Caracterización Electroquímica del Estado Superficial de Sulfuros Minerales de Hierro: Factores que afectan la biooxidación de minerales sulfurosos y la reactividad de pirita y pirrotita en la generación de drenaje ácido de roca

Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias presenta el M.C. Roel Cruz Gaona

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

Departamento de Química

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

México, D.F.

Diciembre del 2000

A mi esposa e hijo (a)

A mis padres y hermanos

A todas las demás personas que amo

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en las instalaciones del Área de Electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y del Instituto del Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Agradezco al personal de ambas instituciones por las facilidades otorgadas y su cooperación para la realización de este trabajo.

La dirección científica de este trabajo estuvo a cargo del Dr. Ignacio González Martínez y del Dr. Marcos G. Monroy Fernández, a quienes agradezco su apoyo y tiempo dedicado a este trabajo. Mi admiración por la cantidad y calidad del trabajo que realizan.

Esta tesis fué parte de un proyecto financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (proyecto CONACyT num. 25715B). Agradezco al mismo CONACyT la beca otorgada para la realización de estudios de doctorado.

Mi gratitud y reconocimiento a los miembros del jurado:

Dr. Marcos G. Monroy Fernández (IM-UASLP)	Presidente	
Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán (UAM-I)	Secretaria	
Dr. Ronaldo Herrera Urbina (UAS)	Vocal	
Dr. Raul Ortega Borges (CIDETEQ)	Vocal	
Dra. Marina E. Rincón (CIE-UNAM)	Vocal	
Dra. Gretchen Lapidus Lavine (UAM-I)	Vocal	

por sus comentarios que ayudaron a mejor la presentación y conclusión de este trabajo.

Agradezco a la Gerencia de Procesamiento de Minerales y a la Sección Analítica del CIDT de Servicios Industriales Peñoles por el soporte técnico brindadoAsimismo agradezco a la Gerencia Técnica de la Compañias Minera Tizapa y Fresnillo (Unidad "El Monte"), así como a Noranda Technology Center (Canadá), por las muestras de mineral.

Agradezco a Valerie Bertrand, Blanca A. Méndez, Lilia Narvaez y Roberto Briones su valiosa colaboración en este trabajo.

A todas las personas que de alguna u otra manera participaron en la realización de éste trabajo y que me apoyaron para alcanzar esta importantemente meta.

Resumen

La industria minera es una de las principales actividades productivas en México. Esta actividad enfrenta frecuentemente problemas de operación y de control del impacto ambiental generado por sus residuos. Estos problemas se deben principalmente al poco conocimiento que se tiene sobre los principios que rigen los procesos involucrados tanto en el procesamiento de minerales, como en las reacciones que ocurren en sistemas naturales. Para lograr un conocimiento profundo de los factores que rigen estos procesos, es necesario llevar a cabo un estudio de los fenómenos interfaciales involucrados en el procesamiento de minerales y en la alteración de los residuos mineros.

top anter provide a condition of the manipulation and

En este trabajo de investigación se abordan dos de los problemas de interés de la industria minera dedicada a la obtención de metales preciosos y de metales base. Estos problemas son: 1) la necesidad de optimizar el proceso oxidación biológica de la arsenopirita como etapa de pretratamiento oxidativo en la recuperación de metales preciosos contenidos en menas refractarias a la cianuración, 2) la necesidad de la industria minera dedicada a la explotación de sulfuros metálicos de contar con técnicas eficientes para la predicción de la generación del drenaje ácido de roca, uno de sus principales problemas ambientales asociado a la oxidación de sulfuros minerales contenidos en residuos mineros.

Con un estudio sistemático, basado en el empleo de la voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón (CPE-Mineral), se logró estudiar las propiedades fisicoquímicas del sistema arsenopirita-*Thiobacillus ferrooxidans*, con el fin de evaluar los factores que afectan la adhesión bacteriana, y por consecuencia la oxidación biológica directa del mineral. De esta manera, se logró establecer que la arsenopirita es inestable a las condiciones ácidas del sistema de biolixiviación, formándose en su superficie una especie similar al rejalgar (As₂S₂) y Fe(II) que pasa

a solución. La presencia de rejalgar en la interfase y de Fe(II) en solución, parecen ser los principales factores que afectan la adhesión de la bacteria sobre el mineral, retardando el proceso de oxidación biológica directa de la arsenopirita.

Por otra parte, gracias al empleo de la voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón (CPE-Mineral), se logró determinar el efecto de los cambios en el estado superficial y la presencia de impurezas de sulfuros en la reactividad de los sulfuros de hierro (pirita y pirrotita), que son los principales minerales cuya oxidación es generadora del drenaje ácido de roca. Los resultados del estudio electroquímico fueron complementados estudios por técnicas convencionales de caracterización de minerales, lo cual permitió establecer una metodología para la identificación de los factores que afectan la reactividad de los sulfuros mineros bajo condiciones de alteración meteórica simulada. Esta metodología fue aplicada a muestras de residuos mineros de diferente origen, obteniéndose resultados que sugieren que la aplicación de dicha metodología provee una nueva alternativa en la predicción del drenaje ácido de roca.

Con los resultados de este trabajo se demuestra la capacidad de la voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón (CPE-Mineral) en el estudio de problemas importantes para la industria minera, donde estén involucradas reacciones y fenómenos interfaciales.

Abstract

The mining industry is one of the main productive sectors in Mexico. This industry frequently confronts problems of operation and control of the environmental impact generated by its wastes. These problems are mainly due to poor knowledge of the principles that govern the processes involved so in mineral processing, like in the reactions that take place in natural systems. In order to obtain a better understanding of the factors that govern these processes, it is necessary to carry out a study of the interface phenomena involved in mineral processing and the alteration of the mining wastes.

In this thesis two problems of interest to the mining industry that are dedicated to the precious and base metal recovering are approached. These problems are: 1) the necessity to optimize biological oxidation of arsenopyrite as an oxidative pretreatment in the recovery of precious metals by cyanidation from refractory ores, and 2) the necessity of the mining industry that process the metallic sulfide to develop efficient techniques for the prediction of the acid rock drainage generation, one of the main environmental problems associated with sulfide oxidation in mining wastes.

A systematic study based on cyclic voltammetry using carbon paste electrodes (CPE-Mineral), allowed the study of the physic chemical properties of arsenopyrite-*Thiobacillus ferrooxidans* system, with the aim of evaluating the factors that affect the bacterial adhesion, and consequently the direct biological oxidation of the mineral. Hence, it was established that the arsenopyrite is an unstable mineral in acid conditions of the bioleaching system, forming on its surface species similar to realgar (As₂S₂) and Fe(II) in the solution. The presence of realgar in the interface and dissolved Fe(II) seems to be the main factors that affect the adhesion of the bacterium on the mineral, slowing down the process of direct biological oxidation of the arsenopyrite.

On the other hand, the cyclic voltammetry using CPE-Mineral also allows determining the effect of superficial state changes and the sulfide impurities presence in the reactivity of the iron sulfide minerals (pyrite and pyrrhotite), that are the main minerals whose oxidation provokes the acid rock drainage generation. The results of the electrochemical study were complemented with studies by conventional techniques of mineral characterization, which allowed establishing of a methodology for the identification of the factors that affect the reactivity of sulfide minerals under conditions of simulated meteoric alteration. This methodology was applied to samples of mining wastes of different origin. The results obtained in this study suggest that the application of this methodology provides a new alternative in the prediction of acid rock drainage generation.

The results obtained in this work demonstrated the capacity of the cyclic voltammetry using carbon paste electrodes to study important problems for the mining industry, where interface reactions and phenomena are involved.

and I the necessity of the mining and sits that process the metric's ulide to

A systematic study haved an experie with mustry mang a matrix and includes (CCE Millionel), allowed the state of the object cliented in the peries of state opphic Theoremus ferroadicues system that the dim of collining the factors that after the bacterial editestor fand come quenty. The direct bit operation with the must de theorem was established that the direct bit operation with the read restautions of the biolesching system forming optic, sufface to each the gest an Assist and Fouli in the solution. The presence of testign in the interaction the second formations of the bit of the presence of testign in the interaction gest an Assist and Fouli in the solution. The presence of testign in the interaction of the

Contenido

Indice de figuras		i
Indice de tablas		vii
Introducción general		1
Capítulo 1:		
Sulfuros Minerales		7
1.1 Importancia de los sulfuros		7
1.2 Propiedades y características de lo	s sulfuros	8
1.2.1 Propiedades físicas		8
1.2.2 Propiedades químicas		10
1.2.2.1 Arsenopirita		15
1.2.2.2 Pirita	the of the Automation States	15
1.2.2.3 Pirrotita		16
1.2.2.4 Esfalerita		16
1.2.2.5 Galena		16
1.2.3 Propiedades electrónicas		17
1.2.3.1 Arsenopirita		20
1.2.3.2 Pirita		20
1.2.3.3 Pirrotita		20
1.2.3.4 Esfalerita		21
1.2.3.5 Galena		21
1.2.4 Propiedades electroquímicas		21
Capítulo 2:		
Estudios de los factores que afectan	la biooxidación	
de arsenopirita		25
2.1 Lixiviación biológica de arsenopiri	ta	25
2.1.1 Introducción		25
2.1.2 Bacterias empleadas en la lixi	iviación de sulfuros	26
2.1.2.1 Thiobacillus ferrooxidan	S	26
2.1.3 Mecanismos de oxidación bac	teriana de sulfuros minerales	27
2.1.4. Oxidación bacteriana de arse	enopirita	30

2.2 Caracterización del estado superficial de sulfuros	32
2.2.1 Caracterización del estado superficial de arsenopirita en	
medio ácido	33
2.3 Materiales y Métodos	34
2.3.1 Mineral	34
2.3.2 Bacterias y medio de cultivo	34
2.3.3 Acondicionamientos de la superficie mineral	35
2.3.4 Preparación de muestras oxidadas de arsenopirita	36
2.3.4 Sistema de experimentación electroquímica	37
2.3.5 Elaboración de los electrodos de pasta de	
carbón-arsenopirita	39
2.4 Caracterización de especies presentes en la superficie	
de arsenopirita	40
2.4.1 Estudio de arsenopirita sin acondicionamiento	40
2.4.2 Estudio de la arsenopirita sin especies sólidas	
superficiales de azufre	43
2.4.3 Estudio de la arsenopirita sin especies sólidas	
superficiales de hierro	45
2.4.4 Estudio de la arsenopirita sin especies sólidas superficiales	46
2.5 Evolución del estado superficial de arsenopirita después	
de la oxidación química y biológica	49
2.5.1 Caracterización superficial de la arsenopirita después	
de la oxidación química	49
2.5.2 Caracterización de la superficie de la arsenopirita después	
de la oxidación biológica	50
2.5.3 Caracterización de la arsenopirita oxidada indirectamente	
por Th. ferrooxidans	53
2.6 Estudio del mecanismo de oxidación de arsenopirita	55
2.6.1 Estudio voltamperométrico de arsenopirita en medio ácido	56
2.6.2 Determinación de las etapas involucradas en la oxidación	electroquímica
de la arsenopirita en medio ácido 57	
2.6.2.1 Comprensión del mecanismo de oxidación de	
arsenopirita a través del estudio electroquímico de	
oropimente y rejalgar	63
2.6.3 Mecanismo de oxidación de arsenopirita	70
2.7 Influencia de los productos interfaciales en la adhesión de Th.	
ferrooxidans sobre la arsenopirita	72
2.8 Conclusiones	74

Capítulo 3 :

Caracterización de la reactividad de pirita	77
3.1- Drenaje ácido de roca	77
3.1.1. Introducción	77
3.1.2 Mecanismos de generación de ARD	78
3.1.3 Predicción de ARD	79
3.2 Caracterización de la reactividad de piritas	81
3.2.1 Materiales y Métodos	81
3.2.1.1 Mineral y preparación de muestras	81
3.2.1.2 Caracterización mineralógica de pirita	83
3.2.1.3 Análisis electroquímico	85
3.2.1.4 Dispositivo de lixiviación de pirita	86
3.2.2 Caracterización química y mineralógica de las piritas	87
3.2.3 Estudio voltamperométrico de las muestras de pirita	89
3.2.4. Evolución química del lixiviado de piritas	95
3.2.5 Evolución de la reactividad de las piritas durante el	
proceso de lixiviación, evaluada por voltamperometría cíclica.	99
3.2.6 Estudio el efecto del proceso de alteración en la	
reactividad de piritas, a través de un análisis comparativo	
de las diferentes técnicas de caracterización.	106
3.2.6.1 Pirita Huckleberry	106
3.2.6.2 Pirita Louvicourt	107
3.2.6.3 Pirita Tizapa	110
3.2.6.4 Pirita Zimapán	111
3.2.6.5 Pirita Brunswick	113
3.2.6.6 Factores que afectan la reactividad de pirita	113
3.2.7 Conclusiones	116
Capítulo 4:	
Caracterización de la reactividad de pirrotita	117
4.1 La reactividad de pirrotita	117
4.1.1 Estudios de oxidación de pirrotita	117
4.1.2 Materiales y métodos.	118
4.1.2.1 Mineral	118
4.1.2.2 Dispositivo de lixiviación	119
4.1.2.3 Caracterización química, mineralógica y	
electroquímica de pirrotita	119
4.1.3 Composición química y mineralógica de la pirrotita	119
4.1.4 Estudio voltamperométrico de la pirrotita	119

4.1.4.1 Evaluación del mecanismo de óxido-reducción	
de la pirrotita: estudio voltamperométrico variando el	
potencial de inversión	120
4.1.4.2 Etapas involucradas en el mecanismo de oxidación	
de pirrotita	121
4.1.5 Evolución química del lixiviado	126
4.1.6 Evolución del comportamiento electroquímico de la pirrotita	126
4.1.7 Estudio de la evolución del estado superficial de la pirrotita	
durante la alteración química	133
4.1.7.1 Especies formadas en la superficie de la pirrotita	
durante el proceso de alteración	133
4.1.7.2 Caracterización superficial por MEB	135
4.1.7.3 Estudio de DRX para muestras alteradas de pirrotita	137
4.1.8 Factores que afectan la reactividad de la pirrotita	139
4.1.9 Conclusiones	141
Capítulo 5:	
Caracterización de la reactividad de residuos mineros	143
5.1 Predicción de Drenaje de roca ácido	143
5.1.1 Introducción	143
5.1.2 Programas de predicción de ARD	144
5.1.3 Pruebas estáticas	145
5.1.3.1 Potencial de acidez (AP)	145
5.1.3.2 Potencial de neutralización (NP)	146
5.1.3.3 Criterios de evaluación del Balance Acido-Base (ABA)	146
5.1.4 Pruebas cinéticas	146
5.2 Estudio de caracterización de la reactividad de residuos mineros	149
5.2.1 Materiales y métodos	149
5.2.1.1 Muestras	149
5.2.1.2 Análisis de Balance Ácido-Base (ABA)	149
5.2.1.3 Pruebas Cinéticas (alteración de muestras sulfurosas)	151
5.2.1.4 Caracterización química y mineralógica	151
5.2.1.5 Sistema de Experimentación Electroquímica	151
5.2.2 Caracterización química y mineralógica de los	
residuos mineros	151
5.2.3 Balance Ácido-Base (ABA) de los residuos mineros	152
5.2.4 Evolución de la Química del Lixiviado	153
5.2.5 Electroquímica de los Residuos Mineros	155
5.2.6 Evolución de la reactividad electroquímica de los	
residuos mineros	157



Indice de figuras

Figura 1.1 Estructura de la doble capa, distribución de potenciales y carga en la interfase de un semiconductor con un electrolito	22
Figura 2.1 Mecanismo de oxidación biológica de pirita. a) Modelo de biopelícula para el mecanismo de oxidación directa (Crundwell, 1997), b) Mecanismo de degradación de pirita via tiosulfato a través de oxidación indirecta (Sand <i>et ak.</i> , 1997)	29
Figura 2.2 Diseño del reactor de doble compartimento utilizado en la oxidación biológica asistida de arsenopirita	37
Figura 2.3 Representación esquemática del sistema experimental utilizado en el estudio electroquímico.	38
Figura 2.4 Construcción de un electrodo de pasta de carbón-arsenopirita con aglomerante no conductor	40
Figura 2.5 Voltamperograma típico de CPE (sin especie electroactiva) en la solución M2. Velocidad de barrido $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$	41
Figura 2.6 Voltamperogramas típicos de CPE-FeAsS en medio de cultivo M2. Velocidad de barrido $v=20$ mV.s ⁻¹ .	42
Figura 2.7 Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio de cultivo M2. $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$. FeAsS sin acondicionamiento, FeAsS acondicionada con metanol.	44
Figura 2.8 Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio de cultivo M2. v=20 mV.s ⁻¹ . FeAsS sin acondicionamiento, FeAsS acondicionada con HCl.	46
Figura 2.9 Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio de cultivo M2. v=20 mV.s ⁻¹ . FeAsS acondicionada con metanol, FeAsS con doble acondicionamiento. El barrido de potencial fue iniciado en dirección	48
Figura 2.10 Voltamperograma tipico de CPE-FeAsS, en el medio de cultivo M2. v=20 mV.s ⁻¹ . El mineral en electrodo fue oxidado quimicamente en forma previa. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva	50
Figura 2.11 Espectro de infrarrojo obtenido para la arsenopirita sin acondicionamiento, arsenopirita oxidada químicamente, arsenopirita oxidada biológicamente.	51

i

Figura 2.12.- Difractogramas de rayos-X obtenidos para la arsenopirita: 52 arsenopirita oxidada químicamente y arsenopirita oxidada biológicamente

Figura 2.13.- Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio M2. ν =20 53 mV.s⁻¹. El mineral en electrodo fue oxidado biológicamente en forma previa. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva

Figura 2.14 Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio M2. v=20 mV.s⁻¹. El mineral en electrodo fue sometido a oxidacuión asistida en un reactor de doble compartimento. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva

54

66

Figura 2.15 Variación del potencial de circuito abierto (OCP) para el electrodo 56 CPE-FeAsS en medio de cultivo M2.

Figura 2.16.- Influencia del potencial anódico de inversión ($E_{\lambda+}$) en el proceso 58 de oxidación de la arsenopirita en presencia del medio de cultivo M2.

Figura 2.17Cronoamperogramas típicos obtenidos para CPE-FeAsS en medio59de cultivo M2. El potencial impuesto se indica en la figura

Figura 2.18Curvas I vs. E obtenidas a partir de los cronoamperogramas60correspondientes. La corriente (I) es muestreada a diferentes tiempos de lascurvas cronoamperométricas de la figura 2.17. Los tiempos de muestro seindican en la figura

Figura 2.19.- Diagrama Eh-pH, para el sistema Fe-As-S reportado por Vreudge62(1983). Actividad para las especies solubles = 10-3 M, T=25 °C.

Figura 2.20.- Voltamperograma típico de CPE-As₂S₃ en medio de cultivo M2. El 63 barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$.

Figura 2.21.- Voltamperograma típico de CPE-As₂S₃ en medio de cultivo M2. El 64 barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa, $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$.

Figura 2.22.- Voltamperograma típico de CPE-As₂S₃ en medio de cultivo M2. 65 El voltamperograma fue obtenido variando el potencial de inversión anódico (E_{λ^+}) .

Figura 2.23.- Voltamperograma típico de CPE (sin mineral) en medio de cultivo M2, conteniendo 10⁻³ M de As(III).

ii



Figura 2.24.- Voltamperograma típico de CPE-As₂S₂ en medio de cultivo M2. El 67 barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva. v=20 mV.s⁻¹

Figura 2.25.- Voltamperograma típico de CPE-As₂S₂ en medio de cultivo M2. 68 El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa. v=20 mV.s⁻¹

Figura 2.26.- Voltamperograma típico de (a) CPE-As₂S₃ y (b) CPE-As₂S₂ en medio de cultivo M2, conteniendo 10^{-3} M de Fe(II). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva. v = 20 mV.s⁻¹

Figura 2.27.- Voltamperograma típico de CPE-FeAsS en medio de cultivo M2. Arsenopirita sin acondicionamiento y arsenopirita después de 360 h. en medio M2. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva. v = 20 mV.s⁻¹

Figura 2.28.- Imagen de microscopía electrónica de barrido para una partícula de arsenopirita después de 360 h en miedio M2. Se muestra la aparición de capas superficiales cubriendo la arsenopirita

Figura 3.1.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido para muestras pulidas de pirita.

Figura 3.2.- Voltamperogramas típicos obtenidos para las muestras de pirita de distinta procedencia: Huckleberry, Louvicourt 1, Louvicourt 2, Tizapa, Zimapán, Brunswick. Las respuestas voltamperconétricas fueron obtenidas a partir de un CPE-pirita 50% en NaNO₃ 0.1M. El barriclo de potencial fue iniciado a partir del potencial de corriente nula, v = 20mV.s⁻¹.

Figura 3.3.- Evolución del pH (a) y contencentración de sulfatos (b) en el lixiviado, en función del tiempo de lixiviación para las muestras obtenidas de diferentes sitios mineros: Hucklebery, Louvicourt 1, Louvicourt 2, Tizapa, Zimapán y Brunswick.

Figura 3.4.- Evolución de los iones disueltos de hierro (a), zinc(b), plomo (c) y cobre (d) en el lixiviado, en función del tiempo de lixiviación para las muestras obternidas de diferentes sitios mineros H uckleberry, Louvicourt 1, Louvicourt 2, Tizapa, Zimapán y Brunswick.

Figura 3.5.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirita Huckleberry a diferentes etapas de lixiviación: sin lixiviar, después de 4 semanas y después de 10 semanas de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a piartir de CPE-Mineral al 50% en NaNO₃. El barrido de potencial fue iniciado endi rección positiva a 20mV.s⁻¹. 100

97

70

73

74

84

92

96

Figura 3.6.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirita Louvicourt 1 a diferentes etapas de lixiviación: sin lixiviar, después de 4 semanas y (c) después de 10 semanas de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de CPE-Mineral al 50% en NaNO₃.

Figura 3.7.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirita Zimapán a diferentes etapas de lixiviación: sin lixiviar, después de 4 semanas y después de 10 semanas de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de CPE-Mineral al 50% en NaNO₃. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a 20mV.s⁻¹.

Figura 3.8.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirita 103 Louvicourt 2 a diferentes etapas de lixiviación: sin lixiviar, después de 4 semanas y después de 10 semanas de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de CPE-Mineral al 50% en NaNO₃. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a 20mV.s⁻¹.

Figura 3.9.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirita Tizapa a diferentes etapas de lixiviación: sin lixiviar, después de 4 semanas y después de 10 semanas de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de CPE-Mineral al 50%. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a 20mV.s⁻¹.

Figura 3.10.- Evolución del comportamiento voltamperométrico del 105 concentrado piritoso de Brunswick a diferentes etapas de lixiviación: sin lixiviar, después de 4 semanas y después de 10 semanas de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de CPE-Mineral al 50%. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a 20mV.s⁻¹.

Figura 3.11.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de : (a) superficie108de pirita Huckleberry sin lixiviar, (b) superficie de pirita Huckleberry después de44 semanas de lixiviación, (c) superficie de pirita Louvicourt 1 sin lixiviar y (d)superficie de pirita Louvicour t 1 después de 4 semanas de lixiviación

Figura 3.12.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido para diferentes 11 piritas después de lixiviar: (a) esfalerita corroída y superficie lisa de pirita en la muestra Louvicourt 2, después de 10 semanas de lixiviación, (b) picaduras en la superficie de pirita Louvicourt 2 después de 10 semanas de lixiviación, (c) galena corroída y anglesita abundante en la muestra de Tizapa después de la lixiviación, (d) galena completamente remplazada por anglesita en la muestra de Zimapán después de 10 semanas de lixiviación.

1.10

102

101

105

104

112

Figura 4.1.- Voltamperogramas típicos de CPE-pirrotita en NaNO₃ 0.1M, 122 cuando el barrido de potencial es iniciado inicia hacia dirección positiva (a) y dirección negativa (b). $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. Las figuras en los recuadros muestran las zonas de baja corriente de la respuesta voltamperométrica correspondiente.

Figura 4.2.- Voltamperogramas típicos de CPE-pirrotita en NaNO₃ 0.1 M. Los 123 voltamperogramas fueron obtenidos variando el E_{λ^+} .

Figura 4.3.- Voltamperogramas típicos de CPE-pirrotita en NaNO₃ 0.1 M. Los 124 voltamperogramas fueron obtenidos variando el $E_{\lambda+}$.

Figura 4.4.- Evolución química de lixiviado de pirrotita en pH, hierro, zinc y 127 plomo disueltos en función del tiempo de lixiviación.

Figura 4.5.- Evolución de la respuesta voltamperométrica de CPE-pirrotita a 129 diferentes tiempos de lixiviación. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a 20 mV.s⁻¹. Sin lixiviar, 1 semana, 2 semanas, 4 semanas 6 semanas, 8 semanas y 10 semanas.

Figura 4.6.- Evolución de la respuesta voltamperométrica de CPE-pirrotita a 130 diferentes tiempos de lixiviación. El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a 20 mV.s⁻¹. Sin lixiviar, 1 semana, 2 semanas, 4 semanas, 6 semanas, 8 semanas y 10 semanas.

Figura 4.7.-Respuesta voltamperométrica de CPE-Pirrotita con distintos132tiempos de lixiviación.Sin lixiviar, 2 semanas, 4 semanas y10 semanas.Los voltamperogramas son graficados en escala logarítmica.

Figura 4.8.- Comparación del comportamiento voltamperométrico de la pirrotita 134 con 10 semanas de lixviacion, con y sin capa superficial de oxi-hidróxido de hierro.

Figura 4.9.- Imágenes por microscopía electrónica de barrido de las muestras 136 de pirrotita a) sin lixiviar (libre de capas superficiales); y después de diferentes tiempos de lixiviación: b) 1 semana, c) 2 semanas, d) 4 semanas, e) 6 semanas y f)10 semanas. Las imágenes (b) a (f), son cortes transversales de las partículas minerales.

Figura 4.10.- Imágenes por microscopía electrónica de barrido de la muestra 137 de pirrotita a 10 semanas de lixiviación. a) Con precipitados de oxi-hidróxido de hierro y b) libre de especies oxidadas de hierro. S = muestra escamas o capas amorfas de azufre elemental

V

Figura 4.11.- Difractograma de las muestras de pirrotita a diferentes tiempos 138 de lixiviación: 2 semanas, 4 semanas y 10 semanas.

Figura 4.12.- Imagen de microscopía electrónica de barrido para una 140 asociación galena y arsenopirita en la muestra de pirrotita. La partícula de galena presenta una superficie corroída, mientras que la arsenopirita no presenta señales de alteración.

Figura 5.1.- Evolución del pH del lixiviado, en función del tiempo de lixiviación 153 para la muestra CF1 y la muestra CF2.

Figura 5.2.- Evolución química del lixiviado de la muestra CF1 para los iones 154 Fe, Zn y Pb, en función del tiempo de lixiviación. La figura del recuadro presenta una ampliación de la zona de bajas concentraciones para el plomo disuelto.

Figura 5.3.- Evolución química del lixiviado de la muestra CF2 para los iones 155 Fe, Zn y Pb, en función del tiempo de lixiviación.

Figura 5.4.- Voltamperográmas típicos obtenidos para las muestras CF1, CF2, 156 CF3 y el electrodo de pasta de carbón sin especie electroactiva en NaNO3 0.1 N. El barrido fue iniciado en dirección positiva a 20 mV.s⁻¹.

Figura 5.5.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la muestra 159 CF1, sin lixiviar, 2, 6 y 10 semanas de lixiviación.

Figura 5.6.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la muestra 160 CF2, sin lixiviar, 2, 6 y 10 semanas de lixiviación.

Figura 5.7.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de partículas de 161 colas CF1.

Figura 5.8.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de partículas de 162 colas CF2.

Indice de tablas

Tabla 1.1 Propiedades fisicas de sulfuros (Abramov y Avdohin, 1997, Shuey, 1975, Klein y Hurlbut, 1997).	10
Tabla 1.2 Compuestos formados a partir de los sulfuros metálicos y sus productos de solubilidad (Stum y Morgan, 1996; Abramov y Abdohin, 1997).	14
Tabla 2.1 Cargas (mC) asociadas a los procesos de oxidación y reducción de la arsenopirita, bajo diferentes condiciones superficiales.	45
Tabla 3.1 Composición química de las muestras piritosas (en % en peso).	87
Tabla 3.2 Composición mineralógica de las muestras piritosas.	88
Tabla 3.3 Composición estequeométrica (% en peso, promedio y desviación estándar) de cristales de piritas determinadas por microanálisis por EDX.	88
Tabla 3.4 Parámetros electroquímicos asociados a la respuesta elecetroquímica del CPE-Mineral para muestras sin lixiviar y después de 4 y 10 semanas de lixiviación, la caracterización electroquímica fue realizada en NaNO ₃ 0.1 M.	91
Tabla 5.1 Criterios de evaluación de los resultados de la pruebas ABA para la determinación del potencial de generación de ARD (Morin y Hutt, 1997).	147
Tabla 5.2 Volumen de HCl 1.0 N a agregar a las muestras de residuos mineros, según su grado de efervescencia.	150
Tabla 5.3 Composición mineralógica de las muestras de residuos mineros (% en peso). Determinada por microscopía óptica y electrónica.	152
Tabla 5.4. Potencial de generación de drenaje ácido de roca en función del análisis Ácido-Base.	152
Tabla 5.5 Parámetros electroquímicos del proceso de oxidación de residuos mineros sin lixiviar después de 2, 6 y 10 semanas de lixiviación.	158

日本語言語の目に認識

erabia 1.17. – Peterse Guys fisiens de mitteres (Alexador y Andonia, 1977) Bitter 1975, Centre Clarifius 1957)

Table 1.2 C subjector (regeles a regift in ign aufere, anna cos y s productos à contalitado (April y Mergel (1990, Abraulo, y Abrahma 1991

Tabla 2.1. Carps (nd.) reorizats, è les preprises le miètre et reduction de la arcenement, inno diffrenties conductories suscriterides

abla 3, k - Composition a own on As his routes has piritosed (on Pilen pase

table 2.2. Compter Mr. e alogica de las antes da porto nas

table 3.0 . Composition estimation consistent for an prior promision y active for a estimated or others de parties de tamaine des normative de lasses or FDA.

Obela and contractive electronical areas associated to response electronic equivalence and OPE-deprint pera anticentias, nin investa or spores are electronical en la spores are OP as membre de histriacing, lo caracterización electroquere a los recenzados o suartorio do mis.

Tuble \$4.- Differes de confision de los resultados de la pauche. ABA pala la determinación del potenzial de gone unar ac ARD (Mora) - 19 - 19 - 19 -

Tabla 5.2 Voltinent de FOFT. e ferega a la milierra: doministrico. muneros eceta ou araqui é altreco arcia

Tabla 5.5 - Composition taftif radiços socias muceuras ce sociética monositat Se su resole l'este muneare presença entres societes societés

Tabla 5.4. – Potencial de generación de drenata acido de roco en tancio - del análisis Acido Buse

TaWA 515.4 D ministras ele troquitrizors, 16 probe o de axuación - e rend. H nuncias en lixiviar despares de 21.0 y 0 economas de lixivicerco.

Introducción general



Introducción general

La industria minera es por tradición una de las principales actividades productivas en nuestro país. En México, se cuenta con minas y plantas metalúrgicas de una elevada producción, lo cual repercute en un aporte importante en el Producto Interno Bruto. La actividad minera en nuestro país está centrada principalmente en la explotación de minerales metálicos. Los metales principalmente explotados en México son Au, Ag, Pb, Zn, Cu y Fe como metales primarios; Bi, Sb, Cd y Mo como metales secundarios, los cuales ocurren principalmente en depósitos minerales donde los sulfuros metálicos son los principales portadores de metales (Guilbert y Park, 1986). Los sulfuros metálicos que predominan en las mineralizaciones encontradas en el territorio mexicano son: pirita (FeS₂), pirrotita (Fe_{1-x}S), arsenopirita (FeAsS), galena (PbS), calcopirita (FeCuS₂), esfalerita (ZnS) y argentita (Ag₂S).

A pesar que esta actividad ha sido desarrollada en México desde la epoca precolonial, la industria minera aún enfrenta numerosos problemas de operación y de carácter ambiental, debido a que algunos de sus procesos emplean operaciones semiempiricas. La mayoría de los principios que rigen las operaciones del procesamiento de minerales, así como la de los fenómenos que se presentan en los residuos mineros, son de naturaleza interfacial, donde el estado superficial de los minerales juega un papel preponderante. Esto hace sumamente importante el estudio del estado superficial de los minerales, así como la evolución de éste bajo condiciones similares a las del sistema en estudio.

