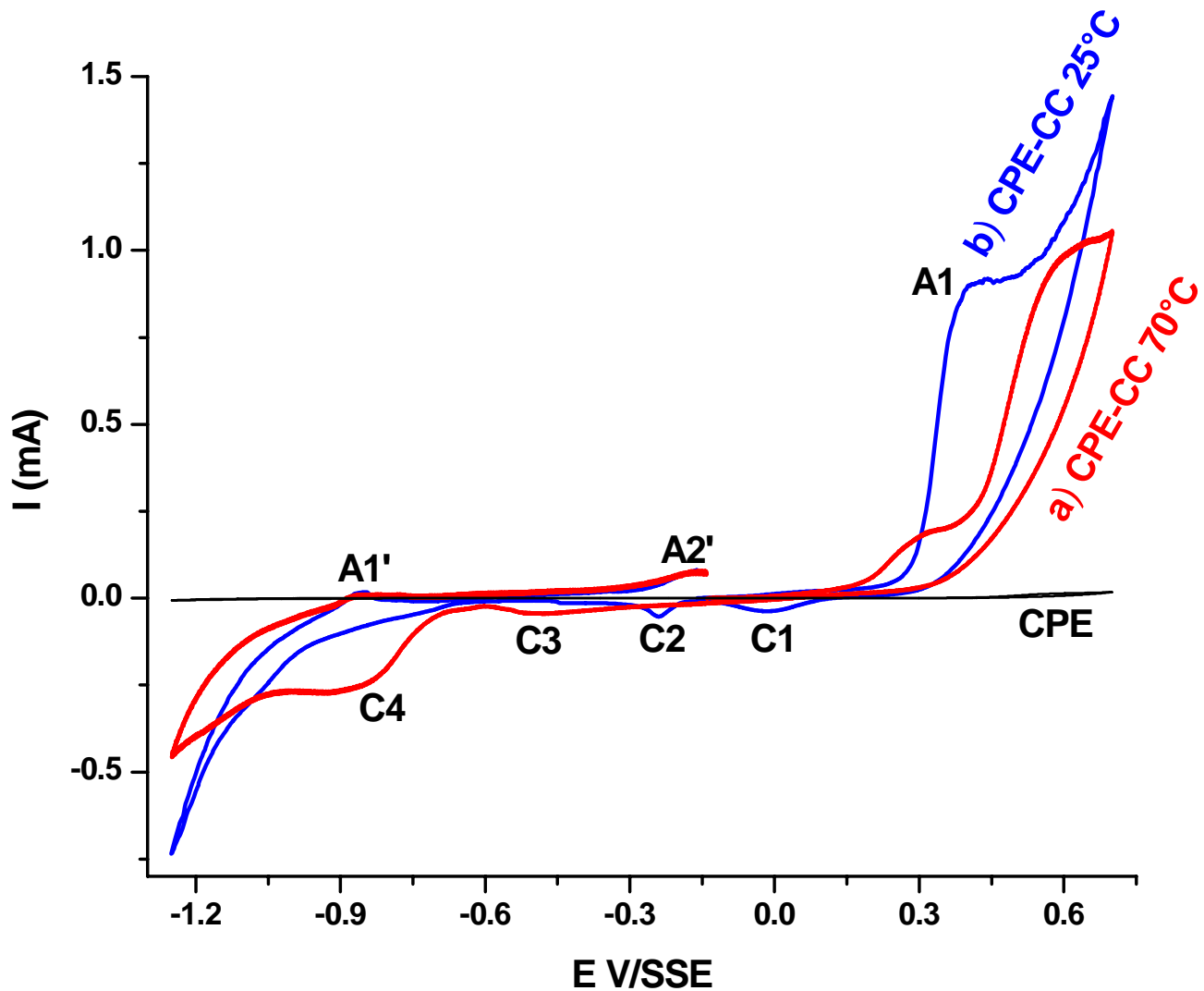


Figura 3.39. Voltamperogramas obtenidos con electrodos CPE-CC (20% mineral) en medio de cultivo T2 a una velocidad de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$  a)  $70^\circ\text{C}$ , b)  $25^\circ\text{C}$ .. El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva. El electrodo de referencia siempre se mantiene a la misma temperatura (temperatura ambiente)

De estos resultados se puede ver que al iniciar el barrido de potencial en dirección negativa (figura 3.38) se observan sólo pequeñas diferencias en los picos de reducción y los subsecuentes picos de oxidación, a ambas temperaturas, cuando el sentido del barrido es invertido. Sin embargo, cuando el barrido fue iniciado en dirección positiva (figuras 3.39) se observa una marcada diferencia en

los mecanismos de oxidación de la superficie del CPE-CC, que depende de las condiciones en las que se encuentra inmerso

Con la finalidad de obtener una mejor identificación de los estados superficiales del electrodo, se realizaron estudios cronoamperométricos que permitirán la caracterización de los estados finales de la interfase, a 70 °C.

### 3.2.1. Estudio cronoamperométrico del concentrado de calcopirita a 70 °C

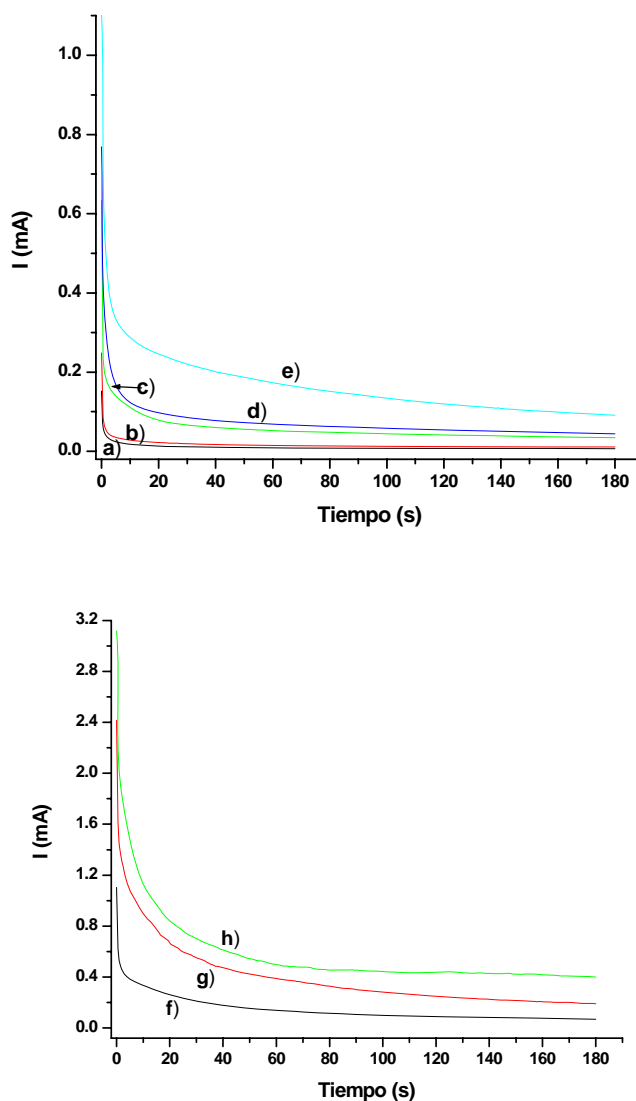


Figura 3.40 Cronoamperometrías obtenidas, a 70°C, sobre CPE-CC (20 % mineral). Aplicando los siguientes pulsos de potencial :I a) 0.1 V , b) 0.25 V- línea, c) 0.275 V , d) 0.3 V , e) 0.35 V , f) 0.4 V , g) 0.45 V , h) 0.5 V , e i) 0.6 V. II) a) 0 V , b) 0.1 V , c) 0.2 V , d) 0.3 V , e) 0.4 V , f) 0.5 V , g) 0.6 V , h) 0.7 V .