En la actualidad, existen técnicas espectroscópicas muy avanzadas de caracterización superficial (XPS, Raman, Auger); sin embargo, las condiciones

requeridas para el análisis de las muestras a través de estas técnicas son, la mayoría de las veces, lejanas a las condiciones en las que los procesos en estudio se llevan a cabo.

En este trabajo, se presenta un estudio sistemático basado principalmente en el empleo de la técnica de voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón, por medio del cual se logra la caracterización del estado superficial de los minerales sulfurosos, bajo condiciones similares a las que tienen lugar la mayoría de los fenómenos de interés para la industria minera.

La capacidad de la técnica de voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón, la cual ha sido poco explotada en el estudio de minerales, no sólo se limita a la caracterización del estado superficial de los minerales, sino que también puede ser empleada en el estudio de los mecanismos de alteración de los sulfuros. Lo anterior facilita la comprensión de las causas que originan los cambios en el estado superficial de los minerales. La versatilidad de esta técnica en el estudio del estado superficial de los sulfuros y del efecto que éste tiene en muchos de los problemas de la industria minera, se expone en este trabajo de investigación, a través del estudio de los fenómenos que rigen la oxidación biológica de la arsenopirita, y de los factores que afectan la reactividad de sulfuros contenidos en los residuos mineros.

Debido a que la explotación de minerales metálicos es una de las actividades más antiguas en la historia, la mayoría de los depósitos minerales ricos (con altas concentraciones del metal de interés económico) han sido agotados. En la explotación minera actual los depósitos que se trabajan son de muy bajo contenido en metales base. Para el caso de los metales preciosos, como el oro, este problema es aún mayor, ya que las menas donde éste se encuentra en forma metálica, y puede ser fácilmente extraído por el método convencional de cianuración, son cada vez más escasas o de baja ley (<3 ppm Au). Sin embargo, existen menas auríferas conocidas como menas refractarias. En éstas, una gran proporción del oro no puede ser extraído por el método de lixiviación con cianuro. La principal causa de esto es que el oro ocurre finamente incluido o diseminado dentro de los cristales de sulfuro. (Marion et al., 1991). Los sulfuros de hierro (pirita y arsenopirita) constituyen una gran parte de estas menas refractarias de oro. Para poder extraer el oro de este tipo de menas, se requiere una oxidación previa de los sulfuros portadores, antes de llevar a cabo la lixiviación química del oro (Barret et al., 1993). Esta etapa adicional en el proceso de extracción de oro, debe estar constituida por un método relativamente económico, con el fin de no incrementar el costo de producción de este metal. Una de las alternativas para la recuperación de oro a partir de menas refractarias, es la oxidación biológica de sulfuros, la cual está siendo ya utilizada a escala industrial y presenta como ventajas, el ser un proceso que requiere poca inversión y su impacto ambiental es bajo (Brierley, 1997). Sin embargo, una de las principales limitaciones de este proceso, es el tiempo de retención, relativamente importante, del substrato mineral dentro de los reactores de biolixiviación, lo que hace a este proceso económicamente poco viable (Brierley, 1997). El estudio de los fenómenos interfaciales que rigen la interacción bacteria-mineral durante la oxidación bacteriana, es uno de los principales objetivos de muchas investigaciones, ya que se busca alcanzar el conocimiento necesario para la comprensión de los factores que provocan los tiempos largos de retención en los reactores de biolixiviación, con el fin de establecer las condiciones necesarias para la optimización de dicho proceso (Solari et al., 1992; Devasia et al, 1993; Crundwell, 1997; Gehrke et al., 1998, Schippers et al., 1999, Blight et al., 2000). La mayoría de estos trabajos están enfocados al estudio de oxidación biológica de pirita, mientras que el avance científico sobre la biooxidación de arsenopirita, el otro sulfuro portador de oro refractario, es escaso. Por esta razón, en este trabajo se considera importante caracterizar las etapas involucradas en el proceso de oxidación biológica de arsenopirita.

Como se mencionó anteriormente, los depósitos minerales a partir de los cuales se obtienen la mayoría de los metales base son cada vez más pobres (con menor contenido de metal valor). Por tal razón, los sulfuros minerales son sometidos regularmente a un proceso de beneficio para su concentración, antes de ser sometidos a los procesos hidrometalúrgicos (lixiviación) o pirometalúrgicos (calcinado) de extracción y/o refinación. En la mayoría de las minas de sulfuros metálicos, los minerales que no constituyen un valor económico representan

Introducción general

generalmente entre el 90 y el 95 % de la mena, siendo éstos dispuestos como terreros o jales que representan los materiales residuales de las minas y las plantas de beneficio, restando sólo alrededor de un 5% que constituye el concentrado del mineral valor por el cual la mena fue minada. Entre los residuos que se generan durante esta explotación minera se encuentran los sulfuros sin valor económico (cuando no contienen oro refractario), como pirita (FeS2), pirrotita (Fe1-xS) y arsenopirita (FeAsS); los minerales de ganga (silicatos, carbonatos, etc), además de bajas cantidades de los sulfuros con valor económico (PbS, ZnS, CdS, FeCuS₂, etc.). Como se describió anteriormente, estos residuos constituyen hasta un 95% del material procesado, por lo cual, la cantidad de mineral que se envía a la presa de jales, durante el tiempo de operación de una planta de beneficio, es por lo regular de miles de toneladas. Además, en función del tipo de mineralización, la pirita y la pirrotita pueden constituir hasta un 70% del material enviado a las presas de jales, estando completamente expuestas a las condiciones ambientales, principalmente a la presencia de oxígeno, agua y microorganismos, tres factores que conducen a la oxidación de estos sulfuros metálicos (Skousen, 1995).

La oxidación de los sulfuros metálicos bajo condiciones ambientales lleva consigo la producción de una solución fuertemente ácida, con altas concentraciones de metales pesados y elementos tóxicos, la cual puede contaminar aguas subterráneas y superficiales, así como suelos, siendo esto lo que se conoce como DRENAJE ÁCIDO DE ROCA ("ARD", por sus siglas en inglés de "Acid Rock Drainage"). La generación del ARD es considerada uno de los principales problemas ambientales que enfrenta la industria minera en todo el mundo, aunque en México es un fenómeno poco tomado en cuenta. El mecanismo de generación de ARD, a partir de la oxidación de pirita en condiciones ambientales, ha sido bien establecido (Lowson, 1982). Además, ya se cuenta con técnicas de laboratorio para su predicción (Price et al., 1997, Morin y Hutt, 1997). Sin embargo, la aplicación de este conocimiento en los problemas de campo se ha visto limitada por la heterogeneidad de los residuos mineros y la gran cantidad de reacciones que en ellos se presentan, incluyendo esto, la presencia de otros sulfuros metálicos (PbS, ZnS y FeCuS₂) y su interacción con los sulfuros de hierro. Además, cabe señalar la importancia de la evolución del estado superficial de los sulfuros y su efecto en la reactividad de los

residuos mineros, lo cual no es caracterizado en las pruebas de predicción hasta ahora utilizadas, ya que éstas están basadas en el seguimiento de la calidad química de los lixiviados generados por la alteración simulada. Por lo anterior, se vislumbra la necesidad de establecer técnicas de predicción que permitan el análisis de la evolución del estado superficial y de la composición de la muestra, con el fin de fortalecer las metodologías actuales de predicción de ARD. En este trabajo de investigación, también se busca establecer una metodología para cubrir esta deficiencia de las pruebas de predicción de ARD.

Lo descrito anteriormente muestra la importancia de estudiar los sulfuros, sus mecanismos de oxidación y la caracterización de su estado superficial bajo distintas condiciones, con el fin de proporcionar un mejor entendimiento de los factores que afectan la oxidación biológica y la reactividad de sulfuros en los residuos mineros. Para mostrar de manera sistemática las aportaciones de este trabajo de investigación sobre estos puntos importantes para la industria minera, los resultados obtenidos han sido estructurados como se describe a continuación.

En el capítulo 1 se describen los sulfuros minerales y su importancia en la industria minera, así como sus propiedades físicas, químicas, cristaloquímicas, electrónicas y electroquímicas, con el fin de tener una base teórica que fortalezca la interpretación de los resultados experimentales. En el capítulo 2 se presenta el empleo de la voltamperometría cíclica con electrodos de pasta de carbón, para el estudio de los factores interfaciales que afectan el proceso de oxidación biológica de arsenopirita. Esto se logró a través del establecimiento de su mecanismo de oxidación y del análisis de los cambios del estado superficial del mineral durante el proceso de oxidación biológica. El estudio se realizó bajo condiciones similares a las que operan los reactores de biooxidación de arsenopirita, con el fin de alcanzar un mejor entendimiento de este proceso y así obtener información que facilite la optimización del proceso de oxidación biológica de arsenopirita aurífera.

En los capítulos 3 y 4 se presenta el estudio de la evolución de la reactividad de los sulfuros de hierro (pirita y pirrotita) durante un proceso de alteración que simula la

generación de ARD. En este estudio se determinó que los cambios en el estado superficial del mineral, detectados a través de voltamperometría, afectan significativamente la evolución de la reactividad del mineral. Además, con la combinación de técnicas comunes de caracterización mineralógica y la técnica de caracterización voltamperométrica, se logró establecer el efecto de las impurezas mineralógicas en el grado de reactividad de muestras de pirita, de un concentrado piritoso, y de pirrotita procedentes de distintos sitios mineros. Finalmente, en el capitulo 5 se presenta la aplicación de la voltamperometría cíclica en la caracterización de la reactividad de residuos mineros sulfurosos, con el fin de fortalecer las técnicas de predicción de ARD. Esto se logró a partir de la generación de los fenómenos que ocurren en los residuos mineros durante la generación de ARD, lo cual no es posible realizar por completo a través de las técnicas comunes de predicción.

Sulfuros Minerales



Sulfuros Minerales

1.1 Importancia de los sulfuros

Los sulfuros constituyen una importante clase de minerales, debido a que la mayoría de los metales base (Zn, Pb, Cu, etc) son obtenidos a partir de ellos. Los sulfuros se encuentran en depósitos de origen hidrotermal del tipo volcanogénico, metasomático y sedimentario; donde la composición y las características de los sulfuros dependen principalmente de factores tales como el origen, naturaleza y composición (contenido de metales y H_2S) de las soluciones a partir de las cuales se formaron los depósitos, además de los medios de transporte de las sustancias y los mecanismos de deposición de los sulfuros (Evans, 1993). La presión y la temperatura a la cual los depósitos fueron formados son otros factores que rigen la composición y estructura de los depósitos de sulfuro.

A pesar del alto contenido de sulfuros de hierro en algunos de los depósitos de sulfuros, la obtención de hierro a partir de los sulfuros polimetálicos no es un proceso económicamente viable. Sin embargo, la explotación de los metales base a partir de estos depósitos de sulfuros representa la principal fuente natural para la obtención de dichos metales. Por esta razón, la remoción de los sulfuros de hierro es una parte importante en el procesamiento de los sulfuros metálicos. Además de esto, el gran problema ambiental que representa la alta cantidad de residuos con sulfuros de hierro y la importancia de éstos como fuentes de obtención de metales preciosos, hacen a los sulfuros los minerales más estudiados.

Los estudios realizados sobre los sulfuros comprenden principalmente la caracterización de sus propiedades cristaloquímicas, fisicoquímicas y de semiconductor (Shuey, 1975; Osseo-Asare, 1992; Abramov y Avdohin, 1997). Además, una gran cantidad de investigaciones ha sido realizada acerca de su estabilidad química, sus mecanismos de óxido-reducción y las variaciones en su estado superficial bajo distintas condiciones (Buckley et al., 1988; Chander, 1988; Richardon y Vaugan, 1989, Ahlberg et al., 1990; Nixcholson et al., 1990; de Donato et al., 1993, Li et al, 1993; Jambor, 1994; Evangelou, 1995; Woods et al 1996; Vaughan et al. 1997; Janzen et al., 2000). En este capítulo se presenta una descripción de las principales características de los sulfuros, con el fin de establecer un marco teórico que facilite el entendimiento de los factores involucrados en los procesos de oxidación de los sulfuros y de la alteración de su estado superficial bajo las distintas condiciones de estudio.

1.2 Propiedades y características de los sulfuros

Antes de describir las principales características de los sulfuros minerales, es importante definir lo que es un mineral en forma generalizada. La definición de lo que es un mineral involucra muchas consideraciones las cuales son resumidas de la manera siguiente: un mineral es un sólido homogéneo, ya que consta de una sustancia sólida única que no puede ser subdividida fisicamente en simples componentes químicos; generado por un proceso natural, con composición química definida, pero generalmente no fija, ya que puede contener impurezas que sustituyen algunos de sus componentes; y una disposición atómica ordenada, lo cual les da su estructura cristalina (Klein et al.,1993). Con esta definición se puede tener una idea de la complejidad que representa el estudio de los minerales, ya sea de sus propiedades como de sus procesos de alteración química.

1.2.1 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los sulfuros, tales como dureza, punto de fusión, conductividad eléctrica y térmica, etc., están directamente relacionadas con el tipo y magnitud del enlace químico entre sus componentes. De acuerdo a la clasificación de G.V Samsov, dependiendo del tipo dominante de enlace químico y de las propiedades fisicoquímicas, los sulfuros pueden clasificarse en tres grupos que son (Abramov y Avdohin, 1997):

- 1. Sulfuros de metales de los grupos I y II de transición, teniendo electrones s externos
- 2. Sulfuros de metales de transición con capas de electrones d y f incompletas
- 3. Sulfuros de no metales y semimetales con electrones s y p externos.

Los sulfuros del primer grupo incluyen los sulfuros de los metales de los subgrupos (Ib y IIb) del cobre y cinc. Como resultado de la tendencia a formar estados energéticos más estables, los metales de estos grupos ceden sus electrones s al átomo de azufre formando sulfuros de composición Me₂S y MeS. En este caso los metales adquieren una configuración d^{10} , mientras los átomos de azufre adquieren una configuración s^2p^6 . Esta estructura produce un hueco de energía que a determinadas condiciones provoca propiedades de semiconductor en los minerales (ver más adelante). Los sulfuros de los metales de este grupo son compuestos covalentes con alguna fracción de un enlace iónico. Algunos sulfuros de este grupo son la esfalerita (ZnS), la calcocita (Cu₂S), la argentita (Ag₂S) y el cinabrio (HgS).

El segundo grupo comprende los sulfuros de los metales de transición (cromo, manganeso, hierro, etc.) con capas de electrones d y f incompletas. Para muchos de estos sulfuros existen características homogéneas de acuerdo a su estructura (Me₂S y MeS, Me₃S₄, Me₂S₃, MeS₂, MeS₃). Para relaciones S/Me pequeñas, el enlace en los cristales es una mezcla de iónico y metálico, y la conductividad es metálica. En función del incremento en la relación S/Me, la fracción del enlace covalente en el sulfuro aumenta, lo que trae como consecuencia la formación de un hueco de energía y el desarrollo de la conductividad del tipo de semiconductor. Además, en función del incremento de la relación S/Me para sulfuros con alta capacidad de donador se presenta una transición de metálicas a semiconductor en las propiedades del mineral. Asimismo, el punto de fusión, la conductividad térmica y la dureza disminuyen. La pirita (FeS₂) y la pirrotita (Fe_{1-x}S) pertenecen a este grupo de sulfuros.

El tercer grupo incluye los sulfuros de no metales y semimetales con electrones s y p externos. Debido a la múltiple variedad de estados estables de los elementos p, surgen numerosas fases con varios grados de estabilidad a distintas condiciones. Por lo tanto, los sulfuros de este grupo se caracterizan por presentar polimorfismo (capacidad para cristalizar en distintos tipos de estructura). Ya que la tendencia de los átomos de este grupo a formar configuraciones electrónicas estables disminuye al incrementar el número cuántico principal de los electrones sp, la estabilidad de los átomos debe disminuir del carbono al plomo (grupo IVb). Por lo que la estabilidad y el punto de fusión de los sulfuros correspondientes deben aumentar del carbono al plomo. Ejemplos de este grupo son la galena (PbS), el rejalgar (As₂S₂) y el oropimente (As₂S₃).

Algunas de las propiedades físicas más importantes de los sulfuros utilizados en este trabajo se presentan en la tabla 1.1

Mineral		Sistema	Dureza	Densidad	Punto de Fusión	Resistividad
		cristalino	(Mohs)	(Gr/cm ³)	(°C)	(Ω -m)
Arsenopirita	(FeAsS)	Monoclínico	6	5.7	No reportado	1*10-3
Pirita	(FeS ₂)	Cúbico	6.5	4.87	697	3*10-2
Pirrotita	(Fe _{1-x} S)	Monoclínico	4	4.79	1190	3*10-6
Esfalerita	(ZnS)	Cúbico	3.5	4.10	1020	1*104
Galena	(PbS)	Cúbico	2.5	7.5	1110	3*10-5
Calcopirita (C	CuFeS ₂)	Tetragonal	3.5	4.3	No reportado	1*10-3

Tabla 1.1. Propiedades físicas de los sulfuros más comunes en concentrados y residuosminerales (Abramov y Avdohin, 1997; Shuey, 1975; Klein y Hurlbut, 1997)

1.2.2 Propiedades químicas

Los sulfuros minerales son compuestos esencialmente covalentes. Una característica de muchos de ellos es la presencia de enlaces metálicos (Me-Me) o los enlaces S-S. El estado de los enlaces es tan variado como su manifestación en compuestos de varios tipos. De tal manera que los enlaces en los compuestos de los
metales de transición, el enlace metálico puede ser interpretado como electrones d deslocalizados, mientras que en los compuestos de metales de los grupos I y II, el enlace metálico es considerado como la fracción de electrones libres en los orbitales del cristal (Abramov y Avdohin, 1997).

Los primeros estudios sobre los enlaces químicos en los sulfuros fueron realizados utilizando modelos puramente iónicos, sin embargo estos modelos sólo permiten tener una idea general de la composición cristalina de los sólidos sin dar información de sus propiedades y su estructura electrónica. Debido al predominio del componente covalente en los enlaces químicos de los sulfuros, para el cálculo de la energía estructural de estos compuestos se requieren métodos que consideren el traslape de los orbitales atómicos.

En la actualidad, los modelos utilizados para describir a los enlaces químicos en los sulfuros están basados en la teoría de orbitales moleculares (MO) del campo cristalino, cuya descripción completa se encuentra ampliamente reportada en la literatura (Figgis, 1966). La mayoría de los investigadores sugieren que la descripción más completa y estricta del enlace químico (estructura electrónica) en los sulfuros puede obtenerse basándose en la teoría del campo cristalino. Los aspectos específicos de la estructura electrónica del azufre pueden explicar las diferencias básicas de los sulfuros con respecto a otros compuestos, tal como los óxidos.

El incremento de la naturaleza covalente de los enlaces en los sulfuros se debe a una mayor combinación de orbitales 3s, 3p, y 3d del azufre con los orbitales del metal. Es importante hacer notar que los orbitales del azufre tienen energías de ionización más bajas. La naturaleza covalente de los enlaces produce interacciones donador-aceptor, en las cuales el azufre actúa como donador bajo las condiciones de no llenado, en forma similar a los orbitales metálicos localizados. Cuando los átomos metálicos requieren, para su estabilización, una mayor o menor cantidad de electrones de los que el azufre puede suministrar, los metales intercambian entre sí sus electrones. Además, el enlace covalente S-S puede llevar a la formación de radicales complejos $[S_2]^{2^+}$ y a los bisulfuros metálicos correspondientes. Con el método de enlace-valencia (VB) se puede predecir la existencia de hasta 20 tipos de sulfuros, cuya carga formal varía desde S^{2+} a S^{3-} debido a distintos esquemas de hibridación de enlaces.

Las estructuras electrónicas de los átomos de azufre de acuerdo a Pauling son (Abramov y Avdohin, 1997):

A	rgón	Tran	isargón			
S ²⁺	X		وعلي م		ecori și	
S+	:S <	`\$-				
S ⁰	:š	:\$	-\$			
S-	:S-	:ë€	:\$ `	炭		
S ²⁻	:S:	ŝ	is.	`ş _≂	茶	
S ³⁻		: <u></u> -	:š-	:5	淤	茶

Esta clasificación de la estructura electrónica de los átomos de azufre, se basa en tres características:

1) La carga formal, representando el número de electrones externos de exceso en comparación con los átomos de azufre con seis electrones externos.

2) Los tipos de orbitales entre los cuales estos electrones están distribuidos en la hibridación. Existen dos tipos de orbitales que se distinguen como argón y transargón. Los orbitales hibridos de azufre argón son formados solamente por los orbitales 3s y 3p. Los orbitales de azufre transargón contieneń orbitales 3d, además de los orbitales 3s y 3p.

3) Los tipos de hibridación correspondientes a las coordinaciones observadas del azufre.

Así, la naturaleza de los enlaces en los sulfuros puede ser juzgada basándose en el tipo de la estructura atómica que presenta el azufre, la cual puede ser representada por la combinación de varias estructuras de azufre (Abramov y Abdohin, 1997). Aunque esta teoría parecería muy rudimentaria, su aplicación hace muy ilustrativa la descripción de los enlaces que se presentan en los sulfuros, tal como lo muestran los ejemplos de combinación de estructuras de azufre que se describen a continuación¹.

La estructura de la esfalerita (ZnS) contiene un azufre tetravalente >S< ²⁺, los átomos de azufre y de cinc están en coordinación tetrahédrica, sin embargo se ha calculado que la esfalerita contiene 12% S²⁺ (tetracovalente) 50% S⁺, 31% S°, 6% S⁻ y 0.2% S²⁻. La estructura de la galena (PbS) es de átomos de argón tricovalentes (:S \leq + y :Pb \leq -) con tres enlaces, resonando entre seis posiciones. El estado del azufre es el resultado de una combinación de 5 estados que son: S²⁺ (12%), S⁺ (50%), S° (32%), S⁻ (6%) y S²⁻ (0.2%). La pirita tiene estructuras híbridas con cargas formales de 0, +1 o +2 con posibles enlaces de resonancia en los átomos metálicos.

Los sulfuros de los metales alcalino y alcalino térreos son los más fácil de disolver en agua y se hidrolizan para formar hidrosulfuros tales como MeHS o Me(HS)₂. Los sulfuros del tercer grupo de la tabla periódica y los lantanidos son menos solubles pero se hidrolizan a un grado significante en comparación de los sulfuros de los metales de transición en agua.

El grado de estabilidad de los sulfuros puede ser considerado a partir de sus productos de solubilidad. Prácticamente todo los sulfuros se oxidan espontáneamente a varias velocidades in soluciones ácidas y alcalinas. Dependiendo del pH y del potencial de oxido-reducción de la solución en que se encuentren, los sulfuros minerales pueden presentar la formación de hidróxido y carbonatos metálicos, así como compuestos de azufre que cuya estabilidad depende de las características termodinamicas de cada sistema. En la Tabla 1.2 se presentan los compuestos formados a partir de los sulfuros metálicos utilizados en este trabajo de investigación, así como sus productos de solubilidad.

¹ Tomado de Abramov y Abdohin, 1997.

Sulfuros	Compuesto estables	Condiciones	Producto de solubilidad, K	
Pirita (FeS ₂)				
Pirrotita (Fe _{1-x} S)				
(ghaonis) na cein	FeS		3.7*10-19	
	FeCO ₃	pH ~ 8.6	2.1*10-11	
	Fe(OH) ₂	E alto, $pH \ge 2$	1.65*10-15	
	Fe(OH) ₃	E alto, $pH \ge 2$	3.8*10-38	
	FeOOH	E alto, $pH \ge 2$	0.1	
	S°	pH \leq 8, E \leq 0.2V	haldessight	
Galena (PbS)			3.6*10-29	
	PbSO ₄	pH 1.8-6.7	1.6*10-8	
	PbCO ₃	pH 6.7-9.05	3.3*10-14	
	S°	pH< 6, E < 0.1V		
Esfalerita (ZnS)			7.4*10-27	
	ZnCO ₃	pH ≤ 5.17	6*10-11	
	Zn(OH)	pH ≥ 5	1.3*10-17	
	S°	pH ≥ 9	a billightes as of	

Tabla 1.2.- Compuestos formados a partir de los sulfuros metálicos y sus productos desolubilidad (Stum y Morgan, 1996; Abramov y Abdohin, 1997).

Para el estudio de los enlaces químicos en los sulfuros y sus propiedades químicas, se puede encontrar una gran variedad de modelos con distinta complejidad. Actualmente no existe un modelo simple que describa todas las propiedades adecuadamente. La dirección más prometedora en esta área es el cálculo teórico de la estabilidad de varios compuestos a determinadas condiciones y verificar los resultados por alguna técnica ya sea espectroscópica o electroquímica. La descripción de las características de enlace para los sulfuros empleados en este trabajo, de acuerdo a lo reportado por Shuey (1975), se describen a continuación.

1.2.2.1 Arsenopirita

En una aproximación iónica la fórmula de la arsenopirita pudiera ser escrita como $Fe^{3+}(SAs)^{3-}$. Los tres orbitales 3p del azufre y los tres orbitales 4p del arsénico forman seis orbitales moleculares asimétricos. El polianión $(SAs)^{3-}$ tiene 10 electrones p, los cuales llenan los cinco orbitales más bajos y dejan sin ocupar el nivel de antienlace σ^*_p . El hierro trivalente tiene la configuración $(3d)^5$, y en el estado de alto spin los cinco electrones tienen spin paralelo.

Existe una gran cantidad de covalencia entre los cationes y aniones de la arsenopirita. Las distancias interatómicas son menores que la suma de los radios iónicos, los cuales son 2.47 para el Fe³⁺ - S²⁻ y 2.86 para Fe³⁺ - As³⁻. La distancia Fe-S en la arsenopirita es comparable a la de pirita, que ciertamente es covalente. Finalmente, las distancias interatómicas indican que los polianiones están enlazados en forma covalente.

1.2.2.2 Pirita

En un modelo iónico la pirita tiene la fórmula Fe²⁺ (S₂)²⁻. La molécula iónica (S₂)⁴⁻ tendría completamente ocupados los orbitales π_{2p} y vacío un orbital antienlace σ^*_{2p} . El ión Fe²⁺ tiene la configuración (3*d*)⁶. En el estado de alto spin hay 4 spins sin aparear y por lo tanto un momento magnético neto, pero en la pirita el momento molecular permanente efectivo es cero. Evidentemente entonces el Fe²⁺ está en el estado de bajo spin, el cual para la coordinación octahédrica no tiene electrones sin aparear. El trío de orbitales 3*d* está completamente lleno mientras que el par está vacío. Si la interacción Fe-S es lo bastante fuerte para provocar una configuración de bajo spin para el hierro, ésta probablemente involucra también algunos electrones compartidos. Esto es también implícito por la distancia internuclear de 2.26 Å, la cual es mucho menor que la suma de los radios iónicos (2.60 Å). Capítulo 1

1.2.2.3 Pirrotita

La pirrotita es considerada usualmente iónica con composición:

$$Fe_{1-3x}^{2+}Fe_{2x}^{3+} \diamond_{x}S^{2-}$$

donde ◊ significa una vacancia de hierro. La distancia S-S de ~3.4 Å es significativamente menor que el diámetro iónico de 3.68 Å, asi que debe de haber algunos electrones compartiéndose entre los átomos de azufre estrechamente empacados. La mayoría de las distancias de Fe-S son también menores que la suma de los radios (2.6 Å). Sin embargo, ninguna es tan corta como aquella de pirita (2.25 Å).

1.2.2.4 Esfalerita

En un modelo puramente iónico, la esfalerita (ZnS) consistiría de Zn²⁺ con una capa 3d llena y S²⁻ con una capa 3p llena. La distancia S-S es más grande que el diámetro iónico 3.68 Å, lo cual directamente descarta la covalencia S-S. Sin embargo la distancia Zn-S es notablemente menor que la suma los de radios (2.58 Å). La covalencia podría ocurrir por una mezcla de enlaces de orbitales hibridos tetrahedricos $4sp^3$ del Zn en los $3sp^3$ ocupados de S. Esto reduce la carga efectiva de los átomos. Si el enlace fuera homopolar, con igual contribución de Zn y S, entonces la carga efectiva de Zn se reduciría de +2 a -2.

1.2.2.5 Galena

La estructura de la galena (tipo NaCl) tradicionalmente es asociada con el enlace iónico. En el modelo puramente iónico, S²⁻ tiene una sub-capa 3*p* completamente ocupada, mientras que Pb²⁺ tiene una capa 6*s* ocupada y una capa 6*p* vacía. La suma de los radios iónicos (3.04 Å), es un poco más grande que la distancia internuclear de Pb-S (2.97 Å). Esto indica el compartimiento de algunos electrones. Una covalencia parcial puede ocurrir a través de la mezcla de orbitales 6*p* del plomo y con orbitales 3*p* del azufre. Este tipo de enlace es apropiado para la coordinación octahédrica dual.

1.2.3 Propiedades electrónicas

La mayoría de los sulfuros minerales son semiconductores y poseen conductancia entre 10⁻¹⁰ y 10³ Ohm⁻¹. cm⁻¹. La diferencia básica entre un semiconductor y un metal es la dependencia de la conductividad con la temperatura. A la temperatura de cero absoluto los semiconductores se convierten en aislantes, mientras que los metales en superconductores. Una teoría comúnmente utilizada para la descripción del carácter semiconductor de los cristales es la teoría de banda, la cual es descrita en numerosos trabajos sobre la física del estado sólido (Shuey; 1975, Morrison, 1980; Smart y Moore, 1995).

El caso más simple en esta teoría de banda es el modelo de banda bidimensional. En este modelo se considera que los átomos se encuentran empacados muy cerca uno de otro de tal forma que los niveles energéticos de cada átomo se ven afectados por los átomos vecinos, lo cual da lugar al traslape de orbitales atómicos formancio orbitales moleculares. Estos orbitales moleculares tienen energías tan parecidas que se describen en forma más adecuada como una banda. Este conjunto de niveles de energia tan similar se conoce como banda de valencia. La parte superior de los niveles energéticos corresponde a orbitales moleculares deslocalizados, vacios que se forman por el traslape de los orbitales 3p. Este conjunto de niveles vacios y cercanos energéticamente se llama banda de conducción. Para el caso de la estructura electrónica tridimensional, las bandas descritas se convierten en superficies de energía en donde los electrones se desplazan libremente. La transición de los electrones hacia la banda de conducción involucra un consumo de energia para cruzar el espacio entre la s bandas. Este espacio, o intervalo de energia, es llamado zona o banda de energias prohibida. Según el espesor del espacio prohibido, los cristales se dividen en metálicos, semiconductores y dieléctricos. Los cristales metálicos prácticamente no tienen espacio prohibido, debido a un trasla pe de las bandas de valencia y conductividad; los semiconductores tienen un espacio prohibido reducido, mientras que los dieléctricos (aislantes) tiene un amplio espacio prohibido, es decir los electrones no pueden saltar a los niveles vacantes, baujo condiciones normales. El salto de un electrón de la banda de valencia hacia h de conducción produce un hueco (carencia de electrones). El nivel energético en dan de

Capitulo 1

la probabilidad de encontrar electrones y huecos es 0.5 se conoce como nivel de Fermi. Es un término estadístico relacionado con el potencial químico del electrón en esa fase. A energías inferiores al nivel de Fermi todos los niveles de energía están ocupados por electrones y por encima de éste, todos los niveles de energía están vacantes. Cuando la magnitud de la banda de energías prohibidas en un material puro es lo suficientemente baja para promover el salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, a través de la excitación térmica, para producir un hueco en la banda de valencia, se dice que se trata de un semiconductor intrínseco. Un material puede adquirir electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia al recibir impurezas en su red cristalina, éste material dopado es llamado semiconductor extrínseco. Para remover un electrón de un semiconductor (oxidarlo) es necesario usar una energía igual o mayor a la energía de Fermi. Por lo que la energía de Fermi también se relaciona con la función trabajo del semiconductor, de manera análoga que en los metales (Yakhontova, 1985).

Por otra parte, las propiedades de semiconductividad están intimamente relacionadas con la composición química, principalmente con la presencia de impurezas isomórficas, las cuales causan imperfecciones en la estequeometría química (Shuey, 1975). Una impureza isomórfica, aún cuando sea de naturaleza muy similar al componente sustituido, está caracterizada por su propia estructura electrónica, por lo que causa cambios considerables en la estructura del mineral original. Así, si la impureza en un mineral consiste de una especie con un número mayor de electrones de valencia que la especie que sustituye, la impureza será un donador de electrones. Como resultado de este remplazo, tendremos niveles de energía introducidos por la especie donadora, cercanos la banda de conducción. La ionización y concentración de las impurezas donadoras mueve el nivel de Fermi a posiciones cercanas a al banda de conducción y aumenta la concentración de electrones en la misma. Por lo anterior, la mayoría de la conductividad eléctrica en este caso será atribuida a los electrones de la banda de conducción, teniendo los huecos sólo una pequeña contribución en la conductividad. Un material con impureza que se comporte como donador es llamado semiconductor tipo n. En forma contraria, si la impureza provoca una carencia electrónica, es decir es un elemento receptor, un nuevo nivel de energía será formado sobre la banda de valencia. En este caso los electrones pasan de la banda de valencia a los sitios receptores, dejando huecos en la banda de valencia. Así, la mayor parte de la conductividad será atribuida a la formación de estos huecos, y el material es llamado semiconductor tipo p (Yakhontova, 1985). En los semiconductores tipo p, el nivel de Fermi esta colocado cerca de la banda de valencia, por lo cual el trabajo necesario para liberar un electrón de la estructura cristalina es mayor. Así, los semiconductores tipo p (hueco) presentan mayor dificultad en su oxidación.

Además de los niveles de energía dentro del volumen del cristal, existen niveles electrónicos superficiales en el semiconductor. Estos niveles energéticos corresponden a estados cuánticos en los cuales un electrón localizado en la superficie no puede moverse hacia el interior del semiconductor, sin un intercambio energético con el espacio que lo rodea. Estos estados superficiales surgen cuando la periodicidad de los campos eléctricos del volumen del cristal se desestabilizan o cuando átomos extraños son adsorbidos. La contaminación de la superficie del semiconductor desarrolla un espacio cargado cercano a la superficie, lo cual provoca una curvatura en las bandas del semiconductor en relación con la posición de éstas en el seno del mismo. Por consecuencia se provoca un cambio en la posición del nivel de Fermi en la superficie del cristal, con referencia a la posición relativa en el seno del mismo. Bajo estas condiciones las propiedades de la superficie del semiconductor son independientes de las del resto del semiconductor, particularmente en lo que se refiere a la concentración de electrones y huecos móviles. Lo anterior debe ser considerado en los estudios de oxidación de sulfuros y en los procesos en los que el estado superficial y las características eléctricas del mineral sean importantes, con el fin de obtener resultados más confiables.

Una descripción breve de las características electrónicas de los sulfuros utilizados en este trabajo, así como el efecto de las impurezas isomórficas (noestequeométricas) en su carácter semiconductor se describen a continuación.

1.2.3.1 Arsenopirita

La arsenopirita es un semiconductor de banda estrecha (0.2 eV), esto es debido aparentemente a la covalencia catión-catión. Lo estrecho de su banda hace que sea de los pocos semiconductores intrínsecos, a composiciones cercanas a la estequeométrica. La deficiencia de arsénico y/o sustitución por cobalto o azufre (donadores) hacen a la arsenopirita un semiconductor tipo n; por otra parte, la arsenopirita rica en arsénico es tipo p (Shuey, 1975).

1.2.3.2 Pirita

La pirita puede presentarse como semiconductor tipo n o tipo p, dependiendo de el tipo de impureza presente en su red cristalina. Su ancho de banda es de 0.9 eV. Los electrones de conducción son casi dos órdenes de magnitud más móviles que los huecos, y la pirita tipo n tiene una menor resistividad que la pirita tipo p (Shuey, 1975). La pirita es un semiconductor extrínseco. Las impurezas más comunes que actúan como donadores al sustituir hierro son el cobalto, el níquel y el cobre, mientras que el arsénico es el receptor más común cuando sustituye al azufre.

1.2.3.3 Pirrotita

El generalizar acerca de las características de la pirrotita es imposible, ya que de acuerdo a su fórmula $Fe_{1-x}S$, donde x va de 0 hasta 0.125, ésta puede presentarse en tres distintas fases: triolita, pirrotita hexagonal y pirrotita monoclínica. La triolita (FeS) no presenta desviación estequeométrica, mientras que la pirrotita monoclínica (Fe₇S₈) debe su desviación de la estequeometría, tanto a vacancias en los sitios de hierro, como al exceso de átomos de azufre. La fase hexagonal es poco conocida. La pirrotita es un mineral magnético, que aún cuando no existe información definitiva acerca de la estructura de banda para ella, se especula que debe de ser considerada como metálica (metales con baja movilidad), con un nivel de Fermi cercano a la mitad de la banda 3*d* del hierro (Shuey, 1975). Normalmente se supone que los portadores de carga en la pirrotita son huecos (Fe^{3+}), asociados con vacancias o deficiencias de hierro, relativo a FeS. La pirrotita hexagonal y monoclinica serían metales tipo p.

1.2.3.4 Esfalerita

La esfalerita es el más pobre conductor eléctrico entre los sulfuros comunes. Los valores de conductividad reportados han sido analizados a partir de esfalerita con un 12.4% de hierro sustituyendo al cinc. La conductividad es en este caso inducida por brincos de huecos entre los átomos de hierro (Shuey, 1975). La esfalerita presenta una banda prohibida cercana a 4eV.

1.2.3.5 Galena

La galena es un buen conductor, aunque su resistividad es bastante grande debido a su sistema cúbico. La galena puede presentar características de semiconductor tipo p y n, incluso en un mismo cristal. Muchos estudios han sido realizados para determinar la estructura de banda electrónica de la galena, sin embargo esto es complicado debido a la fuerte interacción entre el momento del spin y el movimiento de orbital para el plomo (Shuey, 1975). La banda de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción es ~ 0.37 eV. El sulfuro de plomo puro presenta semiconductividad n o p, dependiendo si el azufre se encuentra en deficiencia o en exceso con respecto a la fórmula estequeométrica.

1.2.4 Propiedades electroquímicas

Cuando un sulfuro entra en contacto con una solución electrolítica, surge una diferencia de potencial entre ellos, al cumplirse la condición de equilibro entre los potenciales electroquímicos de las fases. El igualar los potenciales electroquímicos trae consigo una distribución asimétrica de cargas y la formación de una doble capa eléctrica en la interfase mineral-solución. La formación de esta doble capa se debe principalmente a la adsorción orientada de moléculas polares o partículas cargadas sobre la superficie del mineral, y a la disolución de algunas especies. Obviamente, cuando los sulfuros se encuentran en soluciones o pulpas en las cuales reaccionan, la formación de la doble capa eléctrica es el resultado de varios procesos simultáneos. Por ejemplo la adsorción de átomos de oxígeno molecular en la superficie de los sulfuros, lo cual causa la oxidación del azufre en el mineral y la transición no equivalente de los cationes metálicos y aniones de azufre en la solución.

Capitulo 1

Debido a las propiedades semiconductoras de los sulfuros, la interfase mineralelectrolito puede ser visualizada en su forma más simple como un capacitor en donde uno de platos es la carga en el semiconductor y el otro es la carga en el electrolito. En la realidad, la diferencia de potencial se presenta en tres áreas; la parte compacta de la doble capa iónica (capa de Helmholtz); la parte difusa de la doble capa en el electrolito (capa de Gouy) y el área del espacio cargado en el semiconductor (Figura 1.1). Es decir, una representación más fidedigna debería de considerar 3 dobles capas o tres capacitores.

El espacio cargado del capacitor en el semiconductor, así como la capa difusa del electrolito, está formado bajo la influencia de fuerzas eléctricas y de difusión respectivamente, lo que lleva a la distribución no homogénea de la concentración de portadores libres (electrones y huecos) en el espacio del semiconductor, y de aniones y cationes en el electrolito. La distribución del potencial en estas tres zonas puede ser estimada por la resolución de la ecuación de Poisson, la cual se reporta en otros trabajos (Abramov y Avdohin, 1997; Morrison, 1980).





De acuerdo a las consideraciones hechas en la resolución de la ecuación de Poisson, para el caso de soluciones con fuerza iónica alta, la mayor parte del potencial de gálvani se obtiene en el semiconductor, mientras para soluciones de fuerza iónica baja se presenta en la capa difusa y en la capa de Helmholtz.

La presencia de capas superficiales generadas por deterioro y deformación de la red cristalina, así como también la adsorción de iones y moléculas de la solución tienen una importante influencia en la distribución del potencial.

"

Capítulo 2

Estudio de los factores que afectan la biooxidación de arsenopirita



Estudio de los factores que afectan la biooxidación de arsenopirita

Capítulo 2

Estudio de los factores que afectan la biooxidación de arsenopirita

2.1 Oxidación biológica de arsenopirita

2.1.1 Introducción

La extracción de oro a partir de menas de baja ley o de sulfuros (pirita y arsenopirita) con oro refractario (llamado "oro invisible") requiere de procesos económicos que no castiguen su viabilidad económica. En la actualidad, tres métodos de oxidación de sulfuros son utilizados a escala industrial para liberar el oro invisible asociado a sulfuros metálicos: la calcinación de concentrados de sulfuros, la oxidación química en autoclaves y la oxidación bacteriana. Las dos primeras son las empleadas en mayor número a escala industrial. Sin embargo, la calcinación de sulfuros metálicos trae consigo la emisión de dióxido de azufre gaseoso a la atmósfera. Además, si el mineral contiene arsénico existe la formación de trióxido de arsénico (As2O3), el cual sin un adecuado control en el proceso es también una emisión tóxica hacia la atmósfera. El control de este tipo de emisiones representa un incremento en el costo del proceso. Por otra parte, el método de calcinación puede ser ineficiente debido al posible reencapsulamiento de la plata y del oro por silicatos u óxidos formados durante la calcinación. También, la oxidación química en autoclaves exige grandes costos de instalación y de mantenimiento, de ahi que sea recomendable para el procesamiento de menas y concentrados refractarios de alta ley, en plantas de alta capacidad de procesamiento de toneladas por día.

Capitulo 2

La oxidación biológica (biooxidación) de sulfuros ha mostrado tener un enorme potencial para el tratamiento de concentrados sulfurosos de oro refractario a escala industrial (Dew *et al.*, 1997). Sin embargo, a pesar de que algunos procesos de biooxidación cuentan con hasta 3 décadas de desarrollo, en la actualidad esta tecnología es sólo aplicable para concentrados con alto contenido de oro. Actualmente algunas instalaciones industriales permanecen en operación, sin embargo enfrentan grandes problemas de ingeniería (Brierley, 1997). Sin lugar a dudas, uno de los principales problemas de ingeniería de los procesos de biooxidación de sulfuros auríferos a nivel industria es el tiempo de retención del substrato mineral dentro de los reactores de biooxidación, el cual muchas veces es largo, debido a que las cinéticas de oxidación bacteriana de sulfuros son lentas. Este hecho afecta considerablemente la viabilidad económica de emplear la biooxidación para el tratamiento de menas auríferas refractarias (Brierley, 1997).

2.1.2 Bacterias empleadas en la lixiviación de sulfuros

La disolución (por oxidación) de minerales sulfurosos, ya sea para la liberación de metales encapsulados o para la disolución de especies que constituyen al mineral, puede llevarse a cabo empleando microorganismos y/o sus productos metabólicos. La oxidación biológica de sulfuros es realizada como parte de la actividad metabólica de bacterias tales como aquellas pertenecientes al género *Thiobacillus*, de las cuales se consideran importantes, por su amplia distribución geográfica, las especies *Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans y Leptoespirrillum ferrooxidans.* El *Thiobacillus ferrooxidans* destaca de entre estas bacterias debido a su potencial de aplicación en la recuperación de metales a partir de la disolución de minerales sulfurosos.

2.1.2.1 Thiobacillus ferrooxidans

El Thiobacillus ferrooxidans es una bacteria quimiolitotrófica, es decir, obtiene su energía a partir de reacciones de oxido-reducción de substratos inorgánicos (especies reducidas de hierro y azufre) y utiliza el CO_2 como fuente de carbono. Son microorganismos aerobios (el oxígeno en su cadena respiratoria es el receptor final de electrones) y tienen forma de bastoncillos (bacilos) con diámetro entre 0.3 y 0.5 μ m y ~1.5 μ m de longitud. Son bacterias mesófilas (temperatura óptima de crecimiento de 30°C) y acidófilas (pH óptimo entre 1.8 y 2.6). Su principal hábitat son los residuos o estériles mineros que contienen sulfuros minerales, efluentes y suelos ácidos. En laboratorio, pueden crecer bajo condiciones favorables de temperatura y pH, en medios de cultivo que contengan los nutrientes necesarios (NH₄⁺, K⁺, Mg⁺...) y una fuente de hierro y azufre reducido (Barrett *et al.*, 1993).

2.1.3 Mecanismos de oxidación bacteriana de sulfuros minerales

En el conocimiento actual se sabe que el *Th. ferrooxidans* oxida a los sulfuros minerales en sulfatos solubles a través de la combinación de un mecanismo directo y un indirecto. En el caso de la oxidación directa, la oxidación del sulfuro mineral es realizada por el sistema enzimático de la bacteria adherida al mineral. Algunos modelos del mecanismo de oxidación directa proponen la formación de biopelículas en la superficie del mineral, las cuales están constituidas principalmente por las bacterias y sus productos metabólicos (lipolisacáridos). En las biopelículas se genera un micro-ambiente que ofrece condiciones favorables para la oxidación del sulfuro (Crundwell 1997 Gehrke, *et al.*, 1998, Blight, *et al.*, 2000). El oxidante principal en estos modelos es el Fe (III), el cual es reciclado entre la bacteria y el mineral, a través de los micro-ambientes. La representación esquemática del modelo de biopelícula para la biooxidación directa se presenta en la figura 2.1a.

Por otra parte, en el mecanismo de oxidación indirecta, los sulfuros son disueltos por la acción de los iones Fe(III), formados a partir de la oxidación biológica del Fe(II) presente en la solución. Por esta razón, este proceso es también llamado oxidación asistida.

Por ejemplo, si consideramos la oxidación biológica de la pirita, la vía más probable de reacción sería la siguiente (Barret *et al.*, 1993):

bacteria

$$4\text{FeS}_2 + 150_2 + 2H_2O \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 8\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$$
 [2.1-1]

Esta reacción ilustra la oxidación biológica directa de la pirita. El ion férrico generado por la oxidación de la pirita, favorece a su vez la solubilización del ion ferroso y la formación de una fase superficial de azufre elemental (mecanismo indirecto):

$$FeS_{2} + 7Fe^{3+} + 8H_{2}O \rightarrow 8Fe^{2+} + 2SO_{4}^{2-} + 16H^{+}$$
 [2.1-2]

$$FeS_{2} + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} + 2S^{0}$$
 [2.1-3]

El ion ferroso y el azufre elemental son a su vez oxidados por vía bacteriana, generando ión férrico y ácido sulfúrico:

bacteria

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O$$
 [2.1-4]

bacteria

$$S^{0} + \frac{3}{2}O_{2} + H_{2}O \rightarrow 2H^{+} + SO_{4}^{2-}$$
 [2.1-5]

Mientras que en el mecanismo de oxidación directa es necesaria la adhesión de la bacteria sobre la superficie del mineral (reacción 2.1-1), en la reacción indirecta, la oxidación del mineral se lleva a cabo principalmente por vía química, favorecida por la actividad de microorganismos en suspensión (reacciones 2.1-2 a 2.1-5).

Investigaciones recientes proponen que la oxidación indirecta de pirita por el Fe(III) se lleva a cabo a través de un mecanismo cíclico donde el azufre se oxida, por acción del Fe(III) y/o el *Th. ferrooxidans*, a sulfato por la via del tiosulfato. Como productos intermedios se presentan el tetrationato, el pentationato y el azufre elemental (Sand *et al.*, 1997; Schippers y Sand, 1999). En la figura 2.1b se presenta el esquema del procedimiento de degradación de la pirita por la vía de tiosulfato:



Figura 2.1.- Mecanismo de oxidación biológica de pirita. a) Modelo de biopelícula para el mecanismo de oxidación directa (Crandwell, 1997), b) Mecanismos de degradación de pirita via tiosulfato a través de oxidación indirecta (Sand *et al.*, 1997).

2.1.4 Oxidación bacteriana de arsenopirita

Estudios realizados por Monroy *et al.* (1995) sobre la oxidación bacteriana de arsenopirita por *Th. ferrooxidans*, demostraron la existencia de tres etapas en la biolixiviación de arsenopirita. En una primera etapa, la adhesión lenta de las bacterias, promueve la disolución de Fe(II), As(III), y S(VI) y la formación de una fase superficial de azufre elemental S₈, según las reacciones siguientes:

```
bacteria
```

 $4\text{FeAsS} + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{HAsO}_{2(ac)} + 4\text{S}^{0}_{(\text{superficial})} \qquad [2.1-6]$

bacteria

 $2S^{\circ}_{(superficial)} + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad [2.1-7]$

Subsecuentemente, la presencia de altas concentraciones de ion ferroso en solución facilita la reproducción de bacterias no adheridas al mineral, siendo esto el inicio de la segunda etapa, donde la actividad del gran número de bacterias en solución promueve la oxidación del Fe(II) a Fe(III) y de As(III) a As(V), de acuerdo a las reacciones que se presentan a continuación:

bacteria

$$4Fe^{2+} + 4H^+ + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$
 [2.1-8]

Los iones férrico oxidan entonces al mineral, así como al As(III) de acuerdo a las siguientes reacciones:

 $FeAsS + 7Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow H_3AsO_{4(ac)} + 8Fe^{2+} + S^{\circ}_{(auperficial)} + 5H^{+}$ [2.1-9]

 $HAsO_{2(ac)} + 2Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow H_3AsO_{4(ac)} + 2Fe^{2+} + 2H^+$ [2.1-10]

En esta etapa, la oxidación de la arsenopirita se ve acelerada debido a la acción simultánea de los mecanismos de oxidación directa (acción de la bacteria adherida) e indirecta (acción del ion férrico producido por la bacteria no adherida).

Finalmente, en la última etapa se observa que la alta concentración de As(V) y Fe(III) en solución, provoca la precipitación de arseniato férrico en la pulpa, y la formación de una capa gruesa de estos mismos sobre la superficie del mineral:

$$H_3AsO_4 + Fe^{3+} \rightarrow FeAsO_4 (superficial) + 3H^+$$
 [2.1-11]

La formación de esta capa de arseniato, junto con la formación de azufre elemental en la superficie del mineral, parece inhibir tanto la oxidación biológica (probablemente por falta de superficie de contacto bacteria-mineral), como la oxidación química (por la disminución de la difusión del oxígeno y del ion férrico), deteniéndose entonces el proceso de oxidación de la arsenopirita.

Los mecanismos de oxidación biológica de pirita y arsenopirita descritos anteriormente, representan la oxidación directa del mineral por las bacterias adheridas, así como la oxidación indirecta por el ion férrico en solución(Barret *et al.*, 1993; Monroy *et al.*, 1995; Sand *et al.*, 1997). Sin embargo un conocimiento detallado de cada una de las etapas de la oxidación directa y de los factores que en ella intervienen no se ha logrado. Estudios encaminados a la determinación de los factores que afectan la adhesión de la bacteria sobre el mineral, podrían proporcionar datos importantes para determinar las condiciones que favorezcan ésta y así reducir el tiempo de retención en los bioreactores; y por consiguiente, lograr la optimización del proceso de biolixiviación.

La adhesión bacteriana depende principalmente de las propiedades bioquímicas de los microorganismos, y de las propiedades fisicoquímicas de la interface bacteria-solución-mineral (Devasia *et al.*, 1993). Las propiedades fisicoquímicas principales que afectan la adhesión bacteriana son las interacciones electrostáticas y de hidrofobicidad (Marshall, 1991). El estado superficial del substrato afecta fuertemente estas propiedades fisicoquímicas y por consiguiente afecta la adhesión. El estudio de caracterización del estado superficial del substrato mineral, así como la evolución del mismo durante el proceso de oxidación biológica, podría aportar información importante en la determinación de los factores que afectan la adhesión de la bacteria sobre el mineral y por consiguiente el proceso de biolixiviación. Por otra parte, el estudio del mecanismo de oxidación del mineral, en las primeras etapas del proceso de oxidación biológica, podría proporcionar información acerca del tipo de productos intermedios formados en la superficie del mineral, con el fin de estudiar el efecto de ellos en la adhesión bacteriana.

2.2 Caracterización del estado superficial de sulfuros

La caracterización del estado superficial de sulfuros es una tarea muy importante en la mayoría de los estudios realizados para la optimización del procesamiento de minerales. El estado superficial de los minerales tiene un efecto importante en los procesos que involucran fenómenos interfaciales, tales como la flotación y la lixiviación química o biológica. Además, la caracterización del estado superficial de los residuos mineros es utilizada como indicador del grado de reactividad del mineral o del avance de su alteración.

En la actualidad existe una gran cantidad de técnicas de caracterización, que van desde las más simples (DRX) hasta las más sofisticadas (XPS, Raman, etc). La aplicación de estas técnicas en la caracterización del estado superficial de sulfuros ha sido reportada en una gran cantidad de trabajos científicos (de Donato *et al.*, 1993, Sasaki *et al.*, 1995; Pratt *et el.*, 1994; Laajalehto *et al.*, 1997, Vaughan *et al.*, 1997; Li *et al.*, 1993). Incluso, algunas de estas técnicas han sido utilizadas *in situ* para la caracterización de los productos de oxidación electroquímica de minerales (Li *et al.*, 1993). No obstante la alta sensibilidad de estas técnicas espectroscópicas, su uso en el estudio de la caracterización superficial de sulfuros presenta limitaciones técnicas, como la posibilidad de la alteración de la superficie mineral durante el proceso de preparación de la muestra. Las técnicas electroquímicas, por su parte, han sido empleadas para realizar estudios de caracterización del estado superficial de sulfuros (Beatie y Poling 1987; Sánchez y Hiskey, 1988). Sin embargo, estos estudios han sido realizados utilizando electrodos masivos, lo cual presenta como desventaja la alteración de las propiedades intrínsecas del mineral por efecto del pulido, además de la baja reproducibildad de la respuesta electroquímica que ofrecen este tipo de electrodos.

En este trabajo se evaluará la capacidad de la voltamperometría cíclica de barrido triangular utilizando electrodos de pasta de carbón como una alternativa en la caracterización del estado superficial de sulfuros. Gracias a la alta sensibilidad de esta técnica, a que el mineral no es alterado durante la preparación de los electrodos de pasta de carbón y a la alta reproducibilidad de los resultados que estos electrodos ofrecen, casi cualquier cambio en el estado superficial puede ser detectado.

2.2.1 Caracterización del estado superficial de arsenopirita en medio ácido

El estado superficial inicial de los sulfuros en el proceso de oxidación biológica es importante debido a que la presencia de especies oxidadas afecta las propiedades fisicoquímicas que rigen la adhesión bacteriana, condición necesaria para el mecanismo de oxidación directa. La presencia de especies oxidadas de azufre y hierro, formadas naturalmente por el oxígeno atmosférico y/o durante la preparación de la muestra, ha sido reportada para la pirita y pirrotita (Pratt et al., 1994; de Donato et al., 1993). Para el caso de la arsenopirita, la formación de especies oxidadas por contacto con agua y aire no ha sido detectada aun utilizado XPS (Richardson y Vaughan, 1989). Estudios a nivel laboratorio reportados por otros autores indican que la adhesión del Th. ferrooxidans sobre la pirita ocurre inmediatamente después de que las bacterias han sido inoculadas (Mustin et al., 1992), mientras que la adhesión bacteriana sobre arsenopirita muestra un retardo hasta de 70 h después de la inoculación (Monroy et al., 1995). Esta diferencia en la adhesión podría estar relacionada con la diferencia en el estado superficial inicial de los sulfuros. Con el fin de caracterizar el estado superficial de la arsenopirita antes y después de la oxidación biológica, se realizó un estudio de voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón. Este estudio se llevó a cabo en condiciones similares a las cuales se realizan las pruebas de oxidación biológica y al mineral se le aplicaron diferentes tratamientos químicos con el fin caracterizar las especies presentes en la superficie del mineral, lo cual se pretende lograr con la comparación del comportamiento voltamperométrico de la arsenopirita con y sin tratamiento.

2.3 Materiales y Métodos

2.3.1 Mineral

La arsenopirita utilizada en este estudio proviene del depósito mineral de origen metasomático de la mina "El Monte", ubicada en Zimapán, Hgo. Los análisis químicos puntuales de la arsenopirita realizados por microsonda electrónica (Microscopio electrónico de barrido ZEISS DSM950, equipado con espectrómetro de longitud de onda Microspec WDX-3PC-V1.12), reportaron la siguiente composición: Fe = 34.57 ± 0.31 %, As = 44.82 ± 0.70 %, S = 20.01 ± 0.47 y Sb = 0.60 ± 0.165 , mientras la composición estequiométrica fué de: Fe = 33.53 ± 0.16 %, As = $32.40 \pm$ 0.67, S = 33.79 ± 0.61 %, Sb = 0.266 ± 0.075 %. La arsenopirita usada para preparar los electrodos de pasta de carbón fué obtenida a partir de cristales puros fragmentados en mortero de ágata y tamizados en seco utilizando tamices Tyler. La granulometría de las partículas utilizadas fué entre 106-150 µm. Después de la molienda el mineral fué conservado en atmósfera inerte con el fin de evitar su oxidación posterior.

2.3.2 Bacterias y medio de cultivo

Las bacterias utilizadas para la oxidación biológica de arsenopirita fueron *Thiobacillus ferrooxidans* de colección (ATTC 33020) adaptadas a arsenopirita. El medio de cultivo utilizado fué el M2, el cual consiste en una solución con la siguiente composición: KH_2PO_4 (0.4 g·L⁻¹), MgSO₄.7H₂O (0.4 g·L⁻¹) y (NH₄)SO₄ (1.0 g·L⁻¹), con un pH de 1.80 ajustado con H₂SO₄. Inicialmente las bacterias son cultivadas en este medio de cultivo utilizando sulfato ferroso (20 gr.L⁻¹) como substrato energético, posteriormente se fué sustituyendo paulatinamente la cantidad de sulfato ferroso y agregando la arsenopirita, con el fin de adaptar las bacterias al substrato sólido y al arsénico.

2.3.3 Acondicionamientos de la superficie mineral

Con objeto de determinar la presencia de especies sólidas superficiales en la arsenopirita, a través de la evaluación del efecto de éstas en el comportamiento electroquímico del mineral, el estado superficial de la arsenopirita fué modificado con tratamientos o acondicionamientos específicos, que se describen a continuación:

- Eliminación de azufre elemental superficial en arsenopirita, se realizó por disolución del azufre superficial en presencia de metanol, de acuerdo al siguiente procedimiento: 10 g de arsenopirita fueron agitados dentro de un matraz Erlenmeyer de 250 mL conteniendo 100 mL de metanol, agitación orbital a 250 r.p.m. durante 48 hrs. a temperatura de 30 °C. Estudios previos realizados por Mustin et al. (1993), comprobaron que el metanol permite disolver selectivamente el azufre elemental de la superficie de sulfuros metálicos, método que fué después utilizado por Monroy et al. (1995) para calcular la concentración de azufre elemental presente en la superficie de la arsenopirita antes y durante el ataque microbiano.
- Eliminación de especies sólidas de hierro superficiales en arsenopirita, se realizó por disolución de especies de hierro en presencia de una solución de ácido clorhídrico 5N, con el siguiente procedimiento: 10 g de arsenopirita fueron mezclados con 150 mL de la solución de ácida, la mezcla se agitó durante 48 hrs. (agitación orbital a 250 r.p.m.) a 30 °C. Cabe aquí mencionar que la solución de HCl 5N no tiene algún efecto sobre este mineral sulfuroso (Monroy, 1993).
- Eliminación de ambas especies, azufre elemental y hierro, se realizó sometiendo el mineral a un doble acondicionamiento. Primeramente, se realizó el lavado con metanol para eliminar el azufre elemental y posteriormente el acondicionamiento con ácido clorhídrico 5N para eliminar las especies sólidas de hierro. Ambos

tratamientos se realizaron de la misma manera como fué descrito anteriormente. La oxidación biológica asistida también se realizó con agitación orbital a 250 r.p.m., a una temperatura de 30°C.

2.3.4 Preparación de muestras oxidadas de arsenopirita

Se prepararon muestras oxidadas de arsenopirita bajo distintas condiciones, con el fin de caracterizar los productos superficiales de la oxidación química y biológica.

- La oxidación química de arsenopirita, realizada con el fin de promover la formación de especies oxidadas en la superficie del mineral, se llevó a cabo utilizando el ion férrico como agente oxidante. La solución férrica se obtuvo por medio de la oxidación con H₂O₂ de una solución de sulfato ferroso preparada con 2 g de FeSO₄.7H₂O en 100 mL de agua desionizada (desionizador E-pure de Barnstead, calidad 18.0 Mohm cm). Los iones ferrosos fueron oxidados a iones férricos, en presencia de H₂O₂. Este fué agregado a cantidades crecientes hasta alcanzar la cantidad mínima requerida para oxidar el ion ferroso, sin que permaneciera remanente en solución. La oxidación química de 10 g de arsenopirita se realizó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, conteniendo la solución férrica oxidante, agitación orbital a 250 r.p.m. a 30 °C durante 7 días.
- La oxidación biológica directa de arsenopirita por Th. ferrooxidans, se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 250 mL conteniendo 150 mL de medio de cultivo M2 (sin sulfato ferroso), se agregaron 3 g de arsenopirita y se inocularon 1.5 mL del concentrado (1*10⁹ cel·mL⁻¹) de bacterias adaptadas al mineral. La oxidación biológica se realizó durante 45 días con agitación orbital a 250 r.p.m. a una temperatura de 30 °C.
- Oxidación biológica asistida de arsenopirita, se realizó en un reactor de doble compartimento como el que se muestra en la Figura 2.2. Uno de los compartimentos contenía el medio de cultivo M2 (200 mL) y arsenopirita (20 g), mientras que el segundo contenía el medio de cultivo M2 (200 mL), FeSO₄ (2g/L) y bacterias. Los compartimentos son separados por un filtro membrana de 0.22

µm de diámetro de poro, que impide el paso de las bacterias y solo permiten el paso de iones entre ambos compartimentos. El ion ferroso en el compartimento sin mineral es oxidado a ion férrico, el cual pasa al segundo compartimento y actúa como agente oxidante sobre el mineral.



Volumen total del reactor 1 L

Figura 2.2 Diseño del reactor de doble compartimento utilizado en la oxidación biológica. asistida de arsenopirita

2.3.4 Sistema de experimentación electroquímica

Las pruebas de voltamperometría cíclica fueron realizadas en una celda en vidrio pyrex, diseñada para trabajar en condiciones ambientales y atmósfera inerte (libre de oxigéno). La respuesta voltamperométrica fué obtenida en un potenciostato PAFC modelo 273, acoplado a una computadora que controla los parámetros del sistema (figura 2.3). El electrolito soporte consistió en una solución de composición similar al medio de cultivo M2 (sin sulfato ferroso) con un pH de 1.80 ajustado con H₂S()₄. El pH de esta solución corresponde al pH óptimo de crecimiento de las bacteria; *Th. ferrooxidans*. La solución fué desoxigenada antes de realizar cada prueba burbujeando gas nitrógeno durante 30 minutos. Además, la atmósfera inerte se mantuvo sobre la superficie de la solución durante la experimentación. Las trazas de oxígeno que pudiera contener el nitrógeno, fueron removidas por el paso del gas a través de una solución de ácido pirogaloico y agua desionizada.

El sistema de 3 electrodos estaba constituido por el electrodo de trabajo, el cual fué un electrodo de pasta de carbón-arsenopirita (CPE-FeAsS al 50%); el contraelectrodo formado por una barra de grafito (Alfa Æsar 99.999 % de pureza) y el electrodo de referencia fué el electrodo de Calomel saturado (SCE). Todos los potenciales reportados en esta sección están referidos al electrodo de Calomel.



Figura 2.3.- Representación esquemática del sistema experimental utilizado en el estudio electroquímico.

2.3.5 Elaboración de los electrodos de pasta de carbón-arsenopirita

La utilización de los electrodos de pasta de carbón (CPE) para estudios electroquímicos de minerales ha sido reportada previamente por varios autores (Lázaro *et al.*, 1995; Ahlberg y Ásbjörnsson, 1994; Ahlberg y Ásbjörnsson, 1993; Gerlach y Küzeci, 1983). Los electrodos elaborados con partículas finas de mineral mezcladas con grafito y un material aglomerante no conductor, presentan importantes ventajas en el estudio del comportamiento electroquímico de minerales, en comparación a los electrodos masivos de minerales soportados por resinas epóxicas. Entre dichas ventajas, sobresale el que no se producen fracturas y aglomerados superficiales debido a un pulido deficiente, lo cual provoca baja reproducibilidad en los resultados obtenidos con electrodos masivos. Además, los electrodos de pasta de carbono (CPE) con aglomerante no conductor, sólo son electroactivos en la interfase electrodo-solución, por lo que el mismo electrodo puede ser usado varias veces, sólo con renovar su superficie a través de la eliminación de la pasta utilizada. La reproducibilidad y confiabilidad de los CPE-mineral fué demostrada por Lázaro *et al.* (1995).