La figura 3.40, muestra los cronoamperogramas obtenidos para diferentes potenciales de electrólisis aplicados ( $E_{\text{aplicado}}$ ) a 70 °C, durante 180 s. Cuando los potenciales son aplicados a 70 °C, el comportamiento corresponde a la formación de capas pasiva (Figura 3.40 a-e); sin embargo, no se observa el efecto de activación que aparece a temperatura ambiente (Figura 3.40 a-e)

La figura 3.41, muestra la carga evaluada a partir de los cronoamperogramas descritos en la figura 3.40 comparadas con las cargas que se obtuvieron a temperatura ambiente. El comportamiento es muy similar en ambas temperaturas (tanto en forma como en magnitud); sin embargo, para el intervalo de potencial  $0 < E_{\text{aplicado}} < 0.2$  V, la carga evaluada a 70°C es ligeramente mayor, mientras que a potenciales mayores, la carga evaluada a temperatura ambiente, es mayor que 70°C.

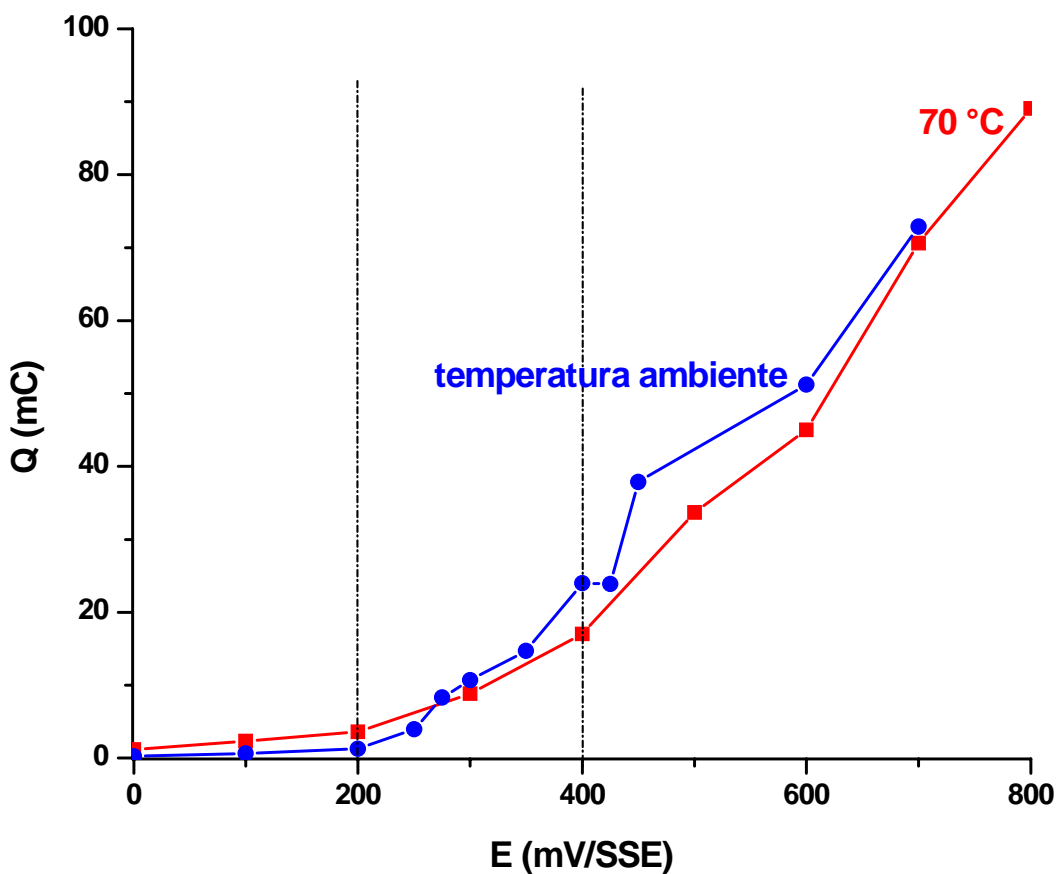


Figura 3.41. Carga obtenida al evaluar el área bajo la curva de los cronoamperogramas a diferentes potenciales aplicados  $Q$  vs  $E$ , a 70 y temperatura ambiente

Este comportamiento indica que, independientemente de los mecanismos de oxidación que pudieran estar ocurriendo en la superficie del electrodo a ambas temperaturas, la actividad o pasividad de la superficie es independiente de las condiciones en las que se encuentre.

Posterior a la imposición de un potencial de oxidación se procedió a la caracterización de la superficie, modificada a los diferentes potenciales, por voltamperometría cíclica.



### 3.2.2. Caracterización voltamperométrica de los productos de electrodisolución anódica del concentrado después de una electrólisis de potencial constante a 70 °C.

Para una adecuada identificación de los productos presentes en la superficie del concentrado, después de la oxidación previa, se trazaron voltamperogramas en ventanas de potencial:  $-1.25 \leq E \leq 0.7$  V y  $0.7 \leq E \leq -1.25$  V para barridos en dirección negativa y positiva respectivamente.

Las figuras 3.42-3.48, muestran los voltamperogramas que caracterizan a los productos de oxidación formados durante la electrólisis a diferentes  $E_{\text{aplicados}}$ .

Cuando un potencial de 0.1 V fue impuesto sobre el CPE-CC (figura 3.42), al iniciar el barrido en dirección negativa (figura 3.42 b), se observa que es persistente la presencia de una capa pasiva sobre la superficie del electrodo; sin embargo, cuando se alcanzan potenciales más negativos que  $-0.6$ , las reducciones denotadas como  $C1_{70}$  y  $C2_{70}$ , son de naturaleza distinta a las formadas en la superficie sin una oxidación previa (figura 3.37 b), indicando así, que los productos de oxidación formados a este potencial modifican considerablemente los productos de reducción registrados en este barrido de potencial, así como los picos de oxidación, cuando el sentido del barrido fue invertido en dirección positiva. Sin embargo, cuando el barrido fue iniciado en dirección positiva (figura 3.42 a), no se observan marcadas diferencias respecto al voltamperograma obtenido sin previa oxidación (figura 3.37 a), lo cual indica que los productos formados a potenciales mayores, no modifican considerablemente los mecanismos de reacción que se obtienen en los potenciales de reducción alcanzados cuando el barrido es invertido en dirección negativa.