Los electrodos CPE-FeAsS utilizados en este estudio fueron preparados al 50 % en peso, esto es: 0.5 g de arsenopirita, molida a un tamaño entre 106 y 150 µm se mezclaron con 0.5 g de grafito en polvo (Alfa Æsar) hasta lograr una distribución homogénea del mineral en el grafito. A esta mezcla se le adicionó 0.6 mL de aceie de silicón (Aldrich) como aglomerante. La pasta se colocó en un tubo de plástico cion una longitud de 70 mm y con 4 mm de diámetro interno, este tubo cuenta con un émbolo, que sirve para empujar y eliminar la pasta ya utilizada (aproximadamente: 5 mm); la pasta nueva se nivela con ayuda de un papel abrasivo de SiC No. 600, de esta manera, la superficie puede ser renovada en cada experimento con tan scólo oprimir sobre el émbolo. El contacto eléctrico se logra con un alambre de plati no soldado a un alambre de cobre con soldadura de plata (Figura 2.4)



Figura 2.4.- Construcción de un electrodo de pasta de carbono-arsenopirita con aglomerante no conductor

2.4 Caracterización de las especies sólidas presentes en la superficie de arsenopirita

2.4.1 Estudio de arsenopirita sin acondicionamiento

Antes de iniciar el estudio voltamperométrico de la arsenopirita, se llevó a cabo el estudio del límite de electroactividad del electrodo de pasta de carbón sin arsenopirita en solución electrolítica de composición similar al medio de cultivo M2 (ver sección 2.3.2). Este estudio consiste en determinar el intervalo de potencial en el cual la solución electrolítica no presenta procesos electroquímicos, que pudieran interferir en la interpretación de los voltamperogramas obtenidos para la arsenopirita. Así, se encontró que los límites de electroactividad para esta solución son de -0.5 a +0.65 V/SCE (Figura 2.5). Este límite de electroactividad fué utilizado en todos los experimentos realizados en esta solución. Además, se realizó un análisis de la variación del potencial de corriente a circuito abierto en función del tiempo de inmersión del electrodo en el electrolito hasta que el potencial alcanza un valor estable. Esto con el fin de establecer el potencial de corriente nula (OCP) del electrodo de CPE con arsenopirita a partir del cual se iniciaría el barrido de

potencial. Iniciar el barrido a partir del OCP asegura la reproducibilidad de los resultados obtenidos (Hojo y Peters 1981; Albergh *et al.*, 1990). Para el sistema arsenopirita en M2, el OCP presentó un valor de ~0.27V, el cual se alcanzó después de 15 min, este tiempo se consideró como el tiempo de inmersión necesario para cada experimento. Para el caso del CPE sin arsenopirita, el OCP presentó un valor de ~0.16V el cual era alcanzado antes de un minuto de inmersión en el la solución electrolítica.



Figura 2.5.- Voltamperograma típico de CPE (sin especie electroactiva) en la solución M2!. Velocidad de barrido v=20 mV.s⁻¹

En la figura 2.6 se muestra el comportamiento típico de la arsenopirita sin acondicionamiento, obtenido cuando se inicia el barrido en dirección positiva (a]) y dirección negativa (b) a partir del OCP (0.27 V) con una velocidad de barrido () de 20 mV.s⁻¹. Como se puede observar en esta figura, el comportamento voltamperométrico de la arsenopirita, depende de la dirección a la cual se inicia el barrido (Figura 2.6). Cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa, una corriente de reducción (C1) se presenta entre -0.2 a -0.5V (figura 2.6 b), este proceso muestra una ganancia de corriente importante durante el barri do inverso en -0.35V. Esta ganancia de corriente puede ser atribuida a un incremento o reactivación del área electroactiva del mineral, que es provocado por el rompimiento de capas pasivantes superficiales durante el barrido directo. Cuando el

Capitulo 2

barrido inverso alcanza potenciales de ~ 0.4V se observó una corriente anódica (A1). Cuando el barrido es iniciado en dirección positiva, el proceso de oxidación (A) es menor que A1. Este resultado sugiere que el pico A1, incluye la asociación dos procesos: la oxidación de los productos reducidos en C1 y la oxidación electroquímica de la arsenopirita. Durante el barrido inverso, se observó una pequeña onda apenas perceptible a 0.15V. Esta onda se atribuye a la reducción de los productos oxidados durante el barrido directo (figura 2.6 a).





De la misma manera que en el voltamperograma obtenido iniciando en dirección negativa, se observó un proceso de reducción (C) de -0.2 a -0.5V. A diferencia del proceso C1, el proceso C es menos definido, y con un incremento de corriente

durante el barrido inverso menor y a un potencial de -0.3V. Los procesos C1 y C parecen por tanto, no corresponder al mismo proceso. Estos resultados sugieren que en la superficie del mineral existen especies susceptibles de reducir.

2.4.2 Estudio de la arsenopirita sin especies sólidas superficiales de azufre

La figura 2.7 presenta los voltamperogramas típicos obtenidos para la arsenopirita después del acondicionamiento con metanol. Este acondicionamiento fué realizado con el fin de eliminar el azufre elemental que pudiera estar presente en la arsenopirita. Así se pudo observar que cuando el barrido de potencial inicia en dirección positiva, la arsenopirita sin especies sólidas superficiales de azufre presenta una mejor definición para el proceso de oxidación (A), así como para el proceso de reducción (C), en comparación al mineral sin acondicionamiento (figura 2.7a).

Con el fin de obtener un parámetro cuantitativo de comparación que ayude a remarcar y explicar las diferencias entre el comportamiento electroquímico de la arsenopirita antes y después de los acondicionamientos, se determinó la carga asociada a cada uno de los principales procesos electroquímicos. Esta fué calculada a partir de la integración del área bajo la curva de los procesos obtenidos en los voltamperogramas, de acuerdo a la siguiente expresión.

$\mathbf{Q} = \int \mathbf{I} d\mathbf{t}$ [2.4-1]

Debido a que los procesos de oxidación y reducción obtenidos en el estudio voltamperométrico no presentan picos claramente definidos, y además involucran procesos de reactivación, la carga asociada (Q) a cada proceso se calculó a partir del área bajo la curva de los procesos de oxidación (A) y reducción (C) completos, es decir la curva obtenida en el barrido de ida y el de vuelta de cada proceso (Tabla 2.1).



Figura 2.7.- Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio de cultivo M2. v=20 mV.s⁻¹.
 (----) FeAsS sin acondicionamiento, (—) FeAsS acondicionada con metanol. El barrido de potencial fué iniciado en dirección: a) positiva, b) negativa

De los resultados de la tabla 2.1 se puede observar que existe un aumento en la carga asociada a los procesos de oxidación y reducción de la arsenopirita después de su lavado con metanol, de la misma manera que lo muestra los voltamperogramas de la figura 2.7. Esta diferencia indica que cuando el azufre superficial es removido, la superficie de FeAsS disponible para los procesos electroquímicos es mayor. De esta manera, es posible proponer que el azufre superficial presente en el mineral sin acondicionamiento retarda el proceso
electroquímico de oxidación de arsenopirita. La presencia de azufre elemental en la superficie de arsenopirita, ha sido reportada previamente (Monroy *et al.*, 1995), sin embargo, la cantidad encontrada fué menor al límite de detección de la espectroscopía de IR y de la difracción de rayos X (1×10^{-7} mol.g⁻¹) y su detección fué hecha por análisis de HPLC a soluciones de lixiviación con metanol. En el presente estudio, la voltamperometría excede la capacidad de las técnicas de IR y DRX para la detección indirecta de azufre elemental en la superficie de la arsenopirita.

Tratamiento	Barrido Positivo		Barrido Negativo	
	Pico A	Pico C	Pico A1	Pico C1
Sin acondicionamiento	41	101	101	167
Acond. Con metanol	87	111	136	152
Acond. Con HCl	42	53	71	155
Acond. Con metanol- HCl	79	70	78	118
Oxidación química ácida	104	113	111	131

 Tabla 2.1.- Cargas (mC) asociadas a los procesos de oxidación y reducción de la arsenopirita, bajo diferentes condiciones superficiales

2.4.3 Estudio de la arsenopirita sin especies sólidas superficiales de hierro

Cuando las especies sólidas oxidadas de hierro son removidas de la superficie de la arsenopirita por el acondicionamiento con HCl, se observa que la carga asociada al proceso de reducción (C1) es menor que el correspondiente a la arsenopirita sin acondicionamiento (Tabla 2.1), mientras que el proceso de oxidación es prácticamente el mismo en ambos casos (Figura 2.8). Esto indica que el proceso de reducción observado en el estudio voltamperométrico de arsenopirita corresponde a la reducción de las especies oxidadas de hierro así como a la reducción del mineral. En la figura 2.8 se observa un desplazamiento en el proceso de oxidación A1, lo cual puede ser debido a que la reoxidación de las especies sólidas de hierro se lleva a a cabo a potenciales menores a los cuales inicia la oxidación del mineral.

Por otra parte, durante el barrido iniciado en dirección positiva, la variación observada en las cargas asociadas al proceso de oxidación (A) es mínima, lo cual indica que la presencia de las especies sólidas de hierro no afecta el proceso de oxidación del mineral (Tabla 2.1). Por el contrario, la disminución de la carga asociada al proceso de reducción (C), después de eliminar las especies sólidas de hierro, es casi de un 50%, lo que corrobora que en este proceso existe una fuerte influencia de dichas especies sólidas. Ya que las especies sólidas de hierro en la superficie de arsenopirita no son susceptibles a oxidarse y sí a reducirse, se considera que dichas especies corresponden a especies sólidas de hierro férrico.



Figura 2.8 -- Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio de cultivo M2. v=20 mV.s⁻¹. (----) FeAsS sin acondicionamiento, (—) FeAsS acondicionada con HCl. El barrido de potencial fué iniciado en dirección negativa

2.4.4 Estudio de la arsenopirita sin especies sólidas superficiales

Con objeto de realizar una comparación global del efecto de las especies sólidas superficiales de hierro y azufre elemental sobre el comportamiento voltamperométrico de la arsenopirita, se realizó un doble acondicionamiento al mineral (metanol-HCl), con el cual se eliminaron ambas especies. En la tabla 2.1, se observa que existe una diferencia entre la arsenopirita con doble acondicionamiento y la arsenopirita sin acondicionamiento, tanto para el proceso de oxidación como para el de reducción. Sin embargo, la comparación de la carga asociada al proceso de reducción C1, entre la arsenopirita libre de azufre superficial y la arsenopirita a la que se remueven tanto el azufre como las especies férricas, facilita la comprensión de la influencia de las especies férricas sobre el proceso de reducción C1. En estos casos, la disminución de la carga en C1 por ausencia de las especies férricas es más importante, ya que no existe azufre elemental que dificulte el proceso de reducción (Figura 2.9, Tabla 2.1). De la misma manera que cuando sólo las especies sólidas de hierro son removidas la carga asociada a la oxidación electroquímica de arsenopirita sin tratamiento (proceso A) prácticamente no se modifica, cuando se remueven las dos especies sólidas oxidadas la carga asociada es muy similar a la que se observa cuando solo se remueve el azufre superficial.

Estos resultados muestran que es posible caracterizar el estado inicial de la superficie de la arsenopirita, utilizando la técnica de voltamperometría de barrido triangular empleando electrodos de pasta de carbón. Los resultados permiten establecer que en la superficie de arsenopirita están presentes inicialmente especies sólidas oxidadas de hierro y azure elemental, que afectan su comportamiento electroquímico, a pesar de que éstas especies sólidas se presenten en cantidades aún por debajo del límite de detección de algunas técnicas espectroscópicas, corno son la espectroscopía de IR, y la difracción de rayos X. Sólo técnicas espectroscópicas como XPS podrían ser capaces de detectar este tipo de especies sólidas a tales concentraciones. La capacidad de la voltamperometría se debe sin duda, al efecto de la presencia de especies sólidas oxidadas en la superficie del mineral tienen sobre las propiedades electroquímicas de la interfase mineral-solución. Así, los cambio en el comportamiento voltamperométrico están relacionados con cambios en el estado superficial del mineral.

Una vez que se evaluó la capacidar de la técnica de veltamperometria cíclica como herramienta de caracterización superficial, se realizó un estudio para evaluar los cambios que sufre el estado superficial de la arsenopirita después de la oxicación

química y biológica. El estudio de caracterización antes y después de la oxidación es importante, ya que podría proporcionar información importante sobre los factores que intervienen en el mecanismo de oxidación directa de arsenopirita por *Th. ferrooxidans.*



Figura 2.9.- Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio de cultivo M2. v=20 mV.s⁻¹.
 (----) FeAsS acondicionada con metanol, (---) FeAsS con doble acondicionamiento. El barrido de potencial fué iniciado en dirección: a) positiva, b) negativa

2.5 Evolución del estado superficial de arsenopirita después de la oxidación química y biológica

2.5.1 Caracterización superficial de la arsenopirita después de la oxidación química

Cuando la arsenopirita es oxidada químicamente por la acción del ion férrico en ambiente ácido, el proceso de oxidación obtenido iniciando el barrido en dirección positiva, presenta una carga involucrada mucho mayor a la obtenida para la arsenopirita bajo cualquiera de los acondicionamientos descritos anteriormente (Tabla 2.1). Además, una ganancia en la corriente de oxidación se observa durante el barrido inverso en la región de 0.4-0.55V (Figura 2.10). Este comportamiento sorprendente puede ser explicado de la siguiente manera: la oxidación química con iones férricos forma una importante capa de azufre elemental en la superficie de arsenopirita, de acuerdo a la reacción:

$$FeAsS + 7Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 8Fe^{2+} + S^\circ + 5H^+$$
 [2.5-1]

El azufre formado químicamente en la superficie del mineral actúa como una capa protectora, que al imponer el potencial se rompe y trae consigo una ganancia en la corriente obtenida por la oxidación de la arsenopirita que se encuentra bajo esta capa (Figura 2.10). La formación del azufre elemental en la superficie de la arsenopirita oxidada químicamente, fué demostrada por análisis de espectroscopía IR (Figura 2.11b) y por difracción de rayos-X (Figura 2.12a). Además del azufre elemental, el estudio de espectroscopía IR detectó la formación de un arseniato férrico hidratado, como lo indica la señal de vibración para agua de cristalización obtenida en el espectro (Figura 2.11). Este compuesto, al parecer de estructura amorfa, no puede ser detectado con precisión por difracción de rayos-X, sin embargo el ruido y los picos extremadamente anchos obtenidos por esta técnica, pueden ser indicadores de su presencia.



Figura 2.10.- Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio de cultivo M2. El mineral en electrodo fué oxidado quimicamente en forma previa por Fe(III). El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva a 20 mV.s⁻¹.

2.5.2 Caracterización de la superficie de la arsenopirita después de la oxidación biológica

La respuesta voltamperométrica obtenida para la arsenopirita oxidada biológicamente sugiere que el estado final de esta muestra es similar al obtenido para la arsenopirita oxidada químicamente (Figura 2.13). Esto es, la presencia del azufre elemental superficial en la arsenopirita biooxidada provoca que se presente el comportamiento característico de reactivación o ganancia de corriente en el pico A. Además de azufre elemental, se forman especies férricas superficiales, las cuales fueron puestas en evidencia por el pico de reducción observado durante el barrido inverso entre 0.1 y 0.35V, que es característico de la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ como se demostrará más adelante. Debido a que la ganancia de corriente durante le barrido inverso del proceso de oxidación es mayor para esta muestra, se puede decir que una mayor cantidad de especies sólidas superficiales se forma durante la oxidación biológica de arsenopirita. La presencia del azufre elemental y de arseniatos férricos en la arsenopirita biooxidada fué demostrada plenamente en los análisis por espectroscopía IR y difracción de rayos-X (figuras 2.11c y 2.12b). Este resultado muestra la utilidad de la voltamperometría de barrido triangular en la caracterización del estado superficial de la arsenopirita.



Longitud de onda (cm⁻¹)

Figura 2.11.- Espectro de infrarrojo obtenido para la arsenopirita (a) arsenopirita sin acondicionamiento; (b) arsenopirita oxidada químicamente; (c) arsenopirita oxidada biológicamente.



Figura 2.12.- Difractogramas de rayos-X obtenidos para la arsenopirita: (a) arsenopirita oxidada químicamente; (b) arsenopirita oxidada biológicamente



Figura 2.13.- Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio M2. v=20 mV.s⁻¹. El mineral en electrodo fué oxidado biológicamente en forma previa. El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva

Con estos resultados se puede establecer que la areenopirita oxidada biológicamente presenta un estado superficial similar al de arsenopirita oxidada químicamente. Lo anterior parece confirmer que si bien el inicio de la oxidación biológica está marcado por una fuerte influencia del mecanismo directo, es la oxidación química por Fe³⁺ la que parece tener mayor influencia en la oxidación subsecuente de la arsenopirita en presencia de *Th. ferrooxidans*. Con el fin de comprobar esta hipótesis se realizó un estudio de la caracterización de la arsenopirita oxidada por Fe³⁺, producidos por la oxidación de Fe²⁺ por *Th. ferrooxidans*, lo que es conocido como oxidación asistida o indirecta.

2.5.3 Caracterización de la arsenopirita oxidada por vía indirecta con *Th. ferrooxidans*

El voltamperograma obtenido para la arsenopirita oxidada por el ion férrico generado a partir de la oxidación biológica de ion ferroso se presenta en la figura 2.14. En esta figura podemos observar que el comportamiento voltamperométrico

Capitulo 2

obtenido para esta muestra es muy similar a aquél obtenido para la arsenopirita oxidada químicamente y biológicamente, sin embargo, la corriente obtenida es menor y en el pico de reducción se obtiene un proceso de cruce entre el barrido directo y el barrido inverso, lo cual puede ser debido a una concentración más alta de especies oxidadas superficiales. Esta diferencia posiblemente se deba que el hierro es generado a partir de distintas fuentes y tal vez a diferente concentración.



Figura 2.14 Voltamperograma típico de CPE-FeAsS, en el medio M2. El mineral en electrodo fué sometido a oxidación asistida en un reactor de doble compartimento. El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva a 20 mV.s⁻¹.

El objetivo principal de esta parte del trabajo es caracterizar el estado superficial de la arsenopirita, antes y después de ser sometida a la oxidación biológica, con el fin de obtener información que facilite el entendimiento del proceso de oxidación biológica con *Th. ferrooxidans*. En un estudio anterior se evaluó el efecto de especies sólidas superficiales generadas durante la preparación de las muestras, en la oxidación biológica de pirita por *Th. ferrooxidans*, observándose que dichas especies sólidas superficiales (FeSO₄ y S₈) favorecían la adhesión de las bacterias al substrato mineral y por consiguiente la oxidación biológica por el mecanismo directo (Toniazzo, 1998). Sin embargo, para el caso de la arsenopirita, aún cuando en el presente estudio se ha demostrado la presencia de especies superficiales de naturaleza similar, parece existir un factor que contrarresta el efecto de dichas especies sólidas que favorecen la adhesión, ya que como ha sido demostrado por Monroy (1995), la cinética de adhesión de *Th. ferrooxidans* sobre la arsenopirita presenta un retardo de hasta 72 h, mientras que para el caso de la pirita la adhesión se realiza casi inmediatamente bajo condiciones similares (Mustin *et al.*, 1992).

Con el fin de obtener mayor información del mecanismo de oxidación biológica de la arsenopirita en sus primeras etapas, se realizó un estudio electroquímico de arsenopirita en medio M2. De esta manera se busca obtener mayor información de los productos y subproductos de la oxidación de arsenopirita y su efecto en la adhesión bacteriana.

2.6 Estudio del mecanismo de oxidación de arsenopirita

Estudios del proceso de oxidación biológica de arsenopirita han demostrado que este proceso es principalmente el resultado de un proceso de oxidación electroquímica del mineral (Monroy *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 1996). Un conocimiento profundo de las reacciones involucradas durante el mecanismo de oxidación biológica de arsenopirita puede ser alcanzado a través de estudios electroquímicos de la arsenopirita a condiciones similares a las del proceso de biolixiviación.

El empleo de técnicas electroquímicas en el estudio de mecanismos y cinéticas de disolución de sulfuros ha sido reportado por varios autores (Hamilton y Woods, 1988; Ahlberg *et al.*, 1990; Abramov y Avdhohin, 1997). En la mayoría de estos estudios se emplea como electrodo una superficie pulida del mineral en estudio, lo cual muchas veces provoca una alteración en el comportamiento electroquímico real de los sulfuros, debido a cambios en las propiedades intrínsecas del cristal de mineral. Es importante decir que con el fin de caracterizar los productos de oxidación, las técnicas electroquímicas son combinadas con técnicas de caracterización superficial (espectroscópicas y de microscopía electrónica de barrido), algunas veces incluso aplicadas *in situ*, las cuales no están frecuentemente disponibles en todos los casos y condiciones de trabajo. En esta parte se presentará una metodología basada en el empleo de la voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón, como técnica de estudio de los mecanismos de oxidación de sulfuros minerales. El mineral, las técnicas y equipos utilizados en esta sección, son los mismos descritos en la sección 2.3.

2.6.1 Estudio voltamperométrico de arsenopirita en medio ácido

Debido a que la arsenopirita empleada en todo el proyecto de tesis es la misma, la evolución de potencial a circuito abierto (OCP) presenta la misma tendencia bajo condiciones similares, estabilizándose al alcanzar un valor de ~0.27V después de casi 15 min de entrar en contacto con la solución ácida de composición similar al medio de cultivo M2 (Figura 2.15). Las variaciones en el OCP, se atribuyen principalmente al acomodo de las cargas en la doble capa formada en la interfase mineral-solución; sin embargo, una variación de la magnitud observada para la arsenopirita podría estar asociada a cambios importantes en la interfase mineral-solución, provocados por reacciones superficiales debido a la inestabilidad de la arsenopirita en la solución ácida M2.



Figura 2.15 Variación del potencial de circuito abierto (OCP) para el electrodo CPE-FeAsS en medio de cultivo M2.

La respuesta voltamperométrica típica obtenida para el electrodo CPE-Arsenopirita en el medio ácido ha sido presentada anteriormente (Figura 2.4). En este voltamperograma se observó que durante el barrido iniciado en dirección positiva, se presenta un solo proceso de oxidación (A) el cual inicia en ~0.5V. Durante el barriclo inverso, se observó un pico de reducción apenas perceptible en ~0.15V; finalmente, un segundo pico de reducción (C) es observado en el intervalo de -0.2 a-0.5V. Este pico presenta una ganancia en la corriente obtenida durante el barrido inverso, lo que puede ser provocado por una reactivación o incremento del área electroactiva del mineral.

El procedimiento común en el estudio de mecanismos de reacción se basa en la comparación de los potenciales de pico obtenidos en los voltamperogramas com aquellos calculados a partir de datos termodinámicos. Asimismo, se asocian los procesos de oxidación con los de reducción para obtener información de la naturaleza de las especies formadas; finalmente, se calcula la carga transfericla durante cada proceso con el fin de establecer el número de electrones transferidos y determinar el estado de oxidación para cada especie. Sin embargo, para el caso de la respuesta voltamperométrica aquí obtenida, este tipo de interpretación no puede ser realizada, debido a que sólo se obtiene una señal de oxidación ancha, en la cual posiblemente se encuentran asociadas varias etapas que están implicadas en el proceso de oxidación.

2.6.2 Determinación de las etapas involucradas en la oxidación electroquímica de arsenopirita en medio ácido

Con el propósito de establecer el número de etapas involucradas en el proceso de oxidación electroquímica de arsenopirita, se llevó a cabo un estuclio voltamperométrico cambiando el potencial en el cual se invierte la dirección ciel barrido ($E_{\lambda+}$). De esta manera, los cambios en la tendencia del proceso de oxidación y en el proceso de reducción en función del cambio de $E_{+\lambda}$, pueden ser asociacos: a diferentes procesos electroquímicos. Bajo este criterio, en este estudio se obser va que cuando $E_{+\lambda}$ es menor que 0.55V, el proceso de oxidación presenta una ganancia

en la corriente obtenida durante el barrido inverso (Figura 2.16a). Para $E_{+\lambda}$ mayores que 0.5V, ya no se presenta la ganancia de corriente durante el barrido inverso y el proceso de reducción a ~0.15V comienza a aparecer (Figura 2.16b). Los resultados anteriores indican la existencia de por lo menos dos procesos asociados al pico de oxidación A.



Figura 2.16.- Influencia del potencial anódico de inversión (E+λ) en el proceso de oxidación de la arsenopirita en presencia del medio de cultivo M2. Los E+λ considerados son :
a) E_{λ+} = 0.5V [---] y E_{λ+} = 0.55 V [----], b) E_{λ+} = 0.6V [---] y E_{λ+} = 0.65 V [----]

Para obtener más información sobre los procesos involucrados en el proceso de oxidación, se decidió utilizar la técnica de cronoamperometría. Esta técnica permite tener un mejor control de las condiciones energéticas en la interfase y proporciona información sobre la dependencia del proceso electroquímico con el tiempo.

Los cronoamperogramas típicos para CPE-FeAsS en medio ácido fueron obtenidos aplicando pulsos de potencial entre 300 y 650 mV (Figura 2.17). A partir de estos cronoamperogramas, se construyeron las curvas Is vs. E a diferentes tiempos de muestreo (Figura 2.18). La corriente fué muestreada a diferentes tiempos (Is) para cada cronoamperograma, y se graficó en función del potencial impuesto al electrodo.

Es importante notar que las curvas Is *vs.* E presentan un mismo comportamiento en el intervalo de 300 a 525 mV, es decir, son independientes del tiempo de muestreo de corriente. Esto significa que los procesos electroquímicos que se presentan en este intervalo de potencial, dependen únicamente de la transferencia de carga en la interfase, es decir, están limitados por la velocidad de reacción y no por el transporte de las especies electroactivas. Por otra parte, para potenciales mayores de 550 mV, las curvas Is *vs.* E tienen diferente comportamiento para cada tiempo de muestreo de corriente, lo cual indica que el proceso de oxidación depende de un proceso difusional o de superficie dependiente a su vez del tiempo. Esto demuestra claramente que el proceso de oxidación esta efectivamente constituido por dos etapas, tal y como se predijo en el estudio voltamperométrico variando el potencial de inversión.



Figura 2.17 Cronoamperogramas típicos obtenidos para CPE-FeAsS en medio de cultivo M2. El potencial impuesto se indica en la figura.

Capitulo 2



Figura 2.18 Curvas I vs. E obtenidas a partir de los cronoamperogramas correspondientes. La corriente (I) fué muestreada a diferentes tiempos de las curvas cronoamperométricas de la figura 2.17. Los tiempos de muestro se indican en la figura.

Con los resultados hasta aquí obtenidos se ha establecido que la arsenopirita presenta una inestabilidad en medio ácido y que el proceso de oxidación electroquímica de este mineral involucra dos etapas. Con el fin de identificar las especies que intervienen en estas etapas, se analizaron los mecanismos propuestos en la literatura para la oxidación de arsenopirita y los datos termodinámicos reportados para el sistema Fe-As-S.

En los primeros estudios sobre la oxidación de arsenopirita en medios alcalinos, realizados por voltamperometría cíclica, se sugiere un mecanismo de reacción que involucra una sola reacción (Beattie y Poling, 1987; Sánchez y Hiskey, 1988):

$$FeAsS + 11H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + HAsO_4^2 + SO_4^2 + 18H^+ + 14e^-$$
 [2.6-1]

Posteriormente Wang, *et* al. (1992) observaron que la arsenopirita a pH 11 sufre una oxidación electroquímica reversible, formando $Fe(OH)_{3(s)}$ y rejalgar (As₂S₂) a bajos valores de potencial, mientras que a potenciales altos los principales productos de la oxidación son iones arseniato y azufre elemental e, los cuales son en su mayoría adsorbidos por el Fe(OH)₃ superficial.

Pocos estudios han sido reportados sobre el comportamiento electroquímico de la arsenopirita en medio ácido. Zhang *et al.* (1996) reportaron que bajo tales condiciones, la oxidación de arsenopirita parece producir S⁰, Fe²⁺ y H₃AsO₃ a bajos valores de potencial, y Fe³⁺, H₃AsO₄ y SO₄²⁻ a potenciales altos. Sin embargo, en este trabajo el barrido de potencial en los experimentos voltamperométricos no fué iniciado desde el potencial de corriente nula, y no se da ninguna indicación sobre la influencia de la interfase mineral-solución.

HASO,2

Los diagramas de estabilidad de la arsenopirita y el sistema Fe-As-S, así como los datos termodinámicos utilizados para su construcción fueron reportados por Vreudge (1983) (Figura 2.19). De acuerdo a este diagrama, a las condiciones de este estudio (pH<2 y Eh ~ 0.0 V/SHE), se predice una inestabilidad del mineral. Así, la especie termodinámicamente estable de sulfuro de arsénico podría ser el oropimente (As₂S₃) o el rejalgar (As₂S₂), mientras que el estado de oxidación del hierro disuelto seria Fe²⁺. En función del incremento de las condiciones oxidantes, las especies de oropimente y rejalgar formarían H₃AsO₃ y posteriormente H₃AsO₄; mientras que el Fe²⁺ se oxidaría a Fe³⁺. La especie soluble de azufre podría ser una combinación de HSO₄- y SO₄²⁻, ya que a pH cercano a 2 se encuentra la frontera entre las zonas de dominio de estas especies.

La inestabilidad de la arsenopirita fué observada experimentalmente por la alta variación del OCP en función del tiempo de inmersión del electrodo CPE-FeAsS en el medio ácido M2. Esto sugiere la posibilidad de formación de una especie estable (oropimente y/o rejalgar) en la superficie de la arsenopirita, y iones Fe²⁺ que pasarían a la solución. Sin embargo, la naturaleza de la especie estable quedaría aún por ser establecida. Debido a que los potenciales termodinámicos reportados en el diagrama Eh-pH no involucran el efecto cinético de la especiación en el sistema Fe-As-S, se dificulta establecer cuál de las especies estables se forma en la superficie de arsenopirita, o bien si coexisten ambas, y cual sería su mecanismo de oxidación subsecuente. Por esta razón, fué necesario estudiar el comportamiento electroquímico del oropimente y el rejalgar.



Figura 2.19.- Diagrama Eh-pH, para el sistema Fe-As-S reportado por Vreudge (1983).
En color café, se muestra la zona de estabilidad de FeAsS, As₂S₃ y As₂S₂.
En sombreado se presenta la región de estabilidad del FeAsO₄.
Actividad para las especies solubles = 1.0 * 10⁻³ M, T=25 °C.

2.6.2.1 Comprensión del mecanismo de oxidación de arsenopirita a través del estudio electroquímico de oropimente y rejalgar

a) Estudio electroquímico de oropimente (As_2S_3)

El voltamperograma obtenido para el electrodo CPE-As₂S₃ en medio ácido se presenta en la figura 2.20. El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva a una velocidad de barrido de 20 mV.s⁻¹. Un pico anódico (A2) se presentó en la región de 0.15 a 0.4V, mientras que en el barrido inverso, se observaron dos picos de reducción: un pico (C2) apenas visible entre -0.05 y -0.1V, y un pico (C3) en la región de -0.35 a -0.4V.





Con el fin de establecer el origen de los picos de reducción C2 y C3, se obtuvo (el voltamperograma para el CPE-As₂S₃ iniciando el barrido en dirección negativa (Figura 2.21). En este voltamperograma no se presenta el pico C2, por lo que sie considera que este pico corresponde a la reducción de los productos oxidados en A/2. Por otra parte, que el pico C3, observado en la zona de -0.35 a - 0.4V, está seguramente asociado a la reducción electroquímica del mineral. Durante el baridlo

inverso, se presenta un pico de oxidación A3 similar al pico A2 de la figura 2.20 pero más agudo, en la región de 0.15 a 0.4V.



Figura 2.21.- Voltamperograma típico de CPE-As₂S₃ en medio de cultivo M2. El barrido de potencial fué iniciado en dirección negativa, υ=20 mV.s⁻¹.

Con el propósito de obtener mayor información acerca de los procesos de oxidación y reducción de As₂S₃, se realizó un estudio voltamperométrico variando el potencial de inversión positivo ($E_{\lambda+}$). En este estudio se encontró que para valores de $E_{\lambda+}$ menores que 0.25V, el pico de reducción C2 no aparece (Figura 2.22). Esto sugiere la posibilidad de la existencia de dos procesos acoplados en el pico A2.