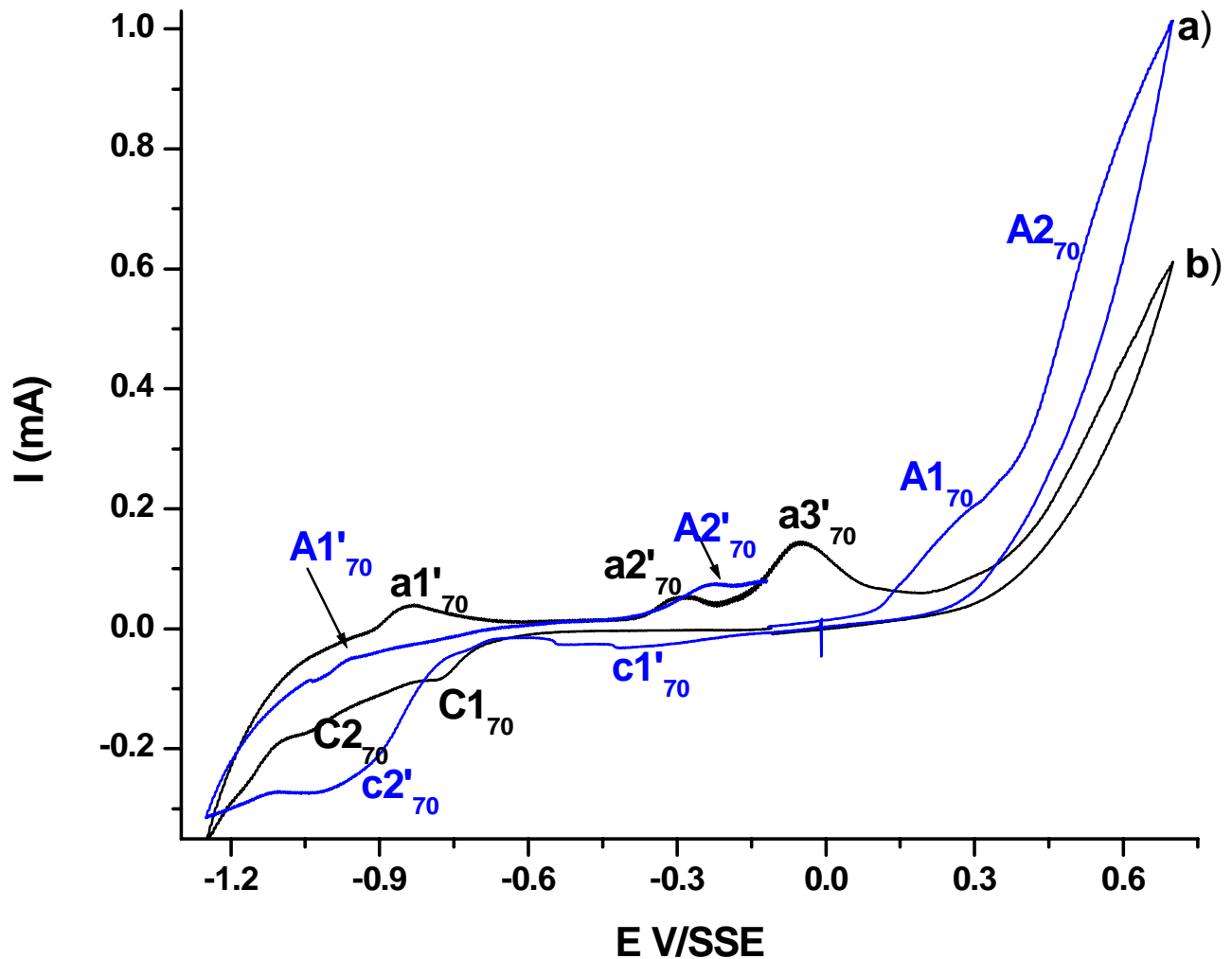


Figura 3.42. Voltamperogramas a 70 °C a) dirección positiva (línea azul) b) dirección negativa (línea negra) que caracterizan la superficie del concentrado de calcopirita después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-CC (20% de mineral) a un  $E_{\text{impuesto}} = 0.1 \text{ V}$ , a una velocidad de barrido de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ . En el medio de cultivo T2.

Así mismo, cuando el barrido es invertido nuevamente en dirección positiva, se puede apreciar un pequeño pico de oxidación denotado como  $A1'_{70}$ , el cual ha sido asociado, previamente, a la presencia de plomo generado durante la oxidación de galena. Dicho pico no se observa, cuando el voltamperograma fue trazado sin previa oxidación, lo cual podría indicar que a potenciales mayores, las reacciones que ocurren, impiden que el plomo generado sea susceptible de ser

oxidado, y posiblemente precipite con alguna de las especies generadas a potenciales altos.