Basándose en el diagrama Eh-pH de la figura 2.19, y con los datos obtenidos acerca de los potenciales para los procesos de oxidación y reducción, es posible proponer que el oropimente se oxida inicialmente a ácido arsenioso (H_3AsO_3) en A2, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$As_2S_3 + 18H_2O \rightarrow 2H_3AsO_{3(ac)} + 3HSO_4^{-} + 27H^{+} + 24e^{-}$$
 [2.6-2]

El H_3AsO_3 es oxidado subsecuentemente a ácido arsénico (H_3AsO_4), lo cual se presenta a potenciales mayores de 0.25V, este proceso se presenta en el mismo pico A2:

$$H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_{4(ac)} + 2H^+ + 2e^-$$
 [2.6-3]



Figura 2.22.- Voltamperograma típico de CPE-As₂S₃ en medio de cultivo M2. El voltamperograma fué obtenido variando el potencial de inversión anódico ($E_{\lambda+}$). $E_{\lambda+} = [-] 0.25V y [-] 0.3V$

Para comprobar dicha hipótesis se realizó un estudio voltamperométrico de H_3AsO_3 y H_3AsO_4 en el medio ácido M2. La figura 2.23 muestra el voltamperograma obtenido en dirección positiva para el electrodo CPE en presencia de As(III) en solución. En este voltamperograma se observó un pico de oxidación (Ai) a un potencial muy similar al obtenido en A2, el cual corresponde a la oxidación de H_3AsO_3 a H_3AsO_4 .

El estudio voltamperométrico variando el potencial de inversión, permitió establecer que el proceso de reducción C2 corresponde a la reducción del segundo proceso

Capitulo 2

involucrado en el pico A2, el cual se presenta para E_{λ^+} mayores que 0.25V. Este pico C2 correspondería a la reducción de H₃AsO₄, tal como lo indica el estudio de As(III) (pico Ci). Un voltamperograma obtenido en dirección negativa para CPE sin especie electroactiva en una solución de H₃AsO₄, confirmó esta hipótesis al observarse el pico de reducción C2 en la misma zona de potencial (información no presentada).

El pico C3, que se presenta en la región de -0.35 a -0.4V para los voltamperogramas del CPE-As₂S₃, podría estar asociado a la reducción del mineral, la cual correspondería a la formación de arsénico elemental en dos etapas, de acuerdo a:

 $As_2S_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow As_2S_2 + H_2S_{(g)}$ [2.6-4]

$$As_2S_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2As^\circ + 2H_2S_{(g)}$$
 [2.6-5]



Figura 2.23.- Voltamperograma típico de CPE (sin mineral) en medio de cultivo M2, conteniendo 1.0*10⁻³ M de As(III).

b) Estudio electroquímico de rejalgar (As₂S₂)

El comportamiento electroquímico del rejalgar (As_2S_2) en el medio ácido M2 se ha estudiado en condiciones similares a las utilizadas para el oropimente. La figura 2.24 muestra el voltamperograma típico para CPE- As_2S_2 cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva. En este voltamperograma se puede observar la presencia de un pico amplio A2', el cual es comparable al obtenido en el estudio voltamperométrico de CPE en la solución de 10⁻³ M de As(III) (Ai).

De la misma manera que para el oropimente, el diagrama Eh-pH muestra que en estos potenciales el rejalgar puede oxidarse hasta H_3AsO_4 , pasando por una oxidación intermedia a H_3AsO_3 :

$$As_2S_2 + 14H_2O \rightarrow 2H_3AsO_{3(ac)} + 2SO_4^2 + 22H^+ + 18e^-$$
 [2.6-6]

$$H_3AsO_3_{(ac)} + H_2O \rightarrow H_3AsO_4_{(ac)} + 2H^+ + 2e^-$$
 [2.6-7]





Además, en el barrido inverso se observa un pico C2', el cual debe corresponder a la reducción de H_3AsO_4 , mientras que un pico de reducción C3', similar al C3 obtenido para el oropimente, se obtiene a potenciales ligeramente más negativos que -0.35V. La similitud entre los resultados obtenidos seguramente se debe a la cercanía del potencial de oxidación de ambas especies (Vreudge, 1983).

Cuando el potencial fué iniciado en dirección negativa (Figura 2.25), el pico de oxidación (A3') fué menor y más delgado que el obtenido para el oropimente. Además, no se observó el pico de reducción similar al pico C3'. Por lo tanto, el pico C3' no puede ser considerado como un proceso asociado a la reducción del rejalgar.

Comparando los voltamperogramas de las figuras 2.21 y 2.25, se observa una diferencia en el comportamiento catódico, la cual puede estar fuertemente relacionada con una diferencia en los procesos electroquímicos involucrados durante la reducción de estos minerales. Para el oropimente, la reducción se lleva a cabo en dos etapas (reacciones 2.6-4 y 2.6-5), mientras que la reducción del rejalgar solamente involucra una etapa, expresada por la reacción 2.6-5



Figura 2.25.- Voltamperograma típico de CPE-As₂S₂ en medio de cultivo M2. El barrido de potencial fué iniciado en dirección negativa. v=20 mV.s⁻¹.

c) Estudio electroquímico de oropimente y rejalgar en presencia de Fe(II) Como se mencionó anteriormente, de acuerdo al diagrama Eh-pH para el sistema Fe-As-S (Figura 2.19), la arsenopirita en medio ácido (pH<2) sufre una oxidación natural para formar una especie estable de oropimente o rejalgar y Fe(II). Para comprobar esta hipótesis y establecer la naturaleza de la especie estable, se

realizaron estudios voltamperométricos de CPE-As₂S₂ y CPE-As₂S₃ en el mismo medio M2 con Fe(II) a una concentración 10⁻³ M, con el fin de simular las condiciones interfaciales del electrodo CPE-FeAsS.

Los voltamperogramas obtenidos para estas condiciones se presentan en la figura 2.26. En esta figura es posible apreciar que para el caso del oropimente (Figura 2.26a), el Fe(II) no presenta una influencia importante en su comportamiento electroquímico, salvo un pequeño incremento en el proceso de reducción C2 que se ha atribuido previamente a la reducción de H₃AsO₄. Por otra parte, para el rejalgar (Figura 2.26b), se observó un desplazamiento positivo en el OCP, hasta un valor similar al obtenido para la arsenopirita (0.27V), así como la desaparición del pico inicial de oxidación para As₂S₂. Además, se observó una corriente de oxidación importante que inicia a partir de 0.4V, la cual se atribuye a la oxidación de Fe(II) a Fe(III). Mientras que en el barrido inverso, un pico de reducción (C4) se observó aproximadamente entre 0.1V y 0.35V, el cual correspondería a la reducción del Fe(III) formado durante el barrido directo. Estos resultados muestran que la especie estable que se forma en la superficie de la arsenopirita corresponde a una especie similar al rejalgar, mientras que el Fe(II) permanece en vecindad de la interfase:

Es importante señalar que en el estudio de las especies de As_2S_2 y As_2S_3 en presencia del ion ferroso un comportamiento extraño se presentó en una región entre 0 y 0.2 V (Figura 2.26). Este comportamiento pudiera estar relacionado con la obtención de una fotocorriente a partir de la re-oxidación de alguna especie superficial formada en estos sistemas. Sin embargo, la comprobación de este hecho no fué realizada en este trabajo. Capitulo 2



Figura 2.26.- Voltamperograma típico de (a) CPE-As₂S₃ y (b) CPE-As₂S₂ en medio de cultivo M2, conteniendo 10^{-3} M de Fe(II). El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva. v = 20 mV.s⁻¹

2.6.3 Mecanismo de oxidación de arsenopirita

Basándose en la información hasta aquí obtenida sobre la oxidación electroquímica de rejalgar y del comportamiento electroquímico del sistema rejalgar - Fe(II) (Figuras 2.24 y 2.26), es posible proponer que la oxidación electroquímica de la arsenopirita inicia con la formación de rejalgar y Fe(II) en la interfase mineral-solución. Posteriormente, la oxidación de rejalgar catalíticamente debe llevarse a cabo, ya que su oxidación tiene lugar a un potencial menor que el de la arsenopirita, lo que explica la desaparición del pico A2'. Esta oxidación catalítica de rejalgar, podría explicar la ganancia en la corriente durante el barrido inverso en el estudio de la oxidación electroquímica de la arsenopirita.

La segunda etapa del proceso de oxidación de arsenopirita podría estar asociada a la oxidación de Fe(II) a Fe(III), lo cual se demuestra con la aparición del pico correspondiente a la reducción del Fe(III) (C4), también observado para la arsenopisita cuando E_{λ^+} es mayor que 0.6V (Figura 2.15).

Con los resultados hasta aquí obtenidos, es posible proponer las siguientes reacciones para el mecanismo de oxidación electroquímica de la arsenopirita en un medio ácido de composición similar al medio de cultivo M2 utilizado en los experimentos de biolixiviación:

$$2\mathbb{F}eAsS \rightarrow 2\mathbb{F}e^{2+} + As_2S_2 + 4e^{-} \qquad [2.6-8]$$

$$As_2S_2 + 14H_2O \rightarrow 2H_3AsO_3 + 2SO_4^2 + 22H^+ + 18e^-$$
 [2.6-6]

$$H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$$
 [2.6-7]

La reacción 2.6-8 representa la oxidación espontánea de la arsenopirita en el medio M2 y las reacciones 2.6-6 y 2.6-7 constituyen la primera etapa del proceso de oxidación electroquímica de la arsenopirita, la cual se presenta a potenciales menores de 0.55V.

Enseguida ocurre una segunda etapa a potenciales mayores de 0.55V, la cual está caracterizada por la reacción:

$$Fe(II) \rightarrow Fe(III) + 1e^{-1}$$
 [2.6-9]

71.

Aunque se han establecido estas dos etapas involucradas en la oxidación de la arsenopirita en medio ácido, las cuales están bien caracterizadas por sus especies sólidas y solubles, la formación de azufre elemental observada en la mayoría de los estudios de oxidación electroquímica de arsenopirita, no se detectó por las técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo. Esto se debe probablemente a que en la zona de potencial donde se realizó este estudio, el azufre es oxidado a sulfato en forma rápida. Sin embargo, es necesario aclarar que la formación de S⁰ si tiene lugar bajo estas condiciones, como fué demostrado por Monroy *et al.* (1995) y confirmado por la caracterización de los productos de la oxidación química y biológica, realizado en la primera parte de este capítulo.

2.7 Influencia de los productos interfaciales en la adhesión de *Th. ferrooxidans* sobre la arsenopirita

De acuerdo a los resultados obtenidos, la arsenopirita se oxida inicialmente en el medio M2, para formar una fase sólida superficial de composición similar al rejalgar y Fe(II) en solución. La presencia de ambas especies podría inhibir la adhesión bacteriana y provocar el retardo observado por Monroy *et al.* (1995). La fase superficial de rejalgar, podría recubrir la superficie de la arsenopirita limitando el contacto de las bacterias con la superficie de la arsenopirita.

Con el fin de comprobar la presencia de esta fase superficial, se realizó una caracterización electroquímica de la arsenopirita, la cual previamente permaneció en el medio M2 durante 360 h. La comparación del comportamiento voltamperométrico de esta muestra con el comportamiento de la arsenopirita sin acondicionamiento se muestra en la figura 2.27. En esta figura se puede observar que el proceso anódico de la arsenopirita disminuye en forma importante después de estar inmersa en el medio M2. Este comportamiento podría confirmar la presencia de la fase superficial en la arsenopirita, disminuyendo la superficie disponible para su oxidación electroquímica. Además, la caracterización de la superficie por observación al microscopio electrónico de barrido demostró la presencia de una capa recubriendo la superficie de las partículas de arsenopirita (Figura 2.28).

Si bien, recientemente se ha demostrado que la presencia de especies sólidas superficiales, tales como FeSO₄ y S₈, favorecen el mecanismo de oxidación biológica directa de la pirita (Toniazzo, 1998), la presencia de rejalgar en la superficie de la arsenopirita no favorecería este mismo mecanismo, ya que no representa un substrato energético para el *Th. ferrooxidans*, tal como lo es el FeSO₄ y S₈.



Figura 2.27.- Voltamperograma típico de CPE-FeAsS en medio de cultivo M2.
[---] arsenopirita sin acondicionamiento y [----] arsenopirita después de 360 h. en medio M2.
El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva. υ = 20 mV.s⁻¹

La disminución de la superficie disponible podría ser el factor principal que limita la adhesión bacteriana. Sin embargo, la solubilización de Fe(II) a partir de la arsenopirita en medio M2 podría también contribuir al retardo en la adhesión, ya que el Fe(II) er solución ofrece un sustrato energético con mayor accesibilidad y facilidad de asimilación que el mismo mineral. Esto provocaría que el proceso de oxidación biológica esté controlado por el mecanismo de oxidación indirecta (asistida), tal como fué reportado por Monroy *et al.* (1995). El hecho de que la oxidación indirecta sea predominante en el proceso de oxidación biológica fué también comprobado al comparar los resultados de la caracterización superficial de

RCG 2000

arsenopirita oxidada biológicamente, con los de arsenopirita oxidada por vía asistida (ver sección 2.52 y 2.53).



Figura 2.28.- Imagen por microscopía electrónica de barrido de unapartícula de arsenopirita después de 360 h en contacto con el medio M2.Las flechasSe muestra la aparición de capas superficiales cubriendo la arsenopirita.

2.8 Conclusiones

La metodología empleada para la caracterización electroquímica del estado superficial de arsenopirita, basada en la comparación del comportamiento voltamperométrico de arsenopirita bajo distintas condiciones superficiales, ofrece una nueva alternativa para la caracterización superficial de minerales sulfurosos. Con el empleo de esta metodología se pudo establecer que la superficie de la arsenopirita presenta inicialmente la presencia de una fase de S° y especies sólidas oxidadas de hierro.

La comparación del estado superficial de muestras de arsenopirita oxidada químicamente y por oxidación biológica directa y asistida, permitió comprobar que el proceso de oxidación biológica está dominado por el mecanismo de oxidación química indirecta por Fe(III). El estudio electroquímico empleando electrodos de pasta de carbón-mineral, realizado a la arsenopirita en el medio de cultivo M2, permitió establecer que la arsenopirita en el medio M2 es inestable y forma una fase superficial de rejalgar y Fe(II) que pasa a la solución. Posteriormente, el rejalgar es oxidado electroquímicamente hasta ácido arsénico y sulfato, mientras que Fe(II) se oxida a Fe(III).

La formación de la fase superficial de rejalgar disminuye la superficie de la arsenopirita disponible para la adhesión bacteriana, mientras que la disolución inicial de hierro promueve la oxidación asistida del mineral.

Caracterización de la reactividad de pirita



Caracterización de la reactividad de pirita

3.1- Drenaje ácido de roca

3.1.1. Introducción

El drenaje ácido de roca (ARD, por sus siglas en inglés) es el término utilizado para describir el drenaje generado por la oxidación natural de sulfuros minerales contenidos en rocas o productos minerales, cuando éstos son expuestos a la acción combinada de agua y oxígeno atmosférico. Este fenómeno se caracteriza por la generación de efluentes ácidos con alto contenido de iones sulfato y metales pesados en solución, los cuales pueden contaminar aguas superficiales y mantos freáticos. La razón principal por la cual los sulfuros son expuestos a condiciones de agua y aire, es la explotación minera de yacimientos de sulfuros polimetálicos, lo que hace al ARD uno de los principales problemas ambientales que enfrenta la industria minera dedicada a la extracción de metales base. Por dar un ejemplo, una mina que extrae 3000 tpd (toneladas por día) de mineral, produce anualmente alrededor de 1,000,000 de toneladas de residuos sulfurosos. Sin embargo, no todos los residuos mineros son generadores de ARD, ya que la capacidad para generar acidez depende principalmente de la composición mineralógica de los residuos. En los residuos mineros existen minerales que por su oxidación producen acidez (principalmente los sulfuros de hierro), así como minerales capaces de neutralizar la acidez generada (generalmente carbonatos). El hecho de que se presente la generación de ARD es el resultado de una combinación de factores, tales como la interacción entre los

minerales, la formación de productos y subproductos de oxidación, la variación en la composición de los residuos mineros, entre otros.

3.1.2 Mecanismos de generación de ARD

Los principales responsables de la producción de acidez en el proceso de generación de ARD son los sulfuros de hierro (pirita y pirrotita), los cuales son minerales estables e insolubles mientras no se encuentren en contacto con agua y aire. Sin embargo, como consecuencia de la actividad minera, estos dos sulfuros son expuestos a condiciones ambientales oxidantes. El mecanismo de generación de ARD a partir de la oxidación de la pirita ha sido estudiado ampliamente, proponiéndose que las reacciones involucradas son (Lowson, 1982; Skousen, 1995):

$$FeS_2 + 7/2 O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$
 (3.1-1)

$$Fe^{2+} + 1/4 O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2 H_2O$$
 (3.1-2)

$$Fe^{3+} + 3 H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$
(3.1-3)

$$FeS_2 + 14 Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15 Fe^{2+} + 2 SO_4^2 + 16 H^+$$
 (3.1-4)

En la reacción 3.1-1 se produce ion ferroso, ion sulfato y acidez. El ion ferroso es oxidado a ion férrico (reacción 3.1-2), el cual puede ser hidrolizado y formar hidróxido férrico (reacción 3.1-3), o actuar directamente como agente oxidante sobre la pirita y catalizar la generación de ion ferroso, sulfato y acidez (reacción 3.1-4).

La reacción 3.1-2 es considerada como el paso limitante en el mecanismo de oxidación de la pirita, ya que la oxidación de ion ferroso a ion férrico es extremadamente lenta en el intervalo de pH en el cual se presenta la constante generación de acidez (pH < 3.5) (Evangelou, 1995). Sin embargo, a estos valores de pH, la velocidad de oxidación del ion ferroso, y consecuentemente la generación de ARD puede ser incrementada hasta 6 órdenes de magnitud por la acción de bacterias acidófilas de la especie *Thiobacillus*.
El carácter autocatalítico que presenta el mecanismo de generación de ARD provoca que una vez iniciado este fenómeno, sea muy dificil controlarlo sin que esto represente un costo altamente elevado (Schmiermund y Drozd, 1997). Por lo anterior, se requiere de técnicas predictivas eficientes para poder tomar medidas de prevención y control del ARD. Sin embargo, el comportamiento geoquímico de los residuos mineros es una tarea dificil en virtud de la gran cantidad de reacciones que se presentan simultáneamente. Estas reacciones afectan el proceso de oxidación de los sulfuros y consecuentemente la química de las soluciones que serán descargadas al medio ambiente.

3.1.3 Predicción de ARD

El procedimiento comúnmente utilizado en la predicción del ARD comprende la aplicación de las denominadas pruebas estáticas y pruebas cinéticas a muestras de residuos sulfurosos, procedentes del sitio minero en estudio (Kontopoulos, 1998). Las pruebas estáticas tienen como fin determinar el balance entre los minerales productores de acidez, y los minerales capaces de neutralizar la acidez generada por las muestras. Estas pruebas son fáciles de realizar y dan información rápida acerca del potencial de generación de ARD que poseen las muestras. Las muestras que resulten potencialmente generadoras de ARD, de acuerdo al criterio empleado para las pruebas estáticas, son sometidas enseguida a pruebas cinéticas. Las pruebas cinéticas son utilizadas para monitorear la acidez generada y la liberación de iones metálicos en solución, a partir de residuos mineros sometidos a una alteración que simula, en el laboratorio durante periodos largos de tiempo (20 a 50 semanas), el intemperismo bajo el cual es sometido el material en el medio ambiente. Los resultados obtenidos en las pruebas estáticas y cinéticas son extrapolados utilizando modelos matemáticos para poder predecir la generación del ARD y la calidad química del efluente ácido contaminante. Aun cuando este procedimiento ha sido empleado con éxito para la predicción de ARD, presenta como principal limitación que sólo da información sobre los productos finales de la oxidación, mientras que la evolución del estado superficial de los sulfuros, los

cambios en la composición de las muestras, y el efecto de ello en la reactividad del mineral permanecen aún sin poder establecerse con claridad.

Como se mencionó anteriormente, los sulfuros de hierro son los principales generadores de ARD. La pirita, aunque no es la más reactiva, es el mineral que se presenta en mayor concentración en los residuos mineros, de ahí su importancia en el estudio de la generación de ARD. El proceso de oxidación de la pirita bajo distintas condiciones (pH, temperatura) ha sido ampliamente investigado (Ahlberg et al., 1990; Li et al., 1993, Kelsall et al., 1996; Doyle y Mirza, 1996). La mayoría de estas investigaciones han sido encaminadas al estudio de la oxidación natural de la pirita y la identificación de los productos superficiales de oxidación que afectan la flotación del mineral. En dichos trabajos se emplean técnicas espectroscópicas exsitu e in-situ (XPS, FTIRS, Raman) y se propone la formación de azufre, polisulfuros y óxidos de hierro en la superficie de la pirita. Por otra parte, los estudios sobre la oxidación de pirrotita en condiciones naturales han sido realizados con el fin de determinar el efecto de impurezas en la red cristalina del mineral sobre su cinética de oxidación (Janzen et al., 2000). De la misma manera que la pirita, la evolución del estado superficial de la pirrotita ha sido estudiada por técnicas espectroscópicas, y los resultados obtenidos muestran que las especies superficiales formadas son de naturaleza similar para ambos sulfuros de hierro (Hamilton y Woods, 1981; Sterger, 1982; Aiko, 1997).

No obstante al conocimiento científico alcanzado sobre la oxidación de pirita, su aplicación en los problemas de campo se ha visto limitada por la heterogeneidad de los residuos mineros y la gran cantidad de reacciones que en ellos se presentan, incluyendo la presencia de otros sulfuros metálicos (PbS, ZnS y FeCuS₂), así como por las reacciones entre éstos y su interacción con los sulfuros de hierro. Por tal razón, se requieren metodologías que permitan caracterizar la reactividad de los sulfuros de hierro considerando su composición mineralógica y la ocurrencia de las impurezas con las cuales se encuentran asociados en los residuos mineros.

En este trabajo se presenta una metodología basada en el empleo de la técnica de voltamperometría de barrido triangular en combinación con las técnicas

convencionales de caracterización mineralógica, con el fin de caracterizar la reactividad de pirita, pirrotita y concentrados piritosos procedentes de distintos sitios mineros, en función de su composición mineralógica y del tipo de sulfuros minerales con los cuales se encuentran asociados en los residuos mineros. Así mismo, se busca determinar el tipo de interacciones que se presentan entre los sulfuros que componen los residuos mineros y el efecto que estas interacciones tienen en la reactividad de los sulfuros de hierro, cuando se someten a condiciones simuladas de intemperismo.

3.2 Caracterización de la reactividad de pirita

La reactividad de la pirita es afectada por diferentes factores, entre los cuales se ha considerado como uno de los más importantes la variación en la composición estequeométrica debido a la presencia de impurezas dentro de la red cristalina del mineral y la variación que esto provoca en sus propiedades eléctricas (Doyle y Mirza, 1990). Sin embargo, otros factores tales como la evolución del estado superficial y las interacciones con los sulfuros metálicos asociados a la pirita en los residuos mineros, no pueden ser descartados en la evaluación de los factores que afectan la reactividad de la pirita; por esta razón, en esta sección se presenta un estudio químico, mineralógico y electroquímico que se realizó en forma comparativa para 5 muestras de pirita, procedentes de distintos sitios mineros, con el fin de establecer los factores que afectan la reactividad de la pirita en la reactividad de la pirita bajo condiciones similares a las que se origina el ARD.

3.2.1 Materiales y Métodos

3.2.1.1 Mineral y preparación de muestras

Las muestras de pirita que se estudiaron fueron obtenidas de sitios mineros localizados en Canadá (Huckleberry, Louvicourt y Brunswick) y México (Tizapa y Zimapán). De la muestra obtenida de Louvicourt se estudiaron a su vez dos muestras (Louvicourt 1 y Louvicourt 2) ya que en este sitio se identificaron dos tipos distintos de mineralización piritosa. Las muestras de Huckleberry y Zimapán consistieron en cristales grandes de pirita, lo cual permitió una selección y

81

separación manual de cristales de pirita libres de inclusiones de otros minerales. Las muestras de Tizapa y Louvicourt eran muestras masivas de grano fino de pirita, que por su tamaño de grano no fué posible la separación manual de los minerales no sulfurosos (ganga). La muestra de Brunswick consistió en un concentrado piritoso con partículas de tamaño muy fino (50 μ m), el cual fué obtenido de un circuito de flotación de pirita. En esta muestra tampoco fué posible separar los otros minerales que constituyen la muestra.

La muestra de Zimapán proviene de un depósito tipo skarn de plomo-cinc, donde la composición y el intercrecimiento entre los cristales varía considerablemente debido a la naturaleza zoneada de este tipo de depósito y al remplazamiento de los minerales formados inicialmente, por minerales formados en la última etapa de la agregación mineralógica (Hammarstrom *et al.*, 1995). La galena (PbS) y la esfalerita (ZnS) ocurren como cúmulos masivos o como inclusiones diminutas (<20 µm) dentro de la pirita o los minerales de ganga no sulfurosa (Figura 3.1a).

Las muestras de Louvicourt, Tizapa y Brunswick provienen de depósitos de sulfuros masivos vulcanogénicos. En este tipo de depósitos, la textura característica del mineral es del tipo mosaico equigranular, donde los sulfuros de plomo, cobre y cinc ocurren como parches intersticiales entre los cristales de pirita (Kwong, 1993; Taylor *et al.*, 1995). El tamaño de grano de los sulfuros es altamente variable y parece estar controlado por la mineralogía de los sulfuros primarios y el grado de la recristalización metamórfica, aunque generalmente es de tamaño fino (< 50µm) (Figura 3.1b y 3.1c).

La composición mineralógica de las muestras fué calculada a partir de los resultados del análisis químico de éstas y de la composición estequiométrica (para impurezas de galena, arsenopirita, calcopirita) o por microanálisis espectroscópico de rayos X por dispersión de energía (EDX) (para el caso de pirita y esfalerita). Las muestras Louvicourt 1 y Louvicourt 2 contenían 84.5 y 80.4 % de pirita respectivamente, mientras que la muestra de Tizapa contenía 95.5% de pirita. Estas muestras fueron procesadas sin la separación de la ganga e impurezas menores y fueron fragmentadas hasta un tamaño de partícula menor de 6 mm.

Los cristales de pirita, las muestras molidas y el concentrado piritoso fueron lavados por separado en una solución de HCl 2N, durante una hora para eliminar todas las posibles capas de óxido presentes en la superficie del mineral. Las muestras fueron posteriormente lavadas con agua desionizada y se secaron a en aire a 40°C durante 24 h. La remoción de las capas superficiales fué comprobada por observaciones al microscopio óptico polarizante. Todas las muestras, con excepción de Brunswick, fueron fragmentadas en seco en dos etapas: (1) se redujo el tamaño de partícula utilizando un pulverizador de cerámica y (2) se utilizó un mortero de ágata para moler las partículas al tamaño de entre 105 a 150 μ m. Las muestras fueron tamizadas en seco, utilizando tamices marca Tyler. Los tamices fueron lavados utilizando un baño ultrasónico y se secaron antes de su uso. Las muestras fueron conservadas en una atmósfera de nitrógeno dentro de un desecador, entre las etapas de preparación y mientras no estaban siendo analizadas.

3.2.1.2 Caracterización mineralógica de Pirita

Con el fin de determinar la estequiometría de la pirita, su ocurrencia cristalina y el contenido de impurezas mineralógicas, todas las muestra fueron caracterizadas química y mineralógicamente antes y después de ser sometidas a un proceso de alteración (lixiviación) que simula el proceso de generación de ARD. Las observaciones mineralógicas fueron realizadas utilizando un microscopio óptico polarizante Versamet Union y un microscopio electrónico de barrido (MEB) Philips XL30. El análisis puntual (microanálisis) fué realizado utilizando espectrometría de rayos-X por dispersión de energía (EDAX 4Dix) acoplado al MEB. Además, observaciones de MEB fueron utilizadas para evaluar los cambios en el estado superficial del mineral después de 4 y 10 semanas de lixiviación.

Para el análisis químico se realizó una digestión de las muestras de pirita, utilizando agua regia. El análisis de los metales en solución se realizó por Absorción Atómica utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer 5000, el azufre elemental fué determinado en un analizador carbón-azufre marca Leco 244 SC, y el análisis del



Figura 3.1.- Imágenes por microscopía electrónica de barrido para muestras pulidas:
(a) Zimapán: galena (Ga) y esfalerita (Esf) ocurren principalmente como inclusiones en los cristales de pirita, (b) Louvicourt 2: los sulfuros metálicos (galena, Ga; esfalerita, Esf; calcopirita, Cpi; Tetrahedrita, Tet) ocurren como parches intersticiales entre los cristales de pirita (Pi), y (c) Brunswick: debido al tamaño de partícula de esta muestra los sulfuros metálicos están en su mayoría liberados.

azufre total fué realizado por espectroscopía de plasma inducido (ICP) utilizando un espectrómetro Jarell Ash Iris 25. El contenido de sulfatos fué determinado por el método gravimétrico estándar. Finalmente, el contenido de sulfuro fué evaluado por la resta del contenido de sulfato al de azufre total en la muestra. Las soluciones obtenidas del proceso de alteración fueron analizadas después de cada ciclo de lixiviación. El pH se midió utilizando un pH metro Beckman \$320 y un electrodo combinado (AgCl 4N saturado).

3.2.1.3 Análisis electroquímico

La reactividad de las muestras de pirita fué determinada para muestras sin lixiviación y para muestras con 4 y 10 semanas de alteración. Se utilizó un potenciostato EG&G PAR 273 acoplado a una PC. El software M270 fué utilizado para imponer un barrido de potencial de 20 mV.s-1 y registrar la respuesta electroquímica. Se utilizó un sistema de 3 electrodos, el cual consistió en un electrodo de pasta de carbón (CPE - pirita, al 50%) como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y el electrodo de referencia fué un electrodo saturado de sulfatos (SSE, Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄(sat)), el cual presenta un potencial de -0.615 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno. Todos los potenciales en esta sección están referidos a este electrodo. Se utilizó una celda Pyrex^{MR} conteniendo una solución de NaNO₃ 0.1 M con un pH de 6.5. Debido a que no interfiere con las reacciones electroquímicas de los sulfuros, este electrolito ofrece un excelente medio para la caracterización de la reactividad electroquímica de la pirita. Aun cuando el electrolito no fué amortiguado, los cambios en el pH no fueron considerables, ya que los experimentos voltamperométricos fueron realizados en condiciones de microelectrólisis. Con el fin de eliminar el oxígeno disuelto, se burbujeó gas nitrógeno a través de la solución durante 45 min antes de iniciar los experimentos. Posteriormente, la atmósfera inerte se mantuvo en la celda durante el transcurso de los experimentos.

El potencial de corriente nula (OCP) del electrodo CPE - pirita en la solución electrolítica se alcanzó después de ~5 min de entrar en contacto con el electrolito. Todos los experimentos voltamperométricos fueron iniciados a partir del OCP determinado para cada muestra. El intervalo de electroactividad determinado para el electrodo CPE en la solución electrolítica fué de -1.0 a 0.7 V.

3.2.1.4 Dispositivo de lixiviación de pirita

El dispositivo de lixiviación y el procedimiento utilizado fueron diseñados para promover la oxidación de las muestras de pirita bajo velocidades de reacción similares a las que se presentan durante el procedimiento estándar de las Pruebas Cinéticas en Celdas Húmedas (ASTM, 1996; Morin y Hutt, 1997).

El dispositivo consistió en embudos Büchner de polietileno con 5 cm de diámetro. Veinte gramos de muestra fueron colocados en el dispositivo de lixiviación, los cuales eran sostenidos por un papel filtro de 0.45 µm de diámetro, colocado en el fondo del embudo.

El procedimiento de lixiviación fué cíclico, y consistió en: un día de lixiviación, seguido por tres días de exposición de las muestras bajo condiciones ambientales. Después, un día mas de lixiviación, seguido de dos días bajo condiciones ambientales. Bajo este esquema, cada muestra fué lixiviada dos veces por semana y se considera para fines cronológicos, que el tiempo de lixiviación corresponde al tiempo total transcurrido a partir de que fué iniciado el proceso de alteración. Las lixiviaciones fueron realizadas agregando 15 mL de una solución de lixiviación en cada muestra. Para cada lixiviación, las muestras se dejaron inundadas con la solución de lixiviación durante tres horas. Enseguida, la soluciones se extrajeron de los dispositivos, utilizando una bomba de vacío. Finalmente, las soluciones fueron refiltradas (0.45 µm) y analizadas. La solución utilizada para las lixiviaciones fué preparada momentos antes de su uso y fué formulada para simular el agua de lluvia. Dicha solución consiste en agua destilada a un pH 5.5, ajustado por la adición con gas CO₂ purificado. Los experimentos fueron realizados por triplicado para cada muestra de pirita con el fin de contar con una muestra control, y dos fueron desmontadas después de 4 y 10 semanas de lixiviación. Estas muestras fueron analizadas por MEB y por voltamperometría cíclica.

3.2.2 Caracterización química y mineralógica de las muestras de pirita

La composición química y mineralógica de cada muestra se presenta en las tablas 3.1 y 3.2, respectivamente. Estos resultados indican que las muestras de pirita Huckleberry y Louvicourt 1 presentaron un contenido limitado de impurezas sulfurosas, las cuales consistieron en pequeñas inclusiones de esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (FeCuS₂) y arsenopirita (FeAsS) (Tabla 3.2). Las muestras de pirita de Louvicourt 2 y Tizapa presentaron impurezas de esfalerita, calcopirita, galena, así como de tetraedrita y arsenopirita, las cuales ocurren principalmente como partículas externas llenando los espacios intersticiales entre las partículas de pirita (Figura 3.1). Algunas de estas impurezas también se presentaron como inclusiones dentro de los cristales de pirita. Las muestras de pirita de Brunswick y Zimapán presentaron la más alta cantidad de impurezas de esfalerita, galena y arsenopirita, las cuales ocurren principalmente como inclusiones dentro de la pirita.

1.1.13	Huckleberry	Louvicourt 1	Louvicourt 2	Tizapa	Zimapán	Brunswick	
Fe	45.15	45.15 39.40		45.35	42.45	38.20	
Zn	0.008	0.004	0.980	0.530	0.700	2.62	
Pb	0.007	0.040	0.035	0.120	1.390	8.00	
Cu	0.02	0.040	0.020 0.800		0.020	0.32	
Ni	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.00	
As	< 0.02	0.05	0.060	0.190	1.180	0.28	
S	47.44	40.40	47.44	50.37	47.32	58.71	
SO 4 ⁼	0.79	0.4	0.2	0.2	0.41	1.89	

El análisis puntual por microsonda, realizado a las partículas de pirita, reveló que todas las piritas poseen cierta cantidad de níquel, cobre y arsénico dentro de su red cristalina (Tabla 3.3). El cinc y el plomo no fueron detectados por el análisis puntual por EDX. Si se comparan los valores de la tabla 3.1 y la tabla 3.3, se observa que el plomo y el cinc ocurren en las muestras de pirita como impurezas de sulfuros, es decir como galena y esfalerita, mientras que el níquel, cobre y arsénico ocurren mayormente como soluciones sólidas dentro de la pirita. Además, tal como lo muestra la alta desviación estándar de los valores de la tabla 3.3, las impurezas en la red cristalina presentan variaciones entre los distintos puntos analizados en una misma partícula de pirita, y entre diferentes partículas analizadas. Sin embargo, este análisis puntual no reveló alguna textura diferente asociada con las variaciones observadas en la composición de las muestras.

	Huckleberry	Louvicourt 1	Louvicourt 2	Tizapa	Zimapán	Brunswick
Pi	96.9	84.5	80.4	95.5	89.1	80.4
Сру	0.1	0.1	<0.1	2.3	<0.1	0.92
Ga	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	1.6	9.2
Esf	<0.1	<0.1	1.7	0.9	1.2	4.3
Api	<0.1	0.1	0.1	0.4	2.6	0.6
MNS	3.0	15.2	17.7	0.8	5.5	4.5

Tabla 3.2.- Composición mineralógica de las muestras piritosas.

Pi = Pirita, Cpi = Calcopirita, Ga = Galena, Esf = Esfalerita, Api = Arsenopirita,

MNS = Minerales no sulfurosos

 Tabla 3.3.- Composición estequiométrica (% en peso, promedio y desviación estándar) de cristales de pirita determinada por microanálisis por EDX.

	Huckleberry	Louvicourt 1	Louvicourt 2	Tizapa	Zimapán	Brunswick	
8	53.84±0.38	54.22±0.30	53.22±0.42	54.09±0.45	50.77±0.46	50.27±0.73	
Fe	46.55±0.49	45.48±0.35	46.34±0.56	46.34±0.56 45.58±0.38		49.08±0.55	
Ni	0.09±0.15 0.08±0.13		0.07±0.09 0.07±0.13		0.05±0.90	0.06±0.10	
Cu	0.8±0.11	0.07±0.10	0.05±0.09 0.06±0.13		0.05±0.10	0.05±0.11	
As	0.36±0.57	0.16±0.26	0.32±0.29	0.18±0.32	0.56±0.58	0.46±0.50	
S:Fe*	* 2.05 2.08		2.00 2.07		1.82	1.78	

*La relación S:Fe se calcula con los valores de % atómico.

Nota: Valores promedio de mas de 30 microanálisis para cada muestra.

La reactividad o capacidad de oxidarse de las piritas normalmente se estudia como una función del contenido y tipo de impurezas presentes en su red cristalina, sin embargo en este trabajo no es posible realizar una comparación de este tipo, debido a la incapacidad de remover las impurezas presentes entre los intersticios de las partículas de pirita o como inclusiones en ellas. Por tal razón, en este estudio se evalúan los efectos de las impurezas sobre la reactividad de la pirita y su cinética de lixiviación en una forma global.

3.2.3 Estudio voltamperométrico de las muestras de pirita

En este estudio se obtuvo excelente reproducibilidad en la respuesta voltamperométrica de cada muestra de pirita. Esta reproducibilidad se logro nuevamente debido a que el barrido de potencial se realizó a partir del potencial de corriente nula para los electrodos CPE-pirita, el cual fué previamente evaluado para cada muestra.

Un promedio de los valores de OCP para cada una de las muestras se presenta en la tabla 3.4. Estos valores de OCP parecen seguir una tendencia similar a la relación de impurezas en las muestras de pirita. Una tendencia similar fué reportada por Doyle y Mirza (1996). De tal manera, las piritas Huckleberry y Louvicourt 1 presentan valores similares de OCP; sin embargo, Tizapa, Louvicourt 2 y Zimapán también presentan valores de OCP similares entre sí, aún cuando se presentan algunas diferencias entre su composición química y mineralógica. Por otra parte, las diferencias observadas entre los valores de OCP podrían ser atribuidas a los distintos tipos de ocurrencia de las impurezas (inclusiones o llenando intersticios) y/o a la cantidad de cada una de ellas, tal como será descrito posteriormente. Es importante notar que la muestra Brunswick posee un OCP que difiere de este comportamiento. Esto posiblemente se debe al tamaño de partícula y la naturaleza heterogénea de esta muestra.

En la figura 3.2 se presenta la comparación de los voltamperogramas obtenidos con cada una de las muestras de pirita sin lixiviar iniciando el barrido de potencial en dirección positiva. En la figura 3.2a se observa que el comportamiento voltamperométrico es similar para todas las muestras, sin embargo el potencial donde inicia el proceso de oxidación de la superficie de la pirita es diferente para cada muestra. En el recuadro que se encuentra dentro de la figura 3.2a se presenta una vista de la zona de baja corriente de la respuesta voltamperométrica de la pirita Huckleberry (curva H). Puesto que el estudio de caracterización mineralógica mostró que la pirita Huckleberry es la pirita más pura (97% de pirita) de las estudiadas, el comportamiento que se muestra en el recuadro será considerado como el comportamiento típico de la pirita en NaNO₃ 0.1M. La oxidación electroquímica de esta pirita se inicia en ~0.3 V, como lo muestra el incremento de corriente en el proceso h1. En este proceso de oxidación se presenta una ganancia de corriente durante el barrido inverso, es decir la corriente obtenida durante el barrido inverso es mayor a la obtenida durante el barrido directo. Este comportamiento puede ser debido a la presencia de capas oxidadas de hierro que pasivan la superficie del mineral, provocando un retardo en el proceso de oxidación de pirita durante el barrido directo. Cuando el barrido de potencial alcanza mayor sobrepotencial, se presenta el rompimiento de esta capa pasiva y la subsecuente oxidación de la pirita (oxidación transpasiva), lo que trae como consecuencia la ganancia de corriente. La presencia de capas oxidadas de hierro ha sido reportada por de Donato et al. (1993). Este comportamiento se presentó para todas las muestras en este estudio y para todos los tiempos de alteración.

El proceso de oxidación electroquímica observado en la figura 3.2 ha sido ampliamente estudiado por otros autores (Zhu *et al.*, 1993 y referencias ahí citadas). Este proceso de oxidación transpasiva se caracteriza por un brusco proceso de oxidación de la pirita, siendo los productos de reacción involucrados en este fenómeno electroquímico óxidos de Fe(III), ion sulfato y productos intermedios de azufre parcialmente oxidado. Las reacciones propuestas son las siguientes:

 $FeS_2 + 2H_2O \rightarrow FeOOH + 2S^0 + 3H^+ + 3e^-$ [3.2-1]

$$FeS_2 + 10H_2O \rightarrow FeOOH + 2SO_4^* + 19H^+ + 15e^-$$
 [3.2-2]

$$\mathbf{xFeS}_{2} + \mathbf{xH}_{2}O \Leftrightarrow \mathbf{xFeOH}^{2+} + 2\mathbf{S}_{\mathbf{x}}^{2-} + \mathbf{xH}^{+} + (3\mathbf{x} - 4)\mathbf{e}^{-}$$

$$[3.2-3]$$

 $xFeS_2 + (x + 12)H_2O \Leftrightarrow xFeOH^{2+} + 2S_xO_6^{2-} + (x + 24)H^+ + (3x + 20)e^-$ [3.2-4]

RCG 2000

Tabla 3.4.- Parámetros electroquímicos asociados a la respuesta electroquímica del CPE-Mineral para muestras de pirita sin lixiviar y después de 4 y 10 semanas de lixiviación; la caracterización electroquímica fue realizada en NaNO₃ 0.1 M.

Muestra	OCP	E I=10µA (V/SSE)		Relación I/E (µA/mV)			Q (mC)			
100 001 001	(V)	Sin lixiviar	4 sem.	10 sem	Sin lixiviar	4 sem.	10 sem.	Sin lixiviar	4 sem.	10 sem
Huckleberry	-0.27	0.37	0.45	0.43	1.86	1.38	1.37	5.84	3.27	3.16
Louvicourt 1	-0.27	0.40	0.46	0.49	1.54	1.20	0.71	4.52	2.79	1.57
Louvicourt 2	-0.19	0.49	0.43	0.46	0.70	1.24	0.94	1.50	3.15	2.17
Tizapa	-0.18	0.47	0.42	0.49	0.98	1.38	0.64	2.13	2.50	1.49
Zimapán	-0.17	0.44	0.46	0.47	1.47	1.22	1.25	3.47	2.79	2.18
Brunswick	-0.29	0.44	0.43	0.41	0.44	1.33	1,62	1.41	3.32	4.78

OCP = potencial de corriente-nula del CPE Mineral

Relación I/E = corriente obtenida en función del incremento de potencial

E 1-10µA = potencial requerido para alcanzar 10 µA durante el barrido directo en el poroceso de oxidación de pirita

Q = carga asociada, evaluada a partir del área bajo la curva del proceso de oxidación de pirita

91



Figura 3.2.- Voltamperogramas típicos obtenidos para las muestras de pirita de distinta procedencia: H, Huckleberry; L1, Louvicourt 1; L2 Louvicourt 2; T, Tizapa; Z, Zimapán; B, Brunswick. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de un CPE-pirita, 50% en NaNO₃ 0.1M. El barrido de potencial fué iniciado a partir del potencial de corriente nula, υ = 20mV.s⁻¹. (a) Respuesta voltamperométrica completa, la figura en el recuadro muestra la zona de baja corriente para el voltamperograma de Huckleberry, (b) Zona de baja corriente para los voltamperogramas de la figura (a).

La reacción [3.2-2] es predominante y favorecida termodinámicamente (Ver diagrama A.1.1 en apéndice 1). Así, la mayoría de los polisulfuros y los aniones sulfóxidos (p.e. politionatos) son oxidados a sulfato. La exposición de la pirita a potenciales anódicos, mayores a los de la región de oxidación transpasiva, provoca la oxidación rápida de azufre a sulfato. La formación de productos intermedios de azufre (azufre elemental y polisulfuros) ha sido identificada en otros estudios por espectroscopía Raman *in-situ* (Zhu *et al.*, 1993).

En la mayoría de los estudios electroquímicos, las respuestas voltamperométricas (curvas corriente-potencial) son usualmente descritas en función del potencial de pico. Debido a que en la respuesta voltamperométrica obtenida para la pirita no se presenta un pico como tal, en el presente trabajo se emplean como parámetros de comparación el potencial requerido para que se alcance una respuesta de corriente de 10 μ A ($E_{I=10\mu A}$) durante el barrido directo, así como la capacidad de oxidación de la pirita, relativa al potencial impuesto, dada por la relación I/E. Dicha relación I/E se calcula a partir de la pendiente de la respuesta corriente-potencial durante el barrido directo, en un intervalo de potencial 0.55 – 0.66 V y depende de la naturaleza de las muestras de pirita. En la tabla 3.4 se presenta los valores calculados para estos parámetros y se puede observar que facilitan la comparación de la reactividad de las muestras.

El valor E_1 obtenido para la pirita Huckleberry es de 0.37 V. Como se observa en la figura 3.2a, cuando se invierte el potencial se presenta un pico de reducción (h2) a ~0.14 V y otro que inicia a -0.63 V (pico h3). En un trabajo previo, Hamilton y Woods (1981) atribuyen el pico h2 a la reducción de hidróxidos de hierro fárrico, el cual se forma durante el barrido directo y permanece en la interfase. Ellos mismos identificaron el pico h3 como la reducción de las fases de azufre formadas por la oxidación de la pirita. Es importante decir que aún cuando la respuesta catódica podría proporcionar información importante para determinar la naturaleza de los precipitados que recubren la superficie del mineral, esta parte del estudio será enfocada únicamente al comportamiento anódico de la pirita, con el fin de relacionar el comportamiento de oxidación de la pirita con la evolución de la reactividad durante el proceso de alteración a condiciones ambientales.

En la figura 3.2b se presenta un aumento para la zona de corrientes bajas para la respuesta voltamperométrica que se muestra en la figura 3.2a. En esta figura se observa que el comportamiento voltamperométrico de la pirita Zimapán (curva Z) presenta un pico (z1), en ~0.33 V, anterior al proceso de oxidación característico de la pirita en 0.44 V. De esta misma manera, la curva obtenida para la pirita Brunswick (curva B) presenta un pico adicional (b1) en ~0.31V y el proceso de oxidación de la pirita se presenta en 0.44 V.

Por otra parte, la pirita Louvicourt 1 presenta un comportamiento electroquímico distinto al de la pirita Louvicourt 2, pero similar al de la pirita Huckleberry; mientras que el comportamiento de la pirita Louvicourt 2 es similar al obtenido para la pirita Tizapa.

Hasta aquí, la descripción del comportamiento voltamperométrico de las muestras de pirita ha sido realizada en forma cualitativa. Con el fin de realizar un estudio cuantitativo de este comportamiento y de la reactividad de cada una de las muestras, se realizó una comparación de los valores del E1, de la relación I/E y de la carga asociada (Q) al proceso de oxidación obtenido para cada muestra (Tabla 3.4). La carga asociada al proceso de oxidación de la pirita se evalúa de la misma manera como se describe en la sección (2.4.2). Estos parámetros electroquímicos (E_I, I/E y Q) indican que la pirita Huckleberry requiere el menor potencial para que se presente el proceso de oxidación; además, presenta los valores más altos de carga asociada (Q) y de capacidad relativa de oxidación (relación I/E). De acuerdo a estos resultados (Tabla 3.4) se puede proponer que la pirita Huckleberry es la pirita más reactiva de todas las aquí estudiadas y que el grado de reactividad de las muestras de pirita disminuye de la siguiente manera: Huckleberry, Louvicourt 1, Zimapán, Tizapa, Louvicourt 2 y Brunswick. Por tal razón, siendo la pirita Brunswick la menos reactiva es la que posee una relación I/E relativamente menor. Es importante decir que los valores de E_l no presentan una misma secuencia que los valores de I/E o los de Q, lo cual puede ser atribuido al comportamiento electroquímico de las impurezas presentes en las muestras, lo cual será analizado posteriormente.

3.2.4. Evolución química del lixiviado de piritas

En las figuras 3.3 y 3.4 se presenta la evolución del pH del lixiviado, así como de la concentración de sulfato, hierro, cinc, plomo y cobre disueltos en el lixiviado recuperado durante el proceso de alteración de las muestras de pirita, en función del tiempo de lixiviación. Para el caso del pH se presenta el valor del pH de la solución de lixiviación, como referencia. La química del lixiviade fué muy distinta para cada una de las muestras, lo que sugiere que cada muestra presenta diferente cinética de alteración.

El pH de los lixiviados se estabiliza después de una rápida disminución durante la primera semana de lixiviación, excepto para el caso de Brunswick (Figura 3.3a). El lixiviado de esta muestra, la cual es la menos reactiva de acuerdo al estudio voltamperométrico, presenta un pH similar al de la solución de lixiviación (Figura 3.3a). Por otra parte, el lixiviado para la muestra más reactiva (Huckleberry), presenta el pH más bajo (Figura 3.3a). La concentración de los metales disueltos y de sulfato varía considerablemente de una muestra a otra. La concentración de sulfato y hierro en solución, es bastante más alta para la pirita Huckleberry que para cualquiera de las otras muestras (Figura 3.3b y 3.4). A partir de estos resultados es posible proponer la siguiente reacción de fixiviación para la pirita Huckleberry (ver también diagrama Eh-pH en apéndice 1).

$$FeS_2 + \frac{5}{2}H_2O + \frac{15}{4}O_2 \rightarrow FeOOH + 2SO_4^{=} + 4H^{+}$$
 [3.2-5]

4 5 6 7 8 9

 $FeOOH + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2H_2O \qquad [3.2-6]$

El FeOOH formado en la pirita es parcialmente disuelto, debido a la alta acidez de la solución [reacción 3.2-6]. La baja disolución de hierro y sulfatos observada para las otras muestras de pirita pudiera estar asociada principalmente al siguiente proceso de oxidación:

(semanas)

$$FeS_2 + \frac{1}{2}H_2O + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow FeOOH + 2S^0$$
 [3.2-7]

RCG 2000



Figura 3.3.- Evolución del pH (a) y concentración de sulfato (b) en el lixiviado, en función del tiempo de lixiviación para las muestras obtenidas de diferentes sitios mineros:
(■) Huckleberry, (◆) Louvicourt 1, (◇) Louvicourt 2, (*) Tizapa, (●) Zimapán y (+) Brunswick. La línea punteada en (a), corresponde al pH de la solución inicial de lixiviación.



Figura 3.4.- Evolución de los iones disueltos de hierro (a), cinc (b), plomo (c) y cobre (d) en el lixiviado, en función del tiempo de lixiviación para las muestras obtenidas de diferentes sitios mineros: (III) Huckleberry, (\diamond) Louvicourt 1, (\diamond) Louvicourt 2, (*) Tizapa, (I) Zimapán y (+) Brunswick.

RCG 2000

97

Capitulo 3

La diferencia en la estequiometría de estas reacciones de oxidación podría explicar la diferencia entre los pHs obtenidos (~2.5 para Huckleberry y ~4.5 para las otras muestras). Sin embargo, debido a las condiciones de oxidación durante el proceso de lixiviación, el azufre podría ser oxidado a sulfato, tal como lo sugiere el sulfato disuelto en el lixiviado de las piritas distintas a Huckleberry.

Para el caso de la disolución de cinc, la concentración de este metal es mayor según exista mayor esfalerita disponible en la muestra de pirita (Figura 3.4b). Los lixiviados de las muestras Tizapa y Zimapán presentan una caída en la concentración de cinc después de 5 semanas de lixiviación, mientras que la concentración de cinc en los lixiviados de Brunswick y Louvicourt 2 disminuye lentamente. El plomo presente en los lixiviados proviene de la disolución de galena en las muestras. La pirita Brunswick presenta la más alta disolución de plomo, pero solamente durante las primeras 5 semanas (Figura 3.4c). Posteriormente, la concentración de plomo en solución se estabiliza en valores similares a los obtenidos para las muestras de Zimapán y Tizapa (~10 mg/l). La concentración de cobre es relativamente baja para todas las muestras de lixiviado, lo cual refleja la baja concentración de impurezas de cobre en las muestras, excepto para Tizapa y Louvicourt 1, las cuales presentan una disolución de cobre, lo cual coincide con su mayor contenido de cobre.



3.2.5 Evolución de la reactividad de las piritas durante el proceso de lixiviación, evaluada por voltamperometría cíclica.

En esta parte se presenta la evolución de la reactividad electroquímica de las muestras de pirita antes de la lixiviación y después de 4 y 10 semanas de lixiviación. En estas figuras sólo se presenta la parte anódica del voltamperograma completo en el intervalo de -1.0 a 0.7 V. En la tabla 3.4, se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos para estos voltamperogramas.

La pirita Huckleberry, después de 4 semanas de lixiviación, presenta una disminución en la relación I/E (capacidad de oxidación relativa) y una variación de +60 mV en el valor de E_I , con respecto a la pirita sin lixiviar (Tabla 3.4, Figura 3.5). Este hecho se debe a la pasivación causada por los productos de oxidación formados en la superficie de la pirita. Esta pasivación se mantiene hasta la décima semana de lixiviación (curva c). La pirita de Louvicourt 1 presentó un comportamiento similar a la pirita de Huckleberry, sin embargo el grado de pasivación se incrementó para la muestra con 10 semanas de lixiviación (Figura 3.6).

De la misma manera que la pirita Huckleberry, la pirita Zimapán también presenta una pasivación de la superficie (Figura 3.7), tal como lo indican los cambios en los valores de I/E y E_I (Tabla 3.4). Una pequeña variación de estos parámetros se observa entre 4 y 10 semanas, con un desplazamiento positivo total de ~30 mV, con respecto a la pirita sin lixiviar. A diferencia del comportamiento observado para la pirita Huckleberry, la pirita de Zimapán presenta un incremento en el ancho del proceso de oxidación principal, conforme aumenta el tiempo de lixiviación. Es importante notar la desaparición del pico z1 con el avance del proceso de lixiviación (recuadro de la figura 3.7), lo cual puede ser provocado por la disolución de impurezas.



Figura 3.5.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirita Huckleberry a diferentes etapas de lixiviación: (a) sin lixiviar[—], (b) después de 4 semanas [----] y (c) después de 10 semanas [—] de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de CPE-Mineral al 50% en NaNO₃. El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva a 20mV.s⁻¹.



Figura 3.6.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirita Louvicourt 1 a diferentes etapas de lixiviación: (a) sin lixiviar[—], (b) después de 4 semanas [—] y (c) después de 10 semanas [—] de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de CPE-Mineral al 50% en NaNO₃. El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva a 20mV.s⁻¹.

para la muestra con 10 semanas de lixiviación (cuiva c), presenta una pasivación relativa de la pirita con un desplazamiento positivo de ~40 mV con respecto a la pirita con 4 semanas de lixiviación. Una ganancia neta en la reactividad, reflejada por un desplazamiento negativo total de ~30 mV con respecto a la pirita sin lixiviar, resultó después de 10 semanas de lixiviación. La pirita Tizapa presentó una evolución en su respuesta voltamperométrica, similar a la descrita para Louvicourt



Figura 3.7.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirita Zimapán a diferentes etapas de lixiviación: (a) sin lixiviar[—], (b) después de 4 semanas [—] y (c) después de 10 semanas [----] de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de CPE-Mineral al 50% en NaNO₃. El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva a 20mV.s⁻¹.

La muestra de Louvicourt 2 (Figura 3.8) presenta una ganancia en la reactividad electroquímica de la pirita, después de 4 semanas de lixiviación (curva b), con un desplazamiento negativo de ~70 mV en el valor de E_i y un cambio en el valor de I/E de 0.7 a 1.24 μ A/mV, en comparación a la pirita sin lixiviar. La respuesta obtenida para la muestra con 10 semanas de lixiviación (curva c), presenta una pasivación relativa de la pirita con un desplazamiento positivo de ~40 mV con respecto a la pirita con 4 semanas de lixiviación. Una ganancia neta en la reactividad, reflejada por un desplazamiento negativo total de ~30 mV con respecto a la pirita sin lixiviar, resultó después de 10 semanas de lixiviación. La pirita Tizapa presentó una evolución en su respuesta voltamperométrica, similar a la descrita para Louvicourt

2, pero la ganancia de reactividad fué en menor grado, y una mayor pasivación a las 10 semanas de lixiviación (Figura 3.9, Tabla 3.4).



Figura 3.8.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirita Louvicourt 2 a diferentes etapas de lixiviación: (a) sin lixiviar[—], (b) después de 4 semanas [—] y (c) después de 10 semanas [----]] de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de CPE-Mineral al 50% en NaNO₃. El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva a 20mV.s⁻¹.

2, pero la ganancia de reactividad fué en menor grado, y una mayor pasivación a las 10 semanas de lixíviación (Figura 3.9, Tabia 3.4).



Figura 3.9.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirita Tizapa a diferentes etapas de lixiviación: (a) sin lixiviar[—], (b) después de 4 semanas [—] y (c) después de 10 semanas [—] de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a partir de CPE-Mineral al 50%. El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva a 20mV.s⁻¹.

El concentrado piritoso de Brunswick también presenta una ganancia en su reactividad, como lo evidencian las variaciones de E_1 , donde un desplazamiento negativo de ~30 mV existe entre la muestra sin lixiviar y la muestra con 10 semanas de lixiviación. De igual manera, la carga asociada (Q) y la relación de oxidación (I/E), indican el incremento en la reactividad del mineral, en función del tiempo de lixiviación (Tabla 3.4). De la misma manera que para la muestra de Zimapán, se observa la desaparición del pico b1 y el incremento en el ancho del proceso de oxidación conforme es mayor el tiempo de lixiviación (Figura 3.10). Es importante notar la relación existente entre la disminución del plomo en el lixiviado y la desaparición del pico b1 (Figura 3.4c).





3.2.6 Estudio del efecto del proceso de alteración en la reactividad de la pirita, a través de un análisis comparativo de las diferentes técnicas de

caracterización. Hasta aquí se han presentado los resultados obtenidos en los estudios de caracterización mineralógica, evolución química del lixiviado y de caracterización electroquímica de la reactividad de la pirita para distintos tiempos de alteración. En la siguiente sección se presenta una discusión de todos los resultados, con el fin de evaluar los efectos del proceso de alteración en la reactividad de cada una de las piritas y establecer los factores que la influyen.

3.2.6.1 Pirita Huckleberry

Las concentraciones de hierro disuelto y sulfato en el lixiviado indican que la muestra de pirita Huckleberry es la que presenta la más alta reactividad de todas las piritas estudiadas, lo cual está de acuerdo con la predicción resultante del estudio electroquímico. A pesar de la alta disolución de hierro y del pH bajo de la solución, se presenta la formación de precipitados amorfos sobre la superficie de la pirita durante el proceso de alteración (Figura 3.11a y 3.11b). Otros autores han reportado la formación de capas similares identificadas como capas de precipitados amorfos de oxi-hidróxido de hierro (Nicholson *et al.*, 1990; Nesbitt y Muir, 1994). No obstante que las condiciones del lixiviado parecen no ser favorables para la formación de dicha capa, ésta es formada por la alta concentración de hierro y el efecto de un gradiente de pH en la interfase mineral-solución, el cual se genera a través de un mecanismo de oxidación de pirita que contiene oxígeno adsorbido, siendo el agente oxidante el oxígeno molecular, de acuerdo a la siguiente reacción (Evangelou, 1995):

Figura 3.10.- Evolución del comportamiento voltamperomètrico del concentrado piritoso de

Fe-S-S-O: + 1.25O₂ + 2.5H₂O \rightarrow Fe³⁺ + S₂O₃²⁻ + OH⁻ + 2H₂O [3.2-8]

[--] y (c) después de 10 semanas [--] de lixiviación. Las respuestas voltamperométricas

Aún cuando en las imágenes de MEB no se observa un incremento importante en la formación de precipitados en la superficie de la pirita después de 4 y 10 semanas de lixiviación, el estudio electroquímico demostró que se presenta una pasivación

después de 4 semanas, la cual prevalece hasta la décima semana de lixiviación. Los precipitados de oxi-hidróxido de hierro generados después de 4 y 10 semanas de lixiviación, forman una capa discontinua, la cual disminuye la superficie de piríta disponible para la oxidación. Este hecho provoca que el potencial requerido para la oxidación electroquímica de la muestra aumente, tal como se demostró en el estudio electroquímico (Tabla 3.4). La formación de capas delgadas de azufre o de polisulfuros, similares a las identificadas por otros autores (Li *et al.*, 1993; Sasaki *et al.*, 1995), podría también contribuir a la pasivación de la superficie de la pirita, sin embargo, en el estudio de MEB no fué posible identificar la presencia de estas capas delgadas.

3.2.6.2 Pirita Louvicourt

La pirita de Louvicourt 1 presenta una respuesta voltamperométrica y una evolución de la reactividad con el proceso de alteración similar a la de la pirita Huckleberry. Sin embargo, las observaciones de MEB, indican que esta muestra presenta un mayor recubrimiento de la superficie de pirita por precipitados de oxi-hidróxido de hierro en comparación a la muestra de Huckleberry (Figura 3.11c y 3.11d). La formación de esta capa de precipitados podría estar asociada a las condiciones de pH donde la reacción 3.2-7 y la subsecuente oxidación de azufre podría tener lugar. La formación de esta capa provoca la baja concentración de hierro y sulfato en el lixiviado (Figura 3.3 y 3.4), y disminuye la relación I/E y el E_I para la pirita Louvicourt 1, en comparación con la pirita Huckleberry. Es importante notar que la única diferencia entre estas dos muestras es el alto contenido de minerales no sulfurosos en la muestra de Louvicourt 1 (Tabla 3.2).

A pesar de que las piritas Louvicourt 1 y Louvicourt 2 provienen del mismo deposito mineral, sus muestras presentan diferencias importantes en su composición química y estequiométrica (Tabla 3.3), y por consecuencia en su comportamiento de oxidación. La relativa carencia de hierro en la pirita Louvicourt 1 (ver S:Fe, Tabla 3.3) provoca la generación de sitios aceptores de carga (ver sección 1.2.1), los cuales promueven una mayor oxidación de la pirita Louvicourt 1 con respecto a la que presentaría la pirita Louvicourt 2 (Shuey, 1975). Por otra parte, el microanálisis por EDX indicó que el arsénico contenido en la red cristalina de Louvicourt 2 es el doble del que se encuentra presente en la pirita Louvicourt 1. Las impurezas de arsénico en la red cristalina de la pirita, también actúan como aceptor de electrones, lo cual teóricamente promovería una mayor oxidación de la pirita Louvicourt 2 que la pirita Louvicourt 1 (Shuey, 1975). Sin embargo, el estudio voltamperométrico de las piritas sin lixiviar indica que la pirita Louvicourt 2 es menos reactiva para oxidación que la pirita Louvicourt 1, lo cual sugiere que podría existir un factor que afecta la reactividad de la pirita y sobrepasa en importancia el efecto de las impurezas de arsénico y la composición estequiométrica del mineral.



Figura 3.11.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de : (a) superficie de pirita Huckleberry sin lixiviar, (b) superficie de pirita Huckleberry después de 4 semanas de lixiviación, (c) superficie de pirita Louvicourt 1 sin lixiviar y (d) superficie de pirita Louvicourt t 1 después de 4 semanas de lixiviación. Pi = Pirita, AP = Precipitados amorfos. Pi con flechas indican partículas de pirita adheridas electrostáticamente. Algunos autores han observado que cuando dos sulfuros minerales con diferente potencial de reposo (potencial de corrosión) están en contacto, se presenta una protección galvánica del mineral con el potencial en reposo mayor, lo cual favorece la oxidación del mineral con potencial de reposo menor (Metha and Murr, 1983, Nowak *et al.*, 1984).