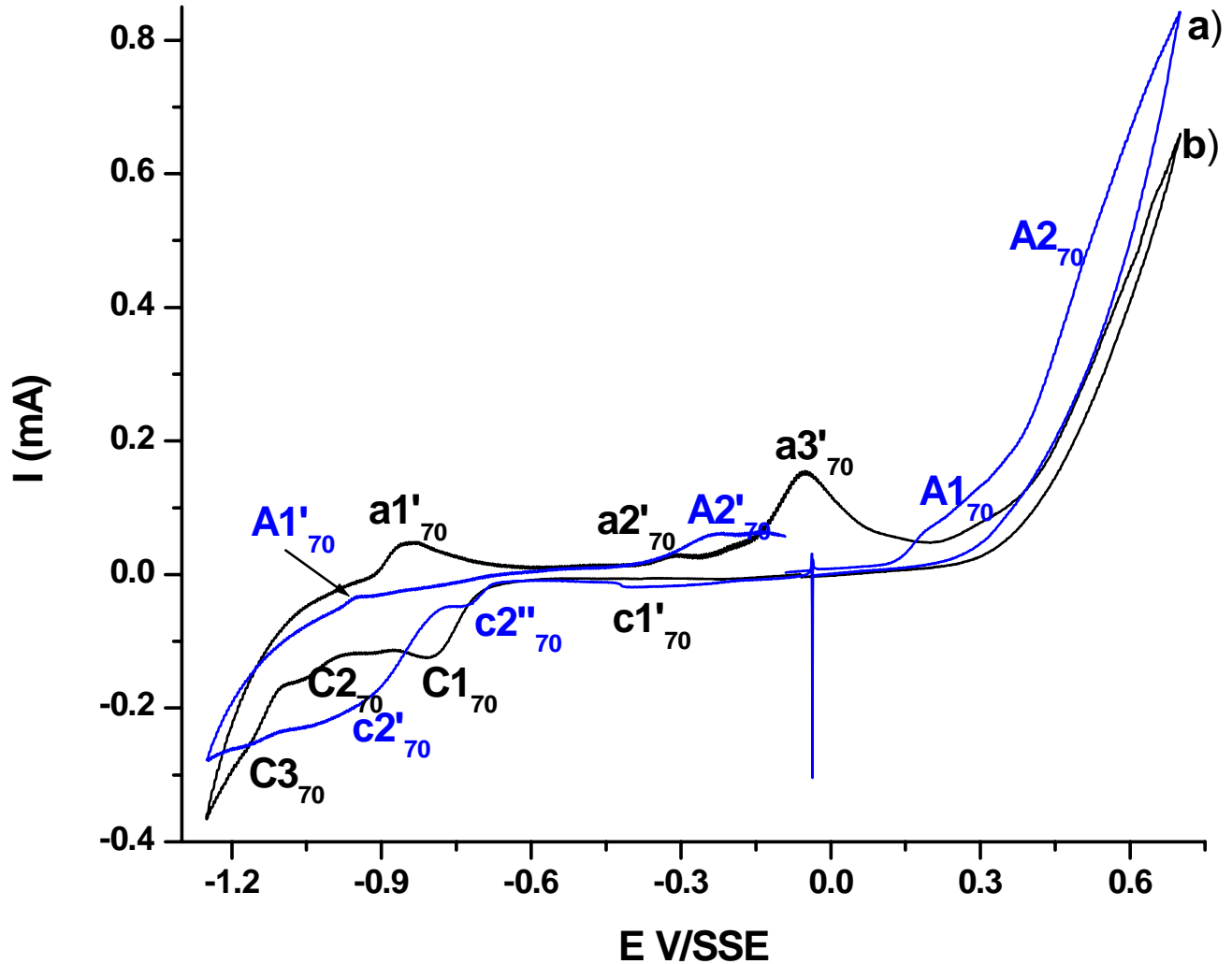


Figura 3.43. Voltamperogramas a 70 °C a) dirección positiva (línea azul) b) dirección negativa (línea negra) que caracterizan la superficie del concentrado de calcopirita después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-CC (20% de mineral) a un  $E_{\text{impuesto}} = 0.2 \text{ V}$ , a una velocidad de barrido de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ . En el medio de cultivo T2.

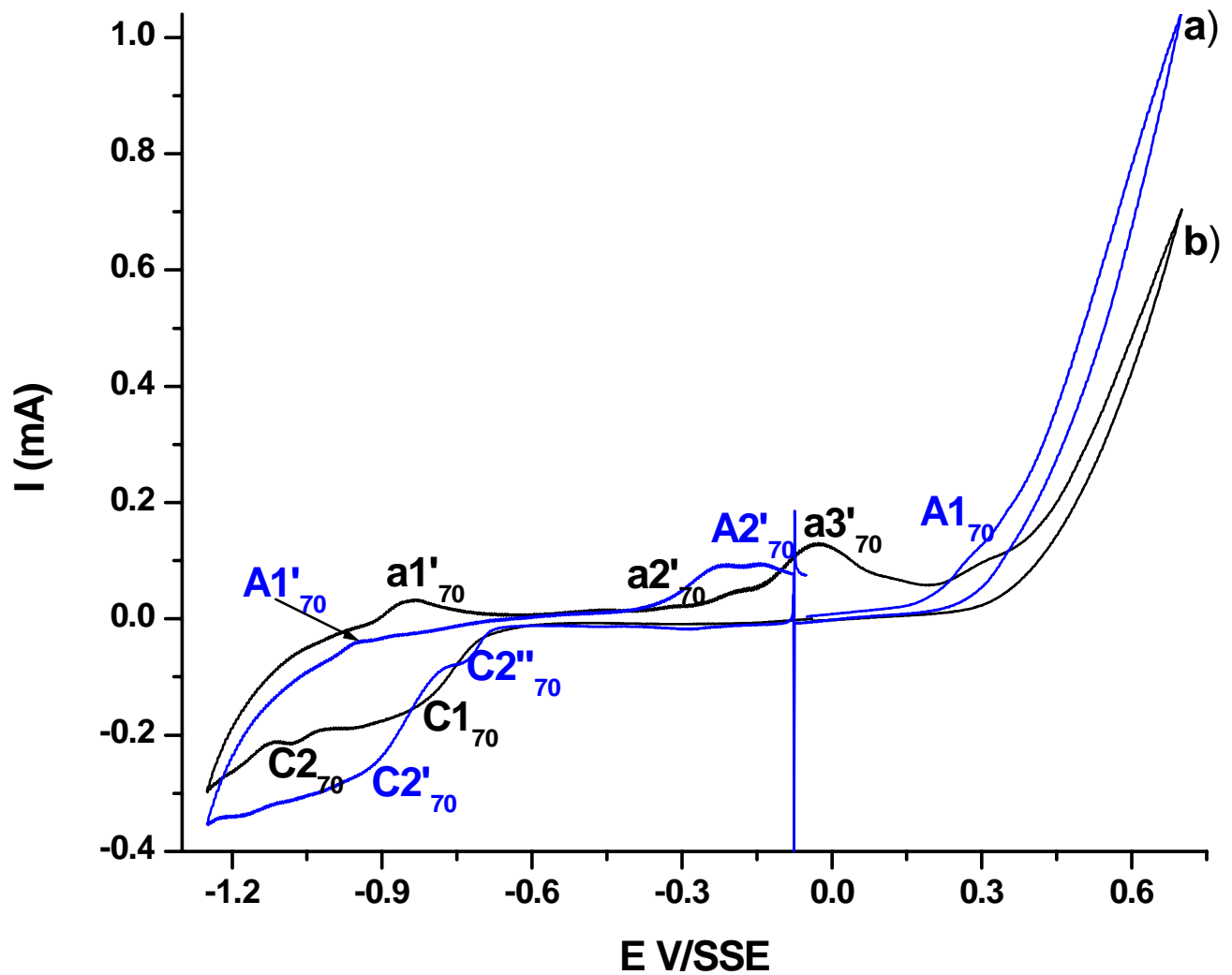


Figura 3.44. Voltamperogramas a 70 °C a) dirección positiva (línea azul) b) dirección negativa (línea negra) que caracterizan la superficie del concentrado de calcopirita después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-CC (20% de mineral) a un  $E_{\text{impuesto}} = 0.3 \text{ V}$ , a una velocidad de barrido de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ . En el medio de cultivo T2.

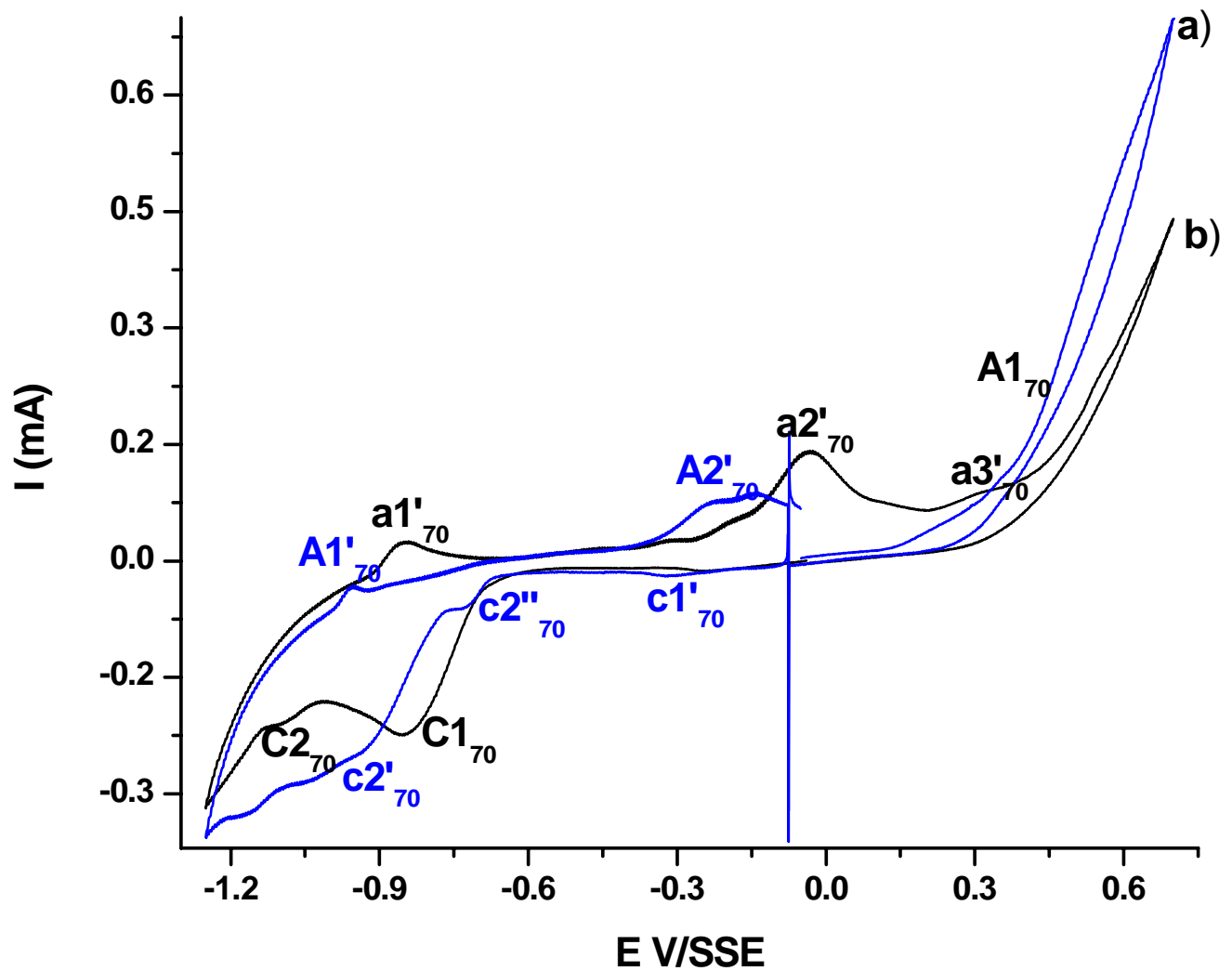


Figura 3.45. Voltamperogramas a 70 °C a) dirección positiva (línea azul) b) dirección negativa (línea negra) que caracterizan la superficie del concentrado de calcopirita después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-CC (20% de mineral) a un  $E_{\text{impuesto}} = 0.4 \text{ V}$ , a una velocidad de barrido de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ . En el medio de cultivo T2.

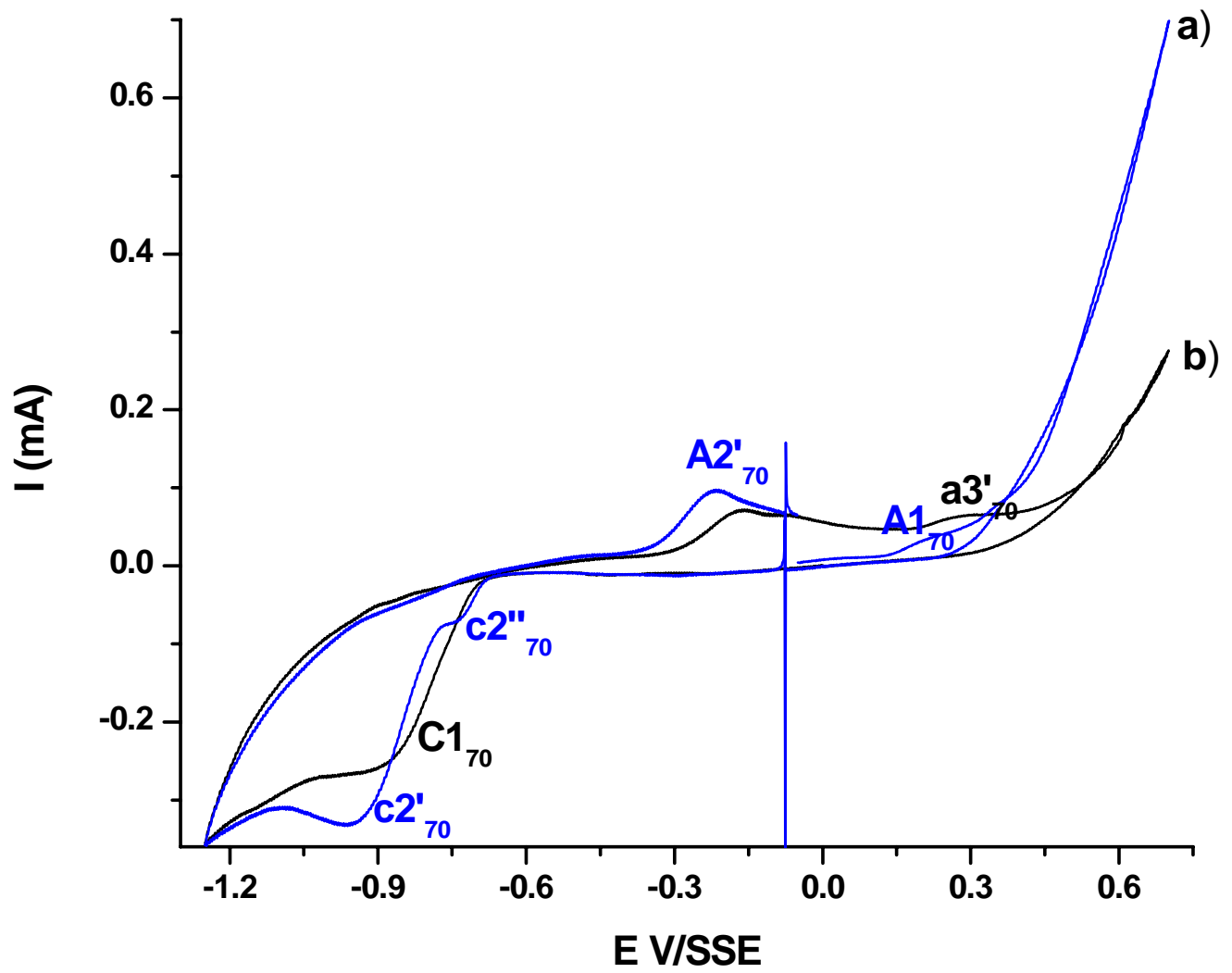


Figura 3.46. Voltamperogramas a 70 °C a) dirección positiva (línea azul) b) dirección negativa (línea negra) que caracterizan la superficie del concentrado de calcopirita después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-CC (20% de mineral) a un  $E_{\text{impuesto}} = 0.5 \text{ V}$ , a una velocidad de barrido de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ . En el medio de cultivo T2.