Debido a que la esfalerita tiene un potencial de reposo menor que la pirita (Metha y Murr, 1983), la esfalerita presente en la muestra de Louvicourt 2 actúa como un protector galvánico de la pirita, es decir, debe de oxidarse primero. Este hecho fué demostrado por la alta concentración de cinc en el lixiviado de Louvicourt 2 aunado a la baja disolución de hierro y azufre (como sulfato) (figura 3.3 y 3.4). Además, las observaciones de MEB mostraron que las partículas de esfalerita son altamente corroídas y que las de pirita presentan una superficie sin señas de corrosión y relativamente libre de precipitados de hierro después de 4 semanas de lixiviación (Figura 3.12a). Por otra parte, la ganancia considerable en la reactividad observada para la pirita Louvicourt 2 después de 4 semanas de lixiviación (Figura 3.9, curva b), coincide con la notable disminución de la concentración de cinc a las 5 semanas de lixiviación (Figura 3.4), lo cual sugiere una disminución del contenido de esfalerita en la muestra debido a su disolución. La disminución de la esfalerita provoca una disminución de la protección galvánica de la pirita, la cual consecuentemente viene a ser más susceptible a la oxidación. Las observaciones de MEB demuestran que la pirita presenta patrones de corrosión después de 10 semanas de lixiviación (Figura 3.11b). El incremento de la oxidación de la pirita trae consigo un incremento de iones de hierro y azufre a la solución, lo cual promueve la formación de precipitados de hierro y/o de azufre sobre la superficie del mineral. Esto explica la pasivación de la pirita después de 10 semanas de lixiviación, con respecto a la pirita con 4 semanas de lixiviación (Figura 3.8, curva c).

La baja concentración de esfalerita en la muestra de Louvicourt 1 hace que la pirita esté disponible para la oxidación desde el inicio del proceso de lixiviación, lo cual permite la formación temprana de las capas pasivantes, tal como lo demuestran las observaciones al MEB, donde se observó una superficie de pirita mayormente cubierta por los precipitados de hierro para la muestra Louvicourt 1 a 4 semanas de lixiviación que para la muestra de Louvicourt 2 a 10 semanas de lixiviación (Figura 3.11d y 3.12b).

3.2.6.3 Pirita Tizapa

La mineralogía y la composición estequiométrica de la muestra Tizapa es muy similar a la muestra de Louvicourt 2. La alta concentración de cinc y cobre en el lixiviado en las primeras cinco semanas de lixiviación, indican que la esfalerita y calcopirita se disuelven rápidamente en la muestra de Tizapa. Este hecho se puede comparar con el comportamiento de disolución de la pirita Louvicourt 2, tal como fué comparable la respuesta voltamperométrica entre estas dos muestras. En ambos casos, la disolución inicial de cinc (Figura 3.4b) indica la lixiviación inicial de esfalerita, y por consiguiente se presenta una importante pérdida de la protección galvánica de la pirita por la esfalerita después de 4 semanas de lixiviación, lo cual se demuestra por un incremento en la reactividad de la pirita a este tiempo (el I/E cambia de 0.98 a $1.38 \,\mu$ A/mV). La disolución de cinc se redujo considerablemente después de la quinta semana de lixiviación, aún cuando un poco de esfalerita se encuentra presente en la muestra. De la misma manera que para la pirita Louvicourt 2, la superficie de la pirita Tizapa presentó el desarrollo de la capa de precipitados de hierro, aunque en este caso la pasivación fué mayor (Figura 3.9).

La galena ocurre en la muestra de Tizapa como una impureza que llena los intersticios entre las partículas de pirita, lo cual se traduce en una disponibilidad para la oxidación o disolución de este sulfuro. Las observaciones de MEB para esta muestra después de 4 semanas de lixiviación indican aún la presencia de galena aunque en partículas corroídas, así como una cantidad importante de anglesita (PbSO₄) (Figura 3.12c). La anglesita se presenta como pequeños cristales de forma euhedral sobre la mayoría de las partículas de pirita a las cuales la galena se encuentra asociada. La forma en la que se presentan el sulfato y el sulfuro de plomo en las muestras lixiviadas sugiere que la anglesita es un precipitado que se forma a partir de iones de sulfato y plomo presentes en solución y no a través de un remplazamiento de galena por anglesita. A 10 semanas de lixiviación la especie de plomo predominante en la muestra es la anglesita. La baja solubilidad de este sulfato de plomo en en las muestra la muestra es la anglesita.

muestras Tizapa y Zimapán (Figura 3.4c), contrario a lo que pasa con el cinc, cuyos sulfatos son altamente solubles a las condiciones de temperatura y presión del sistema.

3.2.6.4 Pirita Zimapán

Para esta muestra, la presencia de galena fué detectable electroquímicamente aún cuando ésta se presenta a concentraciones menores de 1.6% (Figura 3.2b). Según estudios electroquímicos realizados sobre galena (ver Figura A.2.1 en apéndice 2), el pico de oxidación zl observado a ~0.3 V, es atribuido a la oxidación de la galena, en este caso aquella presente en la muestra de Zimapán. Puesto que la galena es uno de los minerales que se oxidan más rápido (Jambor, 1994), este mineral ya no fué detectado electroquímicamente después de 4 semanas de lixiviación, siendo completamente reemplazado por la anglesita (Figura 3.12d). En el estudio voltamperométrico de esta muestra, se observó que el ancho del proceso de oxidación, fué incrementando su amplitud. Esto es, para una corriente fija, la diferencia entre el potencial requerido durante el barrido directo y el barrido inverso, fué incrementando en función del tiempo de lixiviación. Esto se debe probablemente a la acción conjunta de la formación de picaduras en la superficie del mineral y de una capa delgada de precipitados, tal como se observó en las imágenes por MEB (Figura 3.12e). De hecho, la formación de picaduras es mayor para la pirita de Zimapán que para cualquiera de las otras muestras de pirita. Una vez que la capa delgada de pasivación se rompe por la acción del potencial impuesto, una mayor área electroactiva está disponible, por efecto de las picaduras en la superficie de la pirita, lo cual debe traer como consecuencia un incremento en la eficiencia del proceso de oxidación conforme pasa el tiempo de lixiviación, tal como lo siguieren los valores de la relación I/E para las muestras de pirita de Zimapán y Brunswick a 10 semanas de lixiviación. A pesar de que la muestra de Zimapán contiene una cantidad considerable de esfalerita, esta muestra no sigue el comportamiento observado en las muestras de Louvicourt 2 y Tizapa, lo cual probablemente se debe a la textura que presentan los otros sulfuros en la muestra de Zimapán (Figura 3.1a). En esta rnuestra, la esfalerita ocurre como inclusiones dentro de lais partículas de pirita y en muchos de los casos no entra en contacto con la solución, lo que evita la formación del par galvánico con la pirita.



Figura 3.12.- Imágenes por microscopía electrónica de barrido para diferentes muestras de piritas después de lixiviar: (a) esfalerita corroída y superficie lisa de pirita en la muestra Louvicourt 2, después de 10 semanas de lixiviación, (b) picaduras de oxidación en la superficie de pirita Louvicourt 2 después de 10 semanas de lixiviación, (c) galena corroída y anglesita abundante en la muestra de Tizapa después de 4 semanas de la lixiviación, (d) galena completamente remplazada por anglesita en la muestra de Zimapán después de 10 semanas de lixiviación, y (e) .picaduras de oxidación en la superficie de la pirita de Zimapán después de 4 semanas de lixiviación, y Agl = anglesita . Las flechas señalan las picaduras y patrones de corrosión.

3.2.6.5 Pirita Brunswick

El lixiviado de Brunswick, presenta una muy baja concentración de hierro aun después de 10 semanas de lixiviación. Por otra parte, la superficie de la pirita de esta muestra a 10 semanas de lixiviación, se observa sin alterar e incluso con ausencia de precipitados. Como se mencionó anteriormente, el voltamperograma obtenido para esta muestra sin alterar, también presenta el comportamiento electroquímico típico correspondiente a la galena. Este pico se observó en los voltamperogramas de la pirita hasta con 4 semanas de lixiviación, y desaparece en la semana 10. Las observaciones al MEB indicaron que la galena se encuentra aún presente a ara 10 semanas de lixiviación, aunque junto con una cantidad considerable de anglesita (PbSO₄). A pesar de que la concentración de plomo y sulfato en el lixiviado durante las primeras 4 semanas es mucho mayor que el valor de la solubilidad de estas especies (25 mgl de plomo y 12.8 mg/l de sulfato), se observa una baja precipitación de anglesita durante este tiempo, lo cual indica que se presenta una condición de sobresaturación en no equilibrio para el sistema. Este tipo de condiciones se presentan en la mayoría de los sistemas naturales con alto contenido de sulfuros metálicos (Morin y Hutt, 1997; Balistrieri et al., 2000). La baja concentración de hierro y sulfato en la muestra de Brunswick es una consecuencia de la baja reactividad de la pirita en esta muestra.

Como ha sido mostrado en este trabajo, la protección galvánica que ofrece la esfalerita depende de su accesibilidad. Las partículas liberadas de esfalerita presentes en el concentrado de Brunswick (Figura 3.1c), no permiten la oxidación de la pirita y la consecuente generación de precipitados de hierro que pasivan la superficie. Por tal razón, la respuesta voltamperométrica de la muestra de Brunswick presenta una ganancia progresiva considerable en la reactividad de la pirita (Figura 3.10, Tabla 3.4).

3.2.6.6 Factores que afectan la reactividad de pirita

Los resultados obtenidos en el estudio electroquímico, soportados por los estudios químicos y mineralógicos, sugieren que las impurezas mineralógicas en contacto con la pirita tienen una mayor influencia sobre la reactividad de la pirita a

condiciones ambientales en comparación con otros factores como son la composición cristaloquímica, el tamaño de partícula, el habito cristalino y la morfología de las partículas de pirita.

De acuerdo a nuestros resultados, las fases de galena y esfalerita presentes en las muestras de pirita afectan de manera considerable la reactividad de la pirita. La presencia de galena en las muestras de pirita fué señalada por una liberación de corriente a un potencial menor al de oxidación de pirita, esto es una consecuencia del potencial de reposo de la galena. Los valores de potencial en reposo para los sulfuros de mayor importancia se encuentran reportados en la literatura (Abramov y Avdohin, 1997).

A pesar de que la esfalerita tiene un bajo potencial en reposo, para llevar a cabo su oxidación electroquímica se requiere un alto sobrepotencial, debido a su baja conductividad eléctrica que es un resultado de su amplio ancho de banda (sección 1.2.3.4; Shuey, 1975). Por lo anterior, la esfalerita presente en algunas de las muestras no posee una señal voltamperométrica a las condiciones del sistema de estudio; sin embargo, su presencia fué notada en este trabajo por el cambio que ésta provoca en la reactividad electroquímica de la pirita. Las variaciones en los parámetros electroquímicos (I/E y E_i), los cambios en la concentración de hierro y cinc en el lixiviado, así como las observaciones al MEB indican que en las muestras de Louvicourt 2, Tizapa y Brunswick, la esfalerita se oxida preferentemente en comparación a la pirita, lo cual trae como consecuencia una subsecuente pérdida gradual de la protección galvánica de la pirita y por consecuencia un incremento en la reactividad de pirita. Es importante notar que entre menor es la concentración de esfalerita en las muestras, menor es el grado de protección galvánica, tal como se observó para el caso de la muestra de Louvicourt 2, donde la pirita tuvo una más rápida reactivación. Esta reactivación provoca la formación de picaduras en la superficie de la pirita Louvicourt 2, después de 10 semanas de lixiviación. En función del avance en el proceso de alteración, la formación de la capa de precipitados de FeOOH, tanto sobre la pirita como sobre la esfalerita, contrarresta la pérdida en la protección galvánica, a tal grado que la pirita podría conservar su protección durante largos periodos de tiempo. La alta solubilidad de especies
oxidadas de cinc (sulfatos, hidróxidos) a las condiciones experimentales, favorece el seguimiento del estado de protección galvánica, si se tiene la certeza de que el cinc en el lixiviado, sólo proviene de impurezas de esfalerita.

Bajo las asociaciones y texturas minerales de las muestras de pirita analizadas en este trabajo, la protección galvánica de la pirita depende de la abundancia de las impurezas de sulfuros. Si la galena y la esfalerita se encuentran disponibles para su alteración, la pirita podría estar galvánicamente protegida hasta que estos sulfuros sean consumidos. Con el fin de obtener mayor información sobre el efecto de las impurezas en la reactividad de pirita, se realizó un estudio electroquímico con mezclas de pirita con galena y esfalerita. Los resultados de este estudio se presentan en el apéndice 2.

Para las etapas avanzadas del proceso de alteración, la formación de precipitado sobre la superficie de la pirita tiene una influencia importante en la reactividad de la pirita.

En este estudio, la técnica de caracterización superficial de voltamperometría cíclica permitió realizar una medición de los efectos combinados de las diferentes características del mineral en la reactividad de la pirita. De esta manera, con el estudio electroquímico inicial de las muestras se estableció que la pirita Huckleberry es la muestra más reactiva, conteniendo la menor cantidad de impurezas, tanto mineralógicas como químicas (en su red cristalina), mientras que la pirita que contiene la mayor cantidad de impurezas es la menos reactiva (muestra de Brunswick).

El análisis químico de las fases sólidas se utilizó para identificar la composición de las muestras, a través de su reconstrucción mineralógica. Este método, que fué utilizado en la etapa preliminar de la caracterización mineralógica, no distingue diferencias entre soluciones sólidas y fases separadas o inclusiones en las partículas de mineral, por lo cual son necesarias observaciones por microscopía óptica y electrónica con el fin de distinguir la naturaleza de las impurezas. Sin embargo, estos métodos mineralógicos no proveen información del comportamiento de las diferentes fases mineralógicas bajo condiciones de oxidación. Por ejemplo, la muestra de Louvicourt 2 posee una concentración total de cinc más alta que la muestra de Zimapán, sin embargo, la liberación de iones cinc a partir de esta última muestra es considerablemente más alta que la de Louvicourt 2. La predicción de la capacidad de oxidación de los residuos mineros, por lo tanto, depende fuertemente de la ocurrencia y disponibilidad de oxidación de las diferentes fases minerales.

3.2.7 Conclusiones

Como conclusión de esta sección se puede decir que la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón (CPE-Mineral) ofrece una herramienta efectiva para demostrar cómo distintas características del mineral actúan en forma combinada para influenciar la reactividad del mineral.

El estudio electroquímico inicial de las muestras permitió a establecer que la pirita que contiene la menor cantidad de impurezas en la red cristalina y de sulfuros asociados fué la muestra más reactiva (Huckleberry), mientras que la pirita que contiene una cantidad considerable de impurezas de sulfuros asociados es la menos reactiva (Brunswick).

Los resultados obtenidos en este estudio, sugieren que la presencia de sulfuros asociados a la pirita, es el parámetro más importante que afecta su reactividad durante las etapas iniciales del proceso de alteración a condiciones ambientales. En las etapas mas avanzadas de este proceso, la formación de capas pasivantes que recubren al mineral debe ser considerada como el factor principal para definir la reactividad de la pirita. Esto último se logro definir gracias a que la metodología empleada es también efectiva para comparar cambios en el estado superficial de la muestra después de diferentes tiempos de alteración.

La respuesta electroquímica de las muestras de pirita en conjunto con la evolución de la calidad química del lixiviado, pueden proveer información importante sobre la generación de ARD, tal como será demostrado posteriormente, en un estudio realizado con muestras de residuos mineros.



Caracterización de la reactividad de pirrotita



Capítulo 4

Caracterización de la reactividad de pirrotita

4.1 La reactividad de pirrotita

4.1.1 Estudios de oxidación de pirrotita

A diferencia de la pirita, los estudios sobre los mecanismos de reacción para la oxidación de la pirrotita (Fe1-xS) son escasos (Janzen et al., 2000; Hamilton y Woods 1981). Estos estudios reportan los efectos de algunas características de la pirrotita, tales como la estructura cristalina, área superficial y el contenido de impurezas en la red cristalina del mineral. En un estudio realizado con diferentes muestras de pirrotita, se observó que la velocidad de oxidación se incrementa en función del incremento de la relación atómica de S:Fe (Janzen et al., 2000); sin embargo, aún cuando se ha reportado la sustitución de níquel, cobalto, cobre y manganeso por el hierro presente en la estructura del mineral, no se ha encontrado una relación entre el contenido de estas impurezas con los cambios en la capacidad de oxidación del mineral (Janzen et al., 2000). En cuanto al efecto del área específica de la pirrotita sobre su velocidad de oxidación, se ha observado que entre mayor sea el área específica de la pirrotita, ésta se oxida más rápidamente. De hecho, se ha encontrado que la pirrotita tiene una área específica hasta 10 veces mayor que la pirita. Esta mayor área especifica se debe principalmente a la presencia de fracturas en la superficie de la pirrotita. Sin embargo, no se ha encontrado una relación de las características cristaloquímicas de la pirrotita con la formación de estas fracturas. Por otra parte, estudios realizados sobre la oxidación de pirrotita en distintos

medios reportan la formación de capas superficiales, las cuales recubren la superficie del mineral (Hamilton y Woods, 1981; Buckley y Woods, 1985; Buckley et al., 1988, Pratt et al., 1994a; Pratt et al., 1994b; Aiko, 1997). Por lo anteriormente descrito, se puede predecir que la cinética de oxidación de la pirrotita podría ser afectada por la disminución del área superficial conforme avanza el proceso de oxidación. La mayoría de los estudios realizados sobre la caracterización de las especies superficiales formadas durante la oxidación de pirrotita, emplean técnicas como XPS y Auger (Buckley et al., 1988; Pratt et al., 1994a, Pratt et al., 1994b). En estos estudios se reporta la formación de un sulfuro deficiente en metal en la superficie de la pirrotita y una capa de oxi-hidróxidos de hierro como capa externa. Sin embargo, debido al tiempo de alteración y a las condiciones a las cual fué sometida la pirrotita en estos estudios, no es posible establecer la influencia de la formación de estas capas en la evolución de la reactividad de la pirrotita. Por tal razón, en el presente estudio se presenta el estudio de la evolución del estado superficial de la pirrotita, utilizando la misma metodología empleada en el estudio de la reactividad de la pirita, con el fin de establecer las etapas involucradas en su mecanismo de alteración y el efecto de los cambios en el estado superficial de la pirrotita sobre su reactividad. Es importante decir que aunque un estudio comparativo de distintas muestras de pirrotita aportaría mayor información, en este estudio sólo se analiza una muestra de pirrotita, debido a la baja disponibilidad de fases puras de este mineral.

4.1.2 Materiales y métodos.

4.1.2.1 Mineral

La muestra de pirrotita utilizada en este estudio fué obtenida de la mina El Monte (Zimapán, Hgo.). La muestra fué recibida como fragmentos masivos de pirrotita y fué reducida a cristales de menos de 6 mm, utilizando una trituradora de quijadas. Se seleccionaron los cristales de pirrotita que no contenían capas de oxidación o inclusiones de otros minerales visibles. La pirrotita fué procesada sin la remoción de cantidades menores de ganga o impurezas. Se empleó un mortero de ágata para moler las partículas de pirrotita a un tamaño entre 105 y 150 µm. Las muestras molidas fueron tamizadas en seco utilizando tamices Tyler. Las muestras fueron conservadas en atmósfera inerte en presencia de nitrógeno dentro de un desecador cuando no eran utilizadas, para evitar su alteración.

4.1.2.2 Dispositivo de lixiviación

El dispositivo y el procedimiento de lixiviación fueron similares a los utilizados e_n la caracterización de las muestras de pirita (sección 3.2.14).

4.1.2.3 Caracterización química, mineralógica y electroquímica de pirrotita

Las técnicas y equipos utilizados en la caracterización mineralógica de la pirrotita fueron los mismos que los empleados para las muestras de pirita (sección 3.2.15). Para la caracterización de las fases minerales secundarias, formadas en el proceso de alteración de pirrotita, se empleó además la técnica de DRX utilizando un difractómetro marca Rigaku modelo DMAX 2200, equipado con un monocromador y un detector automático de fases. El sistema electroquímico utilizado en el análisis voltamperométrico de la pirrotita, fué similar al empleado para las muestras de pirita (sección 3.2.1.3).

4.1.3 Composición química y mineralógica de la pirrotita

A partir del análisis químico y mineralógico de la muestra, se realizó su reconstrucción mineralógica. De esta manera se determinó que la muestra de pirrotita contiene 97.9% de pirrotita, 0.9% de esfalerita, 0.7% de galena y 0.1% de arsenopirita. El estudio del contenido de impurezas en la red cristalina de la pirrotita indica que los cristales de pirrotita contienen níquel (10 ppm), cobre (0.17%), antimonio (45 ppm) y cobalto (30 ppm). La relación atómica S:Fe es de 1.12. De acuerdo a lo reportado por otros autores, para esta relación atómica, la pirrotita tiene una estructura monocristalina y su deficiencia en hierro provoca la formación de portadores de carga positivos (Shuey, 1975). La presencia de estos portadores de carga favorece la oxidación de la pirrotita.

4.1.4 Estudio voltamperométrico de la pirrotita

Con el fin de tener una referencia para el estudio de la evolución del comportamiento electroquímico de la pirrotita durante el proceso de alteración a

RCG 2000

Capitulo 4

condiciones ambientales, se estudió el comportamiento voltamperométrico y se determinó el mecanismo de oxidación de la pirrotita en NaNO₃ 0.1M.

En la figura 4.1a y 4.1b se presentan las respuestas voltamperométricas obtenidas para la pirrotita, cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva y negativa, respectivamente. Cuando el barrido es iniciado en dirección positiva, se observa un pico de oxidación (O1) que inicia en ~0.3 V (Figura 4.1a). Este pico presenta un proceso de pasivación seguida por una oxidación transpasiva (OT). Cuando la dirección de barrido se invierte, el pico de oxidación presenta una ganancia en la corriente con respecto al barrido directo, en el intervalo de 0.4 a0.1V. Además, aparecen varios procesos de reducción, R1 (0.04V), R2 (-0.2V), HR (-0.8V), R3 (-1.05 V) y R4 (-1.3V). Debido a la baja corriente involucrada en los procesos R1 y R2, sus picos son apenas apreciables en el intervalo de corriente utilizado en la figura 4.1. Finalmente, cuando el ciclo de potencial está por completarse, un segundo pico de oxidación (O2) se presenta en aproximadamente -0.47 V (Figura 4.1a).

Cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa (Figura 4.1b), un pequeño proceso de reducción se observa aproximadamente a -1.3V. Cuando se invierte la dirección del barrido, se observa un pico pequeño de oxidación similar a O2, mientras que el pico principal de oxidación (O1) presenta un comportamiento distinto al que se observa cuando el barrido inicia en dirección positiva. Es importante notar que el proceso de reducción R1, se observa en una forma más clara cuando el barrido de potencial inicia en dirección negativa.

4.1.4.1 Evaluación del mecanismo de óxido-reducción de la pirrotita: estudio voltamperométrico variando el potencial de inversión

Cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva, se observa que al invertir el potencial a E_{λ^+} de 0.1V y mayores, se presenta un proceso de oxidación pequeño. Durante el barrido inverso aparece un pico de reducción aproximadamente a -1.2 V (posiblemente R4) y el pico de oxidación (O2) a -0.45 V (4.2a). Para E_{λ^+} mayores de 0.2 V se observa una ganancia en la corriente obtenida durante el barrido inverso en el proceso de oxidación, sin embargo, las

características del proceso de reducción son similares cuando E_{λ^+} se invierte a 0.1 V (Figura 4.2a). Para $E_{\lambda+}$ mayores que 0.3 V y menores que 0.5 V, el pico de oxidación mantiene el comportamiento se sigue presentando la ganancia en la corriente, pero la magnitud de ésta es mucho mayor y aumenta en función del incremento de $E_{\lambda+}$. Durante el barrido inverso aparecen dos picos de reducción: uno en aproximadamente -0.4V (posiblemente R2) y otro en aproximadamente 1.05V (R3), mientras que la corriente involucrada en el pico R4 aumenta (Figura 4.3b). Cuando $E_{\lambda+}$ es mayor que 0.5V se presenta una pasivación en el pico de oxidación (O1), seguida por una oxidación transpasiva a potenciales ~0.55V, mientras que durante el barrido inverso aparece un cuarto pico de reducción (R1) a 0.04 V y un hombro de reducción (RH) a -0.85V (Figura 4.3). En función de cómo fué incrementando el E_{λ^+} a partir de 0.5V hasta 0.8 V, todos los procesos de reducción aumentaron. De todos los procesos de reducción, el pico R4 tiene un incremento más notable. Por otra parte, la amplitud del pico O2 aumento en este intervalo de potencial. Es importante notar la relación existente entre el pico R4 y O2, donde la magnitud de la corriente de O2 depende en forma directamente proporcional al cambio en la magnitud de R4.

4.1.4.2 Etapas involucradas en el mecanismo de oxidación de pirrotita

Con los resultados del estudio de variación de E_{λ^+} , se puede proponer que el proceso de oxidación electroquímica de pirrotita en NaNO₃ 0.1M, se lleva a cabo en tres etapas. La primera etapa se presenta a E_{λ^+} entre 0.1 y 0.25 V, la cual puede estar relacionada con la formación de un sulfuro deficiente de metal, tal como fué reportado por Hamilton y Woods (1988), según:

 $FeS_{1.12} \rightarrow Fe_{1-x}S_{1.12} + xFe^{2+} + 2xe^{-}$ [4.1-1]

RCG 2000



Figura 4.1.- Voltamperogramas típicos de CPE-pirrotita en NaNO₃ 0.1M; cuando el barrido de potencial se inicia en dirección positiva (a) y dirección negativa (b). v = 20 mV.s⁻¹. Las figuras en los recuadros muestran las zonas de baja corriente de la respuesta voltamperométrica correspondiente.



al andos 8 ab noisempl al obstitient onto sert letem ab autointos abibien al La reducción de este producto está asociada al pico R4^o en aproximadamente -1.2V, de acuerdo a:

 $Fc_{1-x}S_{1,12} \rightarrow (1-x)Fe^{2x} + 1.12S^{\circ} + 2(1-x)e^{-x} [4, 1-3]$

$Fe_{1-x}S_{1.12} + xFe^{2+} + 2xe^{-} \rightarrow FeS_{1.12}$ [4.1-2]

ol omos lat ./ 4.0- as attentionation odese avell se cessora atta abrob laistatoq la Debido a la alta reactividad de la pirrotita, la formación de estas especies puede llevarse a cabo incluso durante el manejo y preparación de las muestras, tal como se observa en el estudio iniciado en dirección negativa, donde se observa la aparición de R4 y O2. El origen de O2 se explicará más adelante.

RCG 2000



Figura 4.3.- Voltamperogramas típicos de CPE-pirrotita en NaNO₃ 0.1 M. Los voltamperogramas fueron obtenidos variando el $E_{\lambda+}$: [---] 0.4 V y [--] 0.55 V; y [--] 0.7 V. En el recuadro se observa la zona de baja corriente obtenida en estos voltamperogramas.

Es importante decir que el proceso de formación del sulfuro deficiente de metal puede ser llevado a cabo en al menos dos sub-etapas, tal como lo sugieren las diferencias observadas entre el intervalo de 0.1 a 0.25V (Figura 4.2), donde se presentan diferencias en el proceso de oxidación (se presenta la ganancia de corriente durante el barrido inverso), mientras que un solo pico de reducción es observado (R4).

La pérdida continua de metal trae como resultado la formación de S° sobre la superficie del mineral, de acuerdo a:

$$Fe_{1-x}S_{1.12} \rightarrow (1-x)Fe^{2+} + 1.12S^{\circ} + 2(1-x)e^{-}$$
[4.1-3]

El potencial donde este proceso se lleva acabo preferentemente es ~0.4V, tal como lo demuestra la aparición del pico de reducción R3 cuando E_{λ^+} tiene este valor. Este proceso presenta las características de una especie superficial (pico agudo), sin

se observa en el estudio iniciado en dirección negativa, donde se observa la aparición de R4 y O2. El origen de O2 se explicará más adelante.

embargo conforme se incrementa el $E_{\lambda+}$, el S^o formado aumenta hasta formar una capa pasivante a potenciales ~ 0.5 V.

Por otra parte, a potenciales superiores a 0.4V el Fe²⁺ liberado se oxida de acuerd₀ a la siguiente reacción:

$$Fe^{2+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$$
 [4.1-4]

Esto fué demostrado por la aparición del proceso de reducción característico para especies solubles de Fe(III) (pico R2). El hecho de que el pico R2 sea muy pequeño se debe a que las especies electroactivas solubles migran de la interfase hacia el seno de la solución.

El hierro y azufre presentes en la interfase del electrodo pueden formar un sulfuro de hierro diferente a la pirrotita de acuerdo a

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$$
 [4.1-5]

 $S^\circ + Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow FeS$ [4.1-6]

La formación electroquímica de este sulfuro de hierro ocurre a potenciales muy cercanos a la reducción de S°, de ahí el cambio en la forma del pico de reducción R3.

La última etapa de la oxidación electroquímica de pirrotita consiste en el rompimiento de la capa pasivante de azufre, a potenciales mayores de 0.55V, lo cual se lleva a cabo por la oxidación de S° de acuerdo a:

$$1.12S^{\circ} + 4H_2O \rightarrow 1.12SO_4^{-} + 8H^{+} + 6e^{-}$$
 [4.1-7]

Es importante mencionar que una cierta cantidad de S° en la interfase vuelve a ser generado cuando el barrido de potencial es invertido, tal como lo indica el pico de oxidación que aparece a potenciales ~ 0.5V en el proceso de oxidación O1. Este S°

generado participaría en la formación de otra especie de sulfuro de hierro en el proceso HR.

El proceso de oxidación O2, cuyo potencial de pico es ~-0.47 V, puede estar relacionado con la oxidación del sulfuro de hierro formado por el proceso de reducción R4; sin embargo, cabe mencionar que este pico puede involucrar además de este proceso, la oxidación de otras especies formadas durante la reducción, tal como el FeS, formado en R3. El hecho de que la oxidación de los distintos sulfuros de hierro podría presentarse a potenciales muy cercanos, puede ser la causa del incremento de la amplitud del pico O2, para $E_{\lambda+}$ mayores de 0.55V.

4.1.5 Evolución química del lixiviado

La figura 4.4 presenta la evolución de la química del lixiviado de pirrotita para pH, hierro, plomo y cinc disueltos en función del tiempo de lixiviación. Durante las primeras tres semanas se observa una disminución del pH. El pH presenta una alta inestabilidad entre 3 y 6 semanas, pero después de esto aumenta hasta alcanzar un valor cercano a 5.5 a 10 semanas de lixiviación. El hierro presenta la más alta disolución de todos los metales analizados (Figura 4.4b). Después de una disolución rápida de hierro, su concentración en el lixiviado disminuye después de la cuarta semana de lixiviación. El plomo en el lixiviado presenta su concentración más alta a 1 semana de lixiviación, para posteriormente disminuir durante el transcurso de 2 y 3 semanas (Figura 3.16c). Es importante notar la baja concentración de cinc en el lixiviado (~1 mg/L) durante todo el proceso de alteración (Figura 4.4d).

4.1.6 Evolución del comportamiento electroquímico de la pirrotita

La evolución del estado superficial de la pirrotita observada durante el proceso de alteración, debe tener efectos importantes en la reactividad del mineral, por lo cual se realizó un estudio voltamperométrico de la pirrotita después de 1, 2, 4, 8 y 10 semanas de lixiviación, con el fin de observar los cambios en la reactividad electroquímica durante el proceso de alteración (Figura 4.5).



Figura 4.4.- Evolución química de lixiviado de pirrotita para a) pH, b) hierro, c) cinc y d) plomo disueltos en función del tiempo de lixiviación.

En la figura 4.5a, se presenta la evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirrotita iniciando el barrido en dirección positiva, después de 1, 2 y 4 semanas de lixiviación En esta figura podemos observar que después de 1 y 2 semanas de lixiviación, el proceso de oxidación O1 disminuye y el potencial donde este proceso inicia presenta un desplazamiento hacia valores menores. Los picos de reducción R1 y R2 forman uno solo, al igual que R3 y R4. La magnitud de la corriente involucrada en los procesos de reducción aumenta en función del tiempo de lixiviación, lo cual puede indicar que las especies formadas en el proceso O1 también se forman durante la alteración química. Para 4 semanas de lixiviación, se observan cambios importantes en el comportamiento voltamperométrico de la pirrotita; el proceso de oxidación de la pirrotita con este tiempo de lixiviación inicia a potenciales menores (~0.19 V) y se observa una disminución importante en la magnitud de la corriente involucrada. Además, un nuevo pico de oxidación (O3) se observa a -0.85 V. Por otra parte, el proceso de reducción constituido por R3 y R4, se convierte en un solo proceso de forma aguda.

En la figura 4.5b se presenta la evolución del comportamiento voltamperométrico de la pirrotita, iniciando el barrido de potencial en dirección positiva, después de 4, 6, 8 y 10 semanas de lixiviación. Es importante notar que para estos tiempos de de pirrotita comportamiento lixiviación las muestras presentan un voltamperométrico muy similar entre ellas. Sin embargo, la reproducibilidad limitada observada para estos tiempos de lixiviación indica una alta heterogeneidad en la superficie de las muestras. La tendencia en el comportamiento voltamperométrico de estas muestras, en función del tiempo de lixiviación, fué la disminución del proceso de oxidación O1 y el incremento de la corriente involucrada durante todos los procesos de reducción, así como los de oxidación O2 y O3.

La figura 4.6 presenta la evolución del comportamiento voltamperométrico, cuando el barrido es iniciado en dirección negativa, para la pirrotita sometida a diferentes tiempos de lixiviación. En la figura 4.6a se presentan los voltamperogramas obtenidos para la pirrotita sin lixiviar y después de 1, 2 y 4 semanas de lixiviación. En esta figura se puede observar que después de una semana de lixiviación aparece un proceso de reducción (R1). Este pico empieza en aproximadamente -0.1 V y es adicional al pico reportado para la pirrotita sin lixiviar. Cuando el barrido cambia de dirección aparece, un pico de oxidación a un potencial similar al del proceso de oxidación O2. La corriente asociada al pico de oxidación O1 y el potencial donde este proceso inicia disminuyen en forma considerable, esto puede estar relacionado con la aparición de otro proceso de oxidación (O4), anterior al pico O1. Para la pirrotita después de 2 semanas de lixiviación, se presentó un comportamiento similar, pero la magnitud de cambios parecen ser mayores que para 1 semana, además el pico de reducción parece estar formado por dos procesos.

De la misma manera que el estudio voltamperométrico iniciando en dirección positiva, para este caso se presentaron importantes cambios en el comportamiento voltamperométrico para la muestra de pirrotita después de 4 semanas de lixiviación.



Figura 4.5.- Evolución de la respuesta voltamperométrica de CPE-pirrotita a diferentes tiempos de lixiviación. El barrido de potencial fué iniciado en dirección positiva a 20 mV.s⁻¹
a) [-] sin lixiviar, [-] 1 semana, [-] 2 semanas y [-] 4 semanas;
b) [-] 4 semanas, [-] 6 semanas, [-] 8 semanas y [-] 10 semanas.





Caracterización de la reactividad de pirrotita

El proceso de reducción se incrementa en forma importante y aparece un pico de oxidación O3 en -0.85V. Además, el potencial donde el proceso de oxidación inicia continúa disminuyendo, debido al incremento en la corriente involucrada en el proceso de oxidación O4. La respuestas voltamperométricas de la pirrotita después de 6, 8 y 10 semanas presentan comportamientos similares al obtenido para la pirrotita a 4 semanas.

que la pendiente general global del voltamperograma presenta una disminución Como se puede observar en la descripción anterior, el comportamiento voltamperométrico de la pirrotita es fuertemente afectado por el proceso de alteración, de hecho es presumible que el mecanismo de alteración química sigue un mecanismo similar al de la oxidación electroquímica del mineral, lo cual fué señalado por el incremento de los procesos de reducción, así como de los procesos de reoxidación asociados a ellos, conforme la alteración es avanzada. Sin embargo, es difícil establecer con certeza la etapa del mecanismo de oxidación electroquímica que se favorece en función del tiempo de lixiviación, esto debido a que las variaciones en el proceso de oxidación electroquímica de las muestras alteradas, sólo muestran cambios globales, mientras que los cambios específicos no son observados con claridad. Con el fin de hacer más notables los procesos involucrados en el proceso de oxidación electroquímica de la pirrotita alterada, los voltamperogramas fueron analizados cambiando la escala de corriente al sistema logarítmico, ya que de esta manera los cambios en la pendiente de la repuesta electroquímica indican las diferentes etapas del proceso en estudio.

Figura 4.7.- Respuesta voltamperométrica de CPE-Pirnotita con distintos trempos de

En la figura 4.7 se presenta la respuesta voltamperométrica en escala logarítmica de la pirrotita sin lixiviar y para los tiempos de oxidación en los que se presentan los principales cambios (2, 4, 10 semanas). Con el fin de hacer más clara la comparación, sólo se presenta el barrido directo de la zona anódica para la respuesta voltamperométrica obtenida en cada etapa. En el voltamperograma de la pirrotita sin lixiviar se observan dos pendientes importantes: una de 0.05V a 0.24V y la segunda desde 0.24V hasta el punto en que se presenta la oxidación transpasiva. Estas dos pendientes y la oxidación transpasiva representan las tres etapas del mecanismo de oxidación electroquímica de pirrotita, lo cual concuerda con el estudio de variación de potencial de inversión. Es importante notar que al Capitulo 4

principio del barrido (intervalo de -0.4 a 0 V) se presentan algunas variaciones en la pendiente de la respuesta voltamperométrica, que podrían estar relacionadas con las sub-etapas de formación del sulfuro deficiente de metal. En el voltamperograma obtenido para la pirrotita con 2 semanas de lixiviación (Figura 4.3), también se observan los tres procesos (dos pendientes y la oxidación transpasiva), pero es importante notar que el intervalo de potencial para el primer proceso disminuye, y que la pendiente general global del voltamperograma presenta una disminución.



Figura 4.7.- Respuesta voltamperométrica de CPE-Pirrotita con distintos tiempos de lixiviación. [-] sin lixiviar, [-] 2 semanas, [-] 4 semanas y [-] 10 semanas. El barrido directo de los voltamperogramas iniciados en dirección positiva es graficado en escala logarítmica.

En el voltamperograma a escala logarítmica para la pirrotita con 4 semanas de lixiviación, se observa que el cambio de pendiente en 0.24V desaparece completamente, presentándose sólo una inflexión muy poco apreciable en ~0.1V, mientras que la oxidación transpasiva se sigue presentando. (Figura 4.5). Es importante notar que para este voltamperograma la pendiente es todavía menor que para las muestras con menor tiempo de lixiviación. Además, se presenta una disminución en la pendiente de la curva obtenida. Para la pirrotita con 10 semanas

de lixiviación, nuevamente se presenta un cambio en la pendiente de la respuesta voltamperométrica, pero éste se presenta a potenciales de ~ 0.1V, lo cual indica que es un proceso diferente al observado para las pirrotitas con menos tiempo de lixiviación. Es importante notar que el proceso de pasivación ya no es tan importante para este caso. Este comportamiento puede estar relacionado a los fuertes cambios en el estado superficial de la pirrotita, y podría considerarse que para tiempos de lixiviación de 4 a 10 semanas la superficie que está siendo oxidada corresponde a una superficie distinta a la oxidada para las primeras etapas de alteración.

4.1.7 Estudio de la evolución del estado superficial de la pirrotita durante la alteración química

4.1.7.1 Especies formadas en la superficie de la pirrotita durante el proceso de alteración

Si se considera que el primer proceso del mecanismo de oxidación está relacionado a la formación de un sulfuro deficiente de metal, la disminución de la etapa asociada a este proceso, sugerida por el voltamperograma logarítmico para 2 semanas de lixiviación, puede ser indicativo de que la formación del sulfuro deficiente de metal está siendo favorecida para este tiempo de lixiviación, además la disminución en la pendiente global del voltamperograma, debe estar relacionada a la formación de una capa que limita el transporte de masa en la solución. Esta capa debe ser una capa porosa de precipitados de hierro, formada a partir de hierro disuelto desde las primeras etapas de alteración (Figura 4.4). La formación de una capa de esta naturaleza ha sido reportada previamente (Aiko, 1997). A 4 semanas de lixiviación, la desaparición completa de la pendiente que corresponde al primer proceso, es indicativa de una alta formación del sulfuro deficiente de metal para este tiempo de lixiviación. Además, el comportamiento tan distinto entre la pirrotita para las primeras etapas de alteración y la pirrotita con más de 4 semanas de lixiviación, indica la formación de capas superficiales, adicionales a las capas de oxi-hidróxidos de hierro y al sulfuro deficiente de metal. Esto puede ser debido a que la salida del hierro de la estructura del sulfuro deficiente de metal, trae consigo la formación de

azufre elemental en la superficie del mineral, de acuerdo a la reacción 4.1.3. Con el

Capitulo 4

fin de observar si la formación de la capa de azufre en la superficie de la pirrotita es lo que provoca el cambio en el comportamiento voltamperométrico de la pirrotita, se realizó un estudio voltamperométrico de pirrotita con 10 semanas de lixiviación, a la cual se le removieron las especies oxidadas de hierro a través de un lavado. Este lavado se realizó con una mezcla de ácido oxálico y oxalato de amonio, la cual es selectiva para especies de oxi-hidóxido de hierro (Bousserrhine, 1995). Una comparación entre el voltamperograma obtenido para la pirrotita con 10 semanas de lixiviación lavada y la muestra sin lavar se presenta en la figura 4.8. En esta figura se puede observar que el comportamiento voltamperométrico entre estas dos muestras es prácticamente el mismo, lo cual es indicativo que para tiempos de lixiviación mayores 4 semanas, no es la capa de oxi-hidóxidos de hierro la que influencia el comportamiento voltamperométrico de la pirrotita, lo que deja mas claro la formación de una tercera capa superficial, la cual, como se ha dicho anteriormente, debe estar constituida principalmente por azufre elemental.



Figura 4.8.- Comparación del comportamiento voltamperométrico de la pirrotita con 10 semanas de lixiviación, con y sin capa superficial de oxi-hidróxido de hierro.
[--] muestra lavada con ácido oxálico y oxalato de amonio y [--] muestra sin lavar

RCG 2000

Con el fin de comprobar esta hipótesis, se realizaron estudios de caracterización del estado superficial de la pirrotita utilizando Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Difracción de rayos X (DRX).

4.1.7.2 Caracterización superficial por MEB

La evolución del estado superficial de la pirrotita durante el proceso de alteración se presenta en las imágenes obtenidas con el MEB de la figura 4.9. En la figura 4.9a se presenta el estado superficial de la pirrotita sin alterar, en esta imagen no se alcanza a detectar la presencia de alguna capa superficial. En las figuras 4.9b a 4.9f, se presentan los cambios que sufre la superficie de la pirrotita después de 1, 2, 4, 6 y 10 semanas de lixiviación. En estas imágenes se observa que para una semana de lixiviación una capa delgada (~2 µm) aparece recubriendo la pirrotita, esta capa fué analizada por EDX y el análisis revela que es una capa rica en hierro y oxígeno, debido a que esta capa es muy delgada, no es posible realizar un análisis cuantitativo por espectrometria de rayos-X acoplada al MEB (Figura 4.9b). Sin embargo, de acuerdo a los resultados del análisis electroquímico, esta capa corresponde a una capa de oxi-hidóxidos de hierro. Después de 2 semanas de lixiviación, se observa que el espesor de la capa que recubre la pirrotita no aumentó considerablemente, sin embargo se observa que para este tiempo de lixiviación se presenta la formación de una zona caracterizada por una apariencia porosa (Figura 4.9c). El análisis de EDX para esta zona porosa en la superficie de la pirrotita revela una disminución de la concentración de hierro en la estructura de la pirrotita, lo cual podría sugerir la formación del sulfuro deficiente en metal. Para 4 semanas de lixiviación, la capa exterior alcanza un espesor entre 5 y 10 µm, mientras que la zona deficiente en hierro es más amplia, apareciendo una tercera capa, la cual se forma entre las dos capas descritas, siendo esta tercera capa muy delgada y amorfa (Figura 4.9d). El análisis de EDX indica que esta capa es rica en azufre. Para tiempos mayores de lixiviación, el espesor de cada una de las capas va aumentando en función del tiempo de lixiviación (Figuras 4.9e y 4.9f). Los análisis de EDX para cada una de las capas superficiales de la pirrotita se reportan en el apéndice 3.



Figura 4.9.- Imágenes por microscopía electrónica de barrido de las muestras de pirrotita: a) sin lixiviar (libre de capas superficiales); y después de diferentes tiempos de lixiviación:

b) 1 semana, c) 2 semanas, d) 4 semanas, e) 6 semanas y f)10 semanas.
Po = pirrotita y los números indican: 1) fase rica en hierro y oxígeno, 2) fase con contenido de hierro menor al de la estructura de pirrotita, y 3) fase rica en azufre. Las imágenes (b) a (f), son cortes transversales de las partículas minerales.

Caracterización de la reactividad de pirrotita

Además de estas muestras se realizó un análisis de MEB para la muestra a 10 semanas, a la cual se le removieron los precipitados de oxi-hidróxido de hierro (Figura 4.10). En esta imagen se puede observar cómo se han removido las especies de hierro y queda una capa de precipitados amorfos. El análisis por EDX para esta capa reveló que está constituida en su mayoría por azufre (Figura A.3.1 en apéndice 3).



Figura 4.10.- Imágenes por microscopía electrónica de barrido de la muestra de pirrotita a 10 semanas de lixiviación. a) Con precipitados de oxi-hidróxido de hierro y b) libre de especies oxidadas de hierro. S = escamas o capas amorfas de azufre elemental

4.1.7.3 Estudio de DRX para muestras alteradas de pirrotita

Con el fin de obtener información sobre la naturaleza de las especies formadas durante el proceso la alteración, y así corroborar lo establecido por el estudo electroquímico, se realizó un estudio por difracción de rayos X. Los difractogramas que se presentan en la figura 4.11 corresponde a las muestras de pirrotita sn lixiviar y con 2, 4 y 10 semanas de lixiviación. En el difractograma para dos semanas de lixiviación, se detectó además de pirrotita, la presencia de una especie amorfa. En este difractograma también se observa la señal apenas detectable de una especie de composición similar a goetita (FeOOH) (Figura 4.11). Después de 4 semanas de lixiviación, se observa una disminución en la magnitud de los picos





característicos de la pirrotita, mientras que la señal de la goetita se incrementan (Figura 4.11). A 10 semanas de lixiviación, la especie amorfa, ya no es significativa, lo que facilitando la detección de los picos correspondientes al azufre elemental, mientras que la magnitud de los picos correspondientes a la goetita incrementan aún más. A este tiempo de lixiviación el difractograma de la muestra sólo presenta los picos principales de la pirrotita (4.11). Estos resultados confirman la formación de las capas de oxi-hidróxidos de hierro (goetita) y de azufre elemental, sin embargo no dan información precisa sobre la presencia del sulfuro deficiente de metal detectado por el estudio electroquímico y observado por MEB. Es importante señalar que la formación del sulfuro deficiente de metal podría provocar el desplazamiento de los picos de difracción de pirrotita, sin embargo, un análisis de la posición de los picos de la pirrotita a los distintos tiempos de lixiviación no revela un desplazamiento suficiente que sugiera la presencia del sulfuro deficiente de metal (la desviación medida entre picos es de ±0.04 grados). Si la continua salida del hierro de la estructura de pirrotita provoca un cambio en la estructura del sulfuro, la concentración del sulfuro con esta nueva estructura posiblemente esta por debajo del limite de detección de la técnica de DRX, por lo que no sería detectado por esta técnica; o bien, esta nueva especie posee una estructura amorfa que podría corresponder a la fase amorfa detectada incluso para la pirrotita sin lixiviar. En este estudio por difracción de rayos-X no se cuenta con los argumentos suficientes para poder establecer con certeza si el sulfuro deficiente de metal es una especie amorfa o no, o si se presenta por debajo del limite de detacción de la técnica. Sin embargo, la presencia de este sulfuro fué plenamente demostrada por MEB.

4.1.8 Factores que afectan la reactividad de la pirrotita

La alta reactividad de la pirrotita ha sido reportada por varios autores (Janzen *et al.*, 2000; Jambor, 1994). En el presente trabajo, esta reactividad fué señalada por la rápida disolución de hierro en las primeras etapas del proceso de alteración. Sin embargo, después de 3 semanas, la concentración de hierro en el lixiviado disminuye. Esta disminución del hierro disuelto, ciertamente se debe a la formación de precipitados de hierro sobre la superficie de la pirrotita. La presencia de estos precipitados de hierro como resultado de la oxidación de pirrotita fué propuesta en este trabajo en base al estudio electroquímico, y fué corroborada con observaciones al MEB e identificada como goetita por DRX. La formación de precipitados similares sobre la superficie de pirrotita fué observada por Aiko (1997). Con la información obtenida por el estudio electroquímico se pudo establecer que en la superficie del mineral además de esta capa de goetita, se forma un sulfuro deficiente de metal, y una capa de azufre, lo cual también fué corroborado con observaciones al MEB y por DRX.

Con el estudio electroquímico de la muestra con y sin especies oxidadas de hierro, se observó que la capa de azufre superficial es la que rige el comportamiento

voltamperométrico de la pirrotita con más de 4 semanas de lixiviación. Estos resultados sugieren que la formación de la capa superficial de azufre, afecta en forma más significativa a la reactividad de la pirrotita en comparación a la capa de goetita. Esto puede ser provocado por una estructura menos porosa de la capa de goetita.

De acuerdo a la serie galvánica, la pirrotita es uno de los minerales con el menor potencial en reposo (Abramov y Avdohin, 1997). Por lo tanto la pirrotita debería de ser favorablemente disuelta en presencia de cualquier impureza sulfurosa, de manera inversa de como lo fué la pirita. Este hecho fué corroborado por la baja disolución de cinc proveniente de la esfalerita, aún cuando una considerable cantidad de este sulfuro se encuentra presente como impureza. De la misma forma, se esperaría una baja disolución de plomo a partir de galena, sin embargo, una considerable disolución de plomo se presenta, lo cual puede ser provocado por una interacción galvánica de la galena con la arsenopirita, tal como se observa en la imagen obtenida al MEB (Figura 4.12). En esta imagen se observa una partícula de galena altamente corroída, mientras que la arsenopirita se encuentra sin alteración.



Figura 4.12.- Imagen de microscopía electrónica de barrido para una asociación galena (Gln) y arsenopirita (Api) en la muestra de pirrotita. La partícula de galena presenta una superficie corroída, mientras que la arsenopirita no presenta señales de alteración.

A pesar de que las interacciones entre la pirrotita y las impurezas presentes en la muestra podrían tener una influencia importante en la reactividad de la pirrotita, la

formación de capas superficiales de oxi-hidróxidos de hierro y azufre elemental, es tan rápida y de una manera tan significativa, que su efecto debe sobrepasar al efecto de las impurezas, tal como lo indica la evolución del pH y los metales en el lixiviado.

4.1.9 Conclusiones

Con el empleo de la voltamperometrica cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón, fué posible establecer el mecanismo de oxidación de la pirrotita en $NaNO_3$ 0.1M.

Una vez mas, el estudio sistemático utilizando la combinación de la voltamperometría cíclica y técnicas de caracterización de minerales permitió estudiar la evolución de la reactividad de pirrotita durante el proceso de alteración. Gracias a este estudio fué posible establecer que la pirrotita durante el proceso de alteración química a condiciones ambientales sigue un mecanismo similar al establecido en el estudio voltamperométrico.

La formación de capas superficiales de oxi-hidróxidos de hierro y ezufre durante el proceso de alteración de la pirrotita es el principal factor que afecta la reactividad de la pirrotita.

a l'un anti cur the elevis tession o tideoq situationes elevis estast.

Capítulo 5

Caracterización de la reactividad de residuos mineros



Capítulo 5

Caracterización de la reactividad de

residuos mineros

5.1 Predicción del drenaje ácido de roca

5.1.1 Introducción

En la actualidad, los proyectos y actividades mineras, así como la mayoría de la actividades industriales, buscan un desarrollo sustentable en sus procesos, donde no solamente es suficiente para considerar un proyecto viable, el tener un buen yacimiento a explotar y poseer un mercado asegurado para sus productos, sino que también es necesario considerar los efectos sociales y ambientales que la actividad minera trae consigo. Debido a la importante preocupación de conservar el medio ambiente libre de impactos, los aspectos ambientales deben ser considerados como el principal factor para evaluar la eficiencia de los procesos industriales, ya que se deben también considerar los egresos que provoca el control de los residuos industriales.

Como se ha descrito en este estudio, la generación de ARD a partir de los residuos producidos por la explotación de minerales sulfurosos polimetálicos es el principal problema ambiental que enfrenta la industria minera dedicada a la extracción de metales base y metales preciosos (Ripley *et al.*, 1996; Kontopoulos, 1998). Las características autocatalíticas de la generación de ARD hace que éste sea muy dificil

Capitulo 5

de controlar una vez iniciado el proceso, representando esto ultimo un gasto altamente considerable (Kontopoulos, 1998). Por tal razón, es necesario contar con un programa eficiente de manejo o gestión de los residuos que contienen sulfuros, con el proposito de prevenir la generación de ARD.

5.1.2 Programas de predicción de ARD

Para la operación de una mina de manera ambientalmente responsable, es necesario contar con herramientas de predicción del comportamiento de los residuos bajo condiciones ambientales. Debido a sus características, la predicción de ARD involucra la predicción de la lixiviación de especies metálicas y de la generación de acidez, lo cual está directamente relacionado con la capacidad oxidativa y/o la reactividad de los residuos (Price *et al.*, 1997).

Un programa de predicción debe: a) identificar los diferentes materiales producidos por la operación minera, b) Predecir la lixiviación de metales y la generación de acidez por la alteración de los residuos (estériles mineros, residuos del procesamiento, etc.) en las formas y condiciones que serán expuestos, y c) crear estrategias de seguimiento, mitigación y manejo de los materiales de acuerdo a su potencial de generación de ARD (Kontopoulos, 1998).

Para la predicción de ARD se requiere establecer un programa detallado de pruebas y análisis, el cual puede estar basado en los procedimientos generalmente usados, pero sin pasar por alto que cada sitio minero posee características geológicas propias. El procedimiento normalmente empleado para predecir el potencial de generación de ARD por la alteración de residuos mineros, comienza con la determinación de un balance entre los componentes de la muestra generadores de acidez y aquéllos que la consumen, lo cual se realiza a través de las llamadas pruebas estáticas (Kontopoulos, 1998). Estas pruebas son rápidas y sencillas de realizar, permitiendo clasificar a las muestras con base a criterios de la capacidad de las muestras por generar ARD. A las muestras, que bajo los criterios de las pruebas estáticas son clasificadas como potencialmente generadoras de ARD, se les somete enseguida a las denominadas pruebas cinéticas, las cuales evalúan el

potencial neto y real de generación de acidez, así como la calidad química del drenaje generado en función del tiempo de exposición (Kontopoulos, 1998). Los resultados obtenidos durante el periodo en el cual se aplican las pruebas cinéticas (semanas, meses o años) son finalmente extrapolados a situaciones reales o de campo empleando modelos matemáticos (Kontopoulos, 1998).

5.1.3 Pruebas estáticas

Las pruebas estáticas es un término que se emplea para describir el análisis que determina las características de la muestra en un espacio único de tiempo. Existe una gran variedad de análisis para las pruebas estáticas, de los cuales el mas común es el balance ácido-base de las muestras (ABA, por las siglas de "acid-base accounting"). Esta prueba se realiza con el fin de determinar el balance entre los componentes de la muestra productores de acidez y los consumidores de acidez (neutralizadores) y está constituida por:

- Cálculo del potencial de acidez (AP) de la muestra, el cual se hace a partir del contenido total de azufre, azufre-sulfato y azufre sulfuro.
- Medición del potencial de neutralización (NP) de la muestra.
- Medición del pH de la pulpa.

A partir de estos valores calculados se determinan el Potencial neto de neutralización (NNP) con la diferencia NP-AP, y el índice de potencial de neutralización (NPR) con la relación NP/AP. Los valores de AP, NP y NNP son normalmente expresados en kg CaCO₃ equivalente/tonelada de muestra.

5.1.3.1 Potencial de acidez (AP)

El procedimiento recomendado para determinar el potencial máximo de generación de acidez, es calcular contenido de azufre en forma de sulfuro que contiene la muestra, y considerar que éste está asociado totalmente con la pirita, la cual toma parte en la siguiente reacción de generación y consumo de acidez:

$$FeS_2 + 3.75 O_2 + 5.5H_2O + 2CaCO_3 \rightarrow Fe(OH)_3 + 2CaSO_4.2H_2O + CO_2$$
 [5.1-1]

De acuerdo a esta reacción, un mol de $CaCO_3$ se requiere por cada mol de $S_{sulfuro}$, por lo que:

AP (kgCaCO₃/t de muestra) = $(1000/32) \times \%$ de S_{sulfuro} [5.1-2]

5.1.3.2 Potencial de neutralización (NP)

Existen dos maneras recomendables para medir el NP:

a) La determinación experimental a partir de la medición de la cantidad de HCl necesaria para consumir los minerales neutralizantes de la muestra, conocido como procedimiento de Sobek (Morin y Hutt, 1997).

 b) Calculando directamente el contenido de carbonatos de la muestra (Carb-NP).
 Este procedimiento provee tanto la evaluación de la muestra, como el entendimiento de los principios mineralógicos que rigen el comportamiento de la muestra.

De estos dos procedimientos, el más recomendado es el de Sobek, ya que ha sido ampliamente utilizado y provee una base práctica de comparación (Morin y Hutt, 1997).

5.1.3.3 Criterios de evaluación del Balance Acido-Base (ABA)

Los criterios de evaluación para las pruebas ABA fueron establecidos a partir de la determinación del ABA de muestras a las cuales se les conoce su capacidad de generación de ARD. Dichos criterios se muestran en la Tabla 5.1.

5.1.4 Pruebas cinéticas

Las pruebas cinéticas proveen una medida del funcionamiento dinámico o reactividad de las muestras en función del tiempo (Morin y Hutt, 1997). Las pruebas cinéticas pueden proveer información de predicción que incluye:
- Velocidad relativa de generación y neutralización de acidez de la muestra, lo cual determina si la muestra producirá acidez.
- Tiempo en el que iniciará el ARD, lo cual indica el tiempo con el que se cuenta para iniciar las acciones preventivas.
- Calidad química del drenaje y de la carga de agua resultante.

Tabla 5.1.- Criterios de evaluación de los resultados de la pruebas ABA para ladeterminación del potencial de generación de ARD (Morin y Hutt, 1997).

Potencial de ARD	NPR = NP/AP Inicial	Comentarios
Muy Posible	< 1:1	Alta probabilidad de generar ARD
Posible	1:1 a 2:1	Probabilidad de generación si el NP es insuficientemente reactivo o si se consume más rápido que los sulfuros
Bajo	2:1 a 4:1	Potencialmente no generadoras de ARD a menos que se presenten sulfuros extremadamente reactivos, en combinación de material neutralizante insuficientemente reactivo
Ninguno	>4:1	No se requieren más pruebas de predicción de ARD a menos que el material vaya a ser empleado como fuente de alcalinidad

No existe una metodología estándar para las pruebas cinéticas, pero el procedimiento más empleado son las pruebas en celdas húmedas (Kontopoulos, 1998). Las celdas húmedas consisten en cilindros de acrílico que contienen una cierta cantidad de muestra. A las celdas se les bombea aire continuamente a través o sobre la muestra. De manera cíclica las muestras son expuestas a condiciones alternadas de aire húmedo y de aire seco, un día de lixiviación, aunque estas condiciones pueden ser modificadas de acuerdo al ambiente que se desee simular. Después de las lixiviaciones, las muestras de lixiviado son colectadas y analizadas.

Capitulo 5

Con los resultados del análisis se calcula la producción de sulfatos y de metales disueltos por unidad de volumen de muestra y por unidad de tiempo. Los ciclos se repiten usualmente de 8 a 10 semanas, pero algunas columnas pueden durar incluso algunos años, de acuerdo al tipo de muestra (Kontopoulos, 1998).

Las celdas húmedas modelan las reacciones de producción y consumo de ácido bajo los ciclos húmedos y secos del ambiente. Los aspectos que se evalúan en estas pruebas son la evolución de los parámetros particulares del lixiviado, tales como el pH, sulfatos, y la carga de metales en función del tiempo. Por ejemplo, un lixiviado de pH < 3 es característico de una muestra fuertemente generadora de ácido, un pH entre 3 y 5 indica que la muestra es generadora pero ocurre un poco de neutralización, una muestra de pH > 5 indica que la muestra no es significantemente generadora de ácido o que la neutralización sobrepasa el ácido generado (Kontopoulos, 1998).

Después de que las pruebas son concluidas, la caracterización de los cambios en la mineralogía de la muestra pueden dar información sobre las reacciones de disolución y precipitación en la muestra.

Las pruebas estáticas y dinámicas proveen información importante para la predicción de ARD, sin embargo este fenómeno es demasiado complejo, ya que está influenciado por una gran cantidad de procesos químico y físicos, los cuales no pueden ser muchas veces analizados, debido a las características de las pruebas de predicción. La capacidad y versatilidad de la técnica de voltamperometría cíclica en la caracterización de la reactividad de muestras con un alto contenido de sulfuros fué demostrada en los capítulos anteriores. Sin embargo, en residuos mineros reales se involucran otros factores que afectan la generación de ARD. En esta parte del estudio se busca caracterizar la reactividad de muestras de residuos mineros (colas de flotación), incorporando una metodología similar a la utilizada para las muestras de pirita y pirrotita, con el fin de evaluar las perspectivas de esta metodología como técnica de apoyo en la predicción de la generación de ARD.

5.2 Estudio de caracterización de la reactividad de residuos mineros

5.2.1 Materiales y métodos

5.2.1.1 Muestras

Se utilizaron muestras de colas de flotación procedentes de diferentes plantas concentradoras en México. Una de las muestras identificada como CF1 provienen del procesamiento de una mena de sulfuros masivos del tipo vulcanogenética; una segunda muestra, identificada como CF2 proviene de una mena tipo skarn, y la tercer muestra identificada com CF3 proviene de una mena tipo epithermal de oro y plata. Las muestras fueron recibidas como pulpa, por lo cual se filtraron, y se secaron a una temperatura de 35 °C. Finalmente cada muestra fué homogeneizada para su análisis. El tamaño de partícula de todas las muestras era menor de 37 μ m, ya que es el tamaño al que se realiza la concentración por flotación.

5.2.1.2 Análisis de balance ácido-base (ABA)

El Balance Ácido-Base (ABA) fué realizado empleando el método de Sobek Modificado (Lawrence y Wang, 1997). Los pasos de este método se describen a continuación:

i) Unas gotas de HCl al 25% se agregan sobre 1 o 2 gr de la muestra en un vidrio reloj, se observa la intensidad de la reacción y se asigna el grado de efervescencia como "nula, ligera, moderada o fuerte"

ii) Se pesan 2 gr de muestra molida en un matraz Erlenmeyer y se agregan 90 ml de agua destilada.

iii) En el inicio de la prueba (t=0), se agrega un determinado volumen de una solución estándar de HCl 1 N, de acuerdo al grado de efervescencia (Tabla 5.2)

Grado de efervescencia	Volumen de HCl 1.0 N(mL)					
	Tiempo = 0 hr	Tiempo = 2 hrs				
Ninguno	1.0 2.0	1.0 1.0				
Ligero						
Moderado	2.0	2.0				
Fuerte	3.0	2.0				

Fabla	5.2	Volumen	de	HC1	1.0 N	por	agregar	a las	muestras	de	residuos mineros,	
				Seo	ún sr	ora	do de efe	TVPS	rencia		In the state of an and	

iv) Se agita el matraz en un agitador orbital a temperatura ambiente. Transcurridas dos horas, se agrega una segunda cantidad de ácido tal como se indica en la tabla 5.2.

v) Después de aproximadamente 22 hrs, se determina el pH de la pulpa, si éste es mayor que 2.5 se agrega una cantidad conocida de HCl 1.0 N y se lleva el pH hasta un valor entre 2.0 y 2.5. Si el pH es menor que 2 significa que se agregó mucho ácido en las etapas iii y iv, por lo cual la prueba se repite, agregando una menor cantidad de ácido.

vi) Después de 24 hrs, con la muestra a un pH entre 2.0 y 2.5, se realiza una titulación utilizando una solución estándar de NaOH 0.5 o 0.1 N. El punto final de titulación, se alcanza cuando el pH de la solución es de 8.3 (punto de titulación del ácido carbónico).

El NP se calcula de acuerdo a la siguiente relación:

NP (Kg CaCO₃/t) =
$$(N_{HCl} \times vol. de HCl) - (N_{NaOH} \times vol. de NaOH \times 50)$$
 [5.2-3]
peso de la muestra

El potencial de generación de acidez (AP) de la muestra se calcula con base en el contenido de azufre-sulfuro en la muestra (ecuación 5.1-2). Finalmente, se calcula la relación NP/AP (NPR), esta relación se utiliza como criterio de evaluación de la capacidad que posee el material de generar drenaje ácido de acuerdo a la tabla