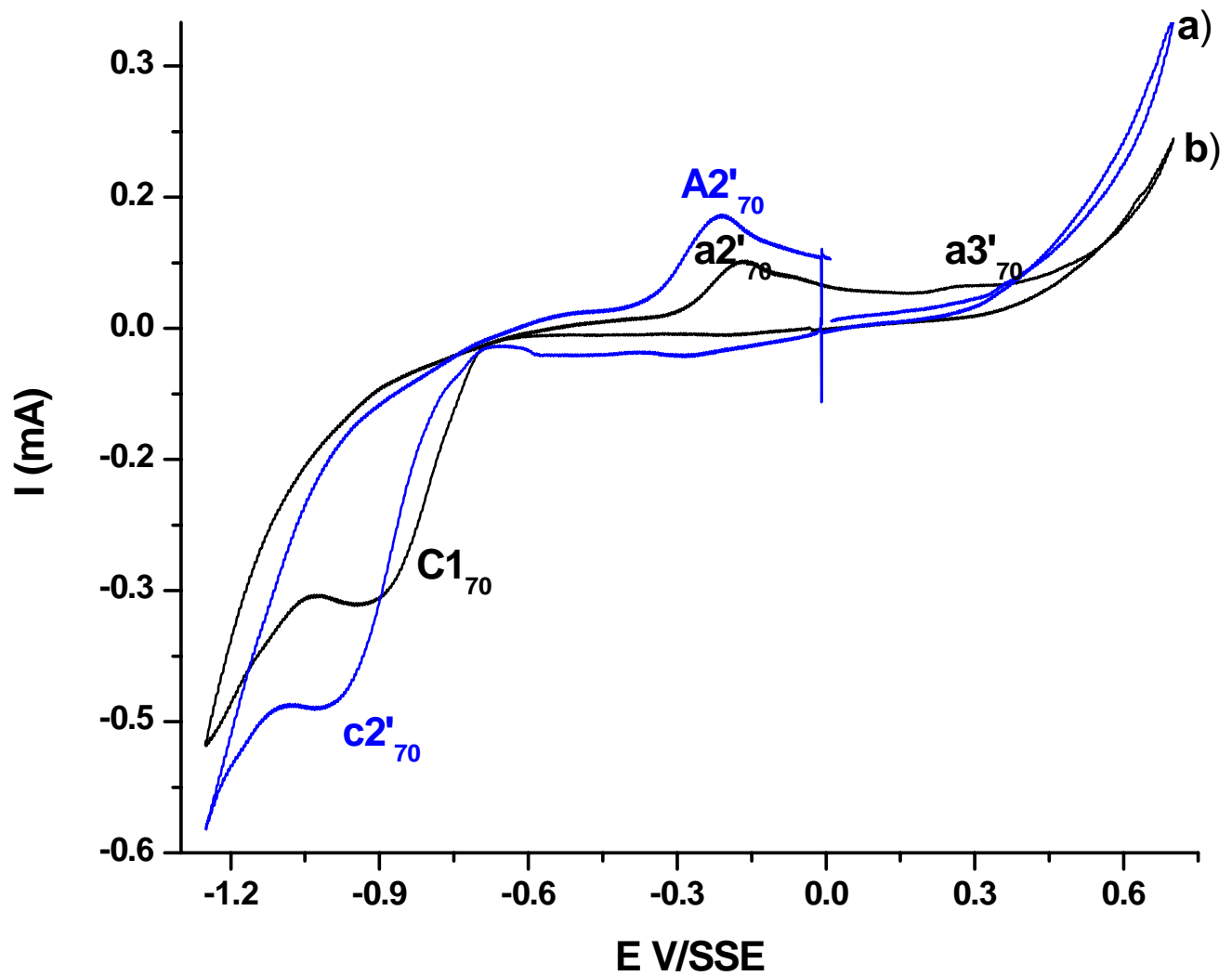


Figura 3.47. Voltamperogramas a 70 °C a) dirección positiva (línea azul) b) dirección negativa (línea negra) que caracterizan la superficie del concentrado de calcopirita después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-CC (20% de mineral) a un  $E_{\text{impuesto}} = 0.6 \text{ V}$ , a una velocidad de barrido de  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ . En el medio de cultivo T2.

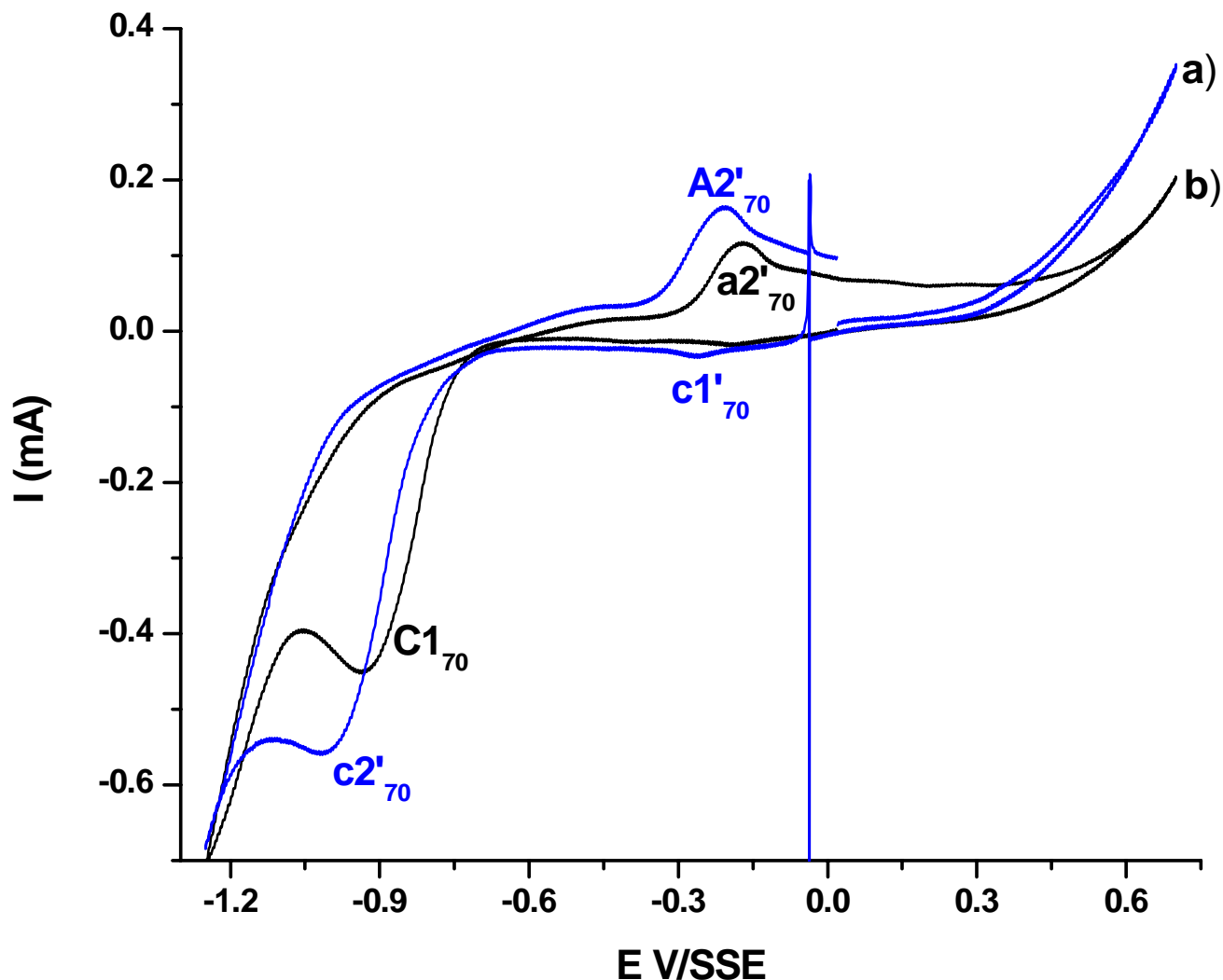


Figura 3.48. Voltamperogramas a 70 °C a) dirección positiva (línea azul) b) dirección negativa (línea negra) que caracterizan la superficie del concentrado de calcopirita después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-CC (20% de mineral) a un  $E_{impuesto} = 0.7$  V, a una velocidad de barrido de  $0.02$   $Vs^{-1}$ . En el medio de cultivo T2.

Cuando se aplican potenciales de oxidación entre  $0.2 < E_{impuesto} < 0.4$  V (figuras 3.43-3.45) la forma y magnitud de los voltamperogramas, se conserva aproximadamente igual; sin embargo, para potenciales mayores 0.4 V (figuras 3.46-3.48), cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva, la especie formada pasiva la superficie del electrodo dando como resultado una onda



de oxidación con una magnitud menor a la obtenida a potenciales menos positivos; al invertir este barrido de potencial en dirección negativa, sólo se observa el pico de reducción denotado como  $c2'_{70}$ , que es igual al obtenido en el barrido directo y que no es observado para potenciales impuestos menores, y las reducciones que se llevan a cabo a potenciales más negativos que  $-0.8$  V se van modificando, tanto cuando el barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva como cuando fue iniciado en dirección negativa, conforme el potencial de oxidación impuesto aumentó, esto sugiere que los mecanismo de oxidación del mineral se van modificando de acuerdo a los potenciales aplicados. Cuando potenciales mayores a  $0.5$  V fueron aplicados, la forma del voltamperograma se modificó considerablemente y los procesos de reducción que se observan a potenciales más negativos que  $-0.7$  V son independientes de la dirección en la que el barrido de potencial fue iniciado. Así mismo se observa que el producto formado para estos potenciales impuestos forma una capa que pasiva la superficie del electrodo.



---

---

# CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

La acción de los microorganismos sobre la oxidación de un mineral, está directamente relacionada al estado superficial del mismo; por lo que al pretender llevar a cabo cinéticas de biolixiviación de concentrados de calcopirita, se debe considerar que las bajas tasas de recuperación del metal, informadas en la literatura, están asociadas a las condiciones superficiales del mineral, lo que requiere una caracterización de los estados superficiales en los medios de cultivo de los microorganismos.

Los estudios realizados en este trabajo se llevaron a cabo sobre un concentrado de flotación de calcopirita, el cual tiene importantes impurezas de galena, esfalerita y pirita, lo cual hace de éste un sistema sumamente complejo para su estudio electroquímico. El estudio electroquímico de estos concentrados se lleva a cabo utilizando electrodos de pasta de carbono y en medios electrolíticos similares a los medios en donde crecen microorganismos termofílicos extremos; así mismo se llevó a cabo un estudio comparativo en soluciones que sólo contienen ácido sulfúrico a pH menores que 0 y al mismo pH que el medio de cultivo T2. De esta comparación es posible establecer que la cinética de oxidación del concentrado de calcopirita es fuertemente dependiente del pH, a pH muy ácidos la oxidación es muy importante. De la variación del potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión, y no obstante a lo complejo del sistema, fue posible establecer que al entrar el mineral, en contacto con el medio de cultivo, sufre de manera espontánea, reacciones químicas que son dependientes de la temperatura, dando lugar a una superficie modificada y sumamente pasiva, lo cual puede ser responsable de las bajas cinéticas de biolixiviación de minerales y concentrado de calcopirita, informadas en la literatura. El estudio electroquímico comparativo, llevado a cabo a temperatura ambiente y a 70 ° C, permitió establecer que la cinética de disolución de la galena contenida en el concentrado de calcopirita es muy diferente que la de los otros minerales; además, la capa pasiva formada en la superficie del concentrado, a temperatura ambiente es más activa a 70°.

# REFERENCIAS

---

**REFERENCIAS:**

Ammou Chokroum, M., Sen, P.K., Fouques, F., 1979. Electrooxidation of chalcopyrite in acid chloride medium; kinetics, stoichiometry and reaction mechanism. In: Laskowski, J. (Ed.), Proc. 13th Int. Mineral Processing Congress. Polish Scientific Publishers, Wroclaw,. 527-557.

Arce, E., Gonzalez, I., 2002, A comparative study of the electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution. Int. J. Miner. Process 67, 17-28.

Ballester, A., Gonzalez, F., Blazquez, M.L., Mier, J.L., 1990. The influence of various ions in the bioleaching of metal sulfides. Hydrometallurgy 23, 221– 235.

Baur, J.P. Gibbs, H.L. Wadsworth. 1974. U. S. Bur. Mines Rep. Invest. 7823

Biegler, T and Swift, D.A, 1979. J. Applied Electrochemistry 9, 545-554

Boon M., 2001. The mechanism of “direct” and “indirect” bacterial oxidation of sulphide minerals. Hydrometallurgy 62, 67-70

Boon, M., Heijnen, JJ., 1998. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes. Hydrometallurgy 48, 1-26.

Brierley J.A., Brierley C.L., 2001. Present and future commercial application of biohydrometallurgy. Hydrometallurgy 59, 233-239.

Cisneros-González, I., Oropeza-Guzmán, M. T., González, I., 2000. An electrochemical study of galena concentrate in perchlorate médium at pH 2.0: the influence of chlorides ions, Electrochim. Acta, 17, 2729-2741



Crundwell, F. K., Holmes, P. R., Hervey, P. I. 1996 Electrochemical aspect of bacterial leaching of sulphide minerals. *Electrochemical Proceedings* 96-6, 239-247

Crundwell, F.K., 2003. How do bacteria interact with minerals? *Hydrometallurgy* 71, 75–81.

Cruz R., Luna-Sánchez R. M., Lapidus G. T. González I., Monroy M. 2005. An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy* 78, 198-208.

Dutrizac, J.E.,1981. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulphate and ferric chloride media. *Metall. Trans. B* 12, 371-378.

Ehrlich, H. L. (2001) Past, present and future of biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 59, 127-134

Fowler T.A., Crundwell F.K., 1998. Leaching of Zinc Sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Experiments with a Controlled Redox Potential Indicate No Direct Bacterial Mechanism. *Applied and Environmental Microbiology* 64, 3570-3575.

Gómez, C., Figueroa, M., Muños, J., Blazquez, M. L., Ballester, A., 1996. Electrochemistry of chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 43, 331-344

Habashi F. 1999. *Textbook of Hydrometallurgy*. Second edition Laval University, Quebec City, Canada.. 13,14, 16-19, 116, 311

Habashi, F.,1978, *Chalcopyrite, its Chemistry and Metallurgy*, McGraw-Hill, New York, NY, p. 16

Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2001. Biodiversity of acidophilic prokaryotes. *Advances in Applied Microbiology* 49, 37–84.

---

Hansford G.S., Vargas T., 2001, Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. *Hydrometallurgy* 59, 135-145.

Hansford, G.S., 1997. Recent developments in modeling the kinetics of bioleaching. In: Rawlings, D.E. (Ed.), *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes*. Springer Verlag, Berlin, pp. 153–175.

Hervey P.I., Crundwell F.K., 1997. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans*: a Novel Experimental Design for Batch Growth and Bacterial Leaching Studies. *Applied and Environmental Microbiology* 63, 2586-2592.

Hirato, T., Majima, H., Awakura, Y., 1987. The leaching of chalcopyrite with ferric sulphate. *Metall. Trans. B* 18, 489-496.

Hiro Yoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 1997. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* 47, 37–45.

Hiro Yoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 2000. A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* 57, 31–38.

Hiro Yoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 2001. Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. *Hydrometallurgy* 60, 185–197.

Jeevaratman E.G., Furamera T.A., Hansford G.S., Investigation into the ferric leaching of chalcopyrite at controlled redox potentials.

Klauber, C., Parker, A., van Bronswijk, W., Watling, H., 2001. Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing* 62, 65–94.

Konishi, Y., Kubo, H., Asai, S., 1992. Bioleaching of zinc sulfide concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol. Bioeng.* 39, 66– 74.

Lázaro B. Rodríguez T. *“Aplicación de electrodos de pasta de carbono en el estudio de la recuperación no contaminante de cobre”*. Tesis. 1994

Linge, H.G., 1976. A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration. *Hydrometallurgy* 2, 51-64.

Lizama, H.M. Fairweather, M.J. Dai, Z. Allegretto T.D. How does bioleaching start?. *Hydrometallurgy* 69, 109-116.

López-Juárez A., Rivera-Santillán R. E., Gutiérrez-Arenas N. 2005. Comportamiento electroquímico de electrodos masivos de Calcopirita biolixiviados con bacterias mesófilas a 35°C en presencia de Ag(I). *Memorias del XIX congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*. EF-11, 1-14

López-Juárez A., Rivera-Santillán R. E., Gutiérrez-Arenas N. 2006. Electrochemical behavior of massive chalcopyrite bioleached electrodes in presence of silver at 35 °C. *Hydrometallurgy* 83, 63-68.

Morag L. Farquhar, Paul I. Wincott, Roy A. Wogelius, David J. Vaughan. 2003. Electrochemical oxidation of chalcopyrite surface: an XPS an AFM atudy en solution at pH 4. *Applied Surface Science* 218, 34-43.

Nava D., González I., 2006 a. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid. *Electrochimica Acta* 51, 5295-5303

D. Nava and I. González,. 2006 b *ECS Transactions*, 2(3) 255-264 editorts F.Doyle, G.H. Kesall and R. Woods. , Pennington, USA



- Norris, P.R., Barr, D.W., Hinson, D., 1988. Iron and mineral oxidation by acidophilic bacteria: affinities for iron and attachment to pyrite. In: Norris, P.R., Kelly, D.P. (Eds.), *Biohydrometallurgy: Proc. Intl.Symposium* (Warwick, UK, 1987). Science and Technology Letters, Kew, pp. 43–59.
- Parker, A.J., Paul, R., Power, G.P., 1981. Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. *J. Electroanal. Chem.* 118, 305-316.
- Paul R. L., Nicol M. J., Diggle J. W., Saunders A. P., 1978. The electrochemical behaviour of galena (lead sulphide)-I Anodic dissolution., *Electrochim. Acta*, 23, 625-633
- Paul R. L., Nicol M. J., Diggle J. W., Saunders A. P., 1978. The electrochemical behaviour of galena (lead sulphide)-I Cathodic reaction., *Electrochim. Acta*, 23, 635-639
- Peters, E., 1976. Direct leaching of sulfides: chemistry and applications. *Metallurgical Transactions B* 505–517.
- Petersen, J., Dixon, D.G., Timmins, M., Ruitenber, R., 2001. Batch reactor studies of the leaching of a pyrite/chalcopyrite concentrate using thermophilic bacteria. In: Ciminelli, V.S.T., Garcia, O. (Eds.), *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development, Part A*. Elsevier, Amsterdam, pp. 525–533.
- Price, D.W., Warren, G.W. (1986) The influence of silver ion on the electrochemical response of chalcopyrite and other mineral sulfide electrodes in sulfuric acid, *Hydrometallurgy* 15, 303-324.

Rivera-Santillán R. E., López-Juárez A. Gutiérrez-Arenas N., González-Chávez J. (2004) Comportamiento electroquímico de dos minerales sulfurados en distintos medios de cultivo bajo condiciones abióticas. Memorias del XVIII congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. T-10, 1-8

Rossi, G., *Biohydrometallurgy*. Editorial McGraw-Hill. New York. 1990.

Schippers A., Sand W., 1999. Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 319-321

Schrenk, M.O., Edwards, K.J., Goodman, R.M., Hamers, R.J., Banfield, J.F., 1998. Distribution of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: implications for generation of acid mine drainage. *Science* 279, 1519–1522.

Silverman, M.P., Ehrlich, H.L., 1964. Microbial formation and degradation of minerals. *Advances in Applied Microbiology* 6, 153–206.

Stott, M.B., Watling, H.R., Franzmann, P.D., Sutton, D.C., 2001. The effect of solution chemistry on jarosite deposition during the leaching of chalcopyrite by the thermophilic archaeon *Sulfolobus metallicus*. In: Ciminelli, V.S.T., Garcia, O. (Eds.), *Proc Intl. Biohydrometallurgy Symposium (Ouro Preto) Part A*. Elsevier, Amsterdam, pp. 207–215.

Sui, C.C., Brienne, S.H.R., Ramachandra Rao, S., Xu, Z., Finch, J.A., 1995. Metal ion production and transfer between sulphide minerals. *Minerals Engineering* 8, 1523–1539.

Third, K.A., Cord-Ruwisch, R., Watling, H.R., 2000. The role of ironoxidizing bacteria in stimulation or inhibition of chalcopyrite bioleaching. *Hydrometallurgy* 57, 225–233.



Tshilombo, A.F., Petersen, J., Dixon, D.G., 2002. The influence of applied potentials and temperature on the electrochemical response of chalcopyrite during bacterial leaching. *Minerals Engineering* 15, 809–813.

Tuovinen, O.H., Kelley, B.C., Groudev, S.N., 1991. Mixed cultures in biological leaching processes and mineral biotechnology. In: Zeikus, J.G., Johnson, E.A. (Eds.), *Mixed Cultures in Biotechnology*. McGraw Hill, New York, pp. 373–427.

Warren, G. W., Wadsworth, M.E., El-Raghy, S. M. 1982. Anodic behavior of chalcopyrite in sulfuric acid, In *Hydrometallurgy : Research, Dev. Plant Pract.*, The Minerals, Metals and Materials society of AIME, 261-275.

Warren, G.W. 1978. Ph. D. Thesis, Department of Metallurgy and Metalurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, UT.

Watling, H.R. 2006. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. *Hydrometallurgy* 84, 81-108

Yahya A., Barrie J.D., 2002 Bioleaching of piryte at low pH and redox potentials by novel mesophilic Gram-positive bacteria. *Hydrometallurgy* 63, 181-188.

Yuehua, H. Guanzhou, Q. Wang J., Dianzuo, W, 2001. The effect of silver-bearing catalysts on bioleaching of chalcopyrite, *Hydrometallurgy* 64, 81-88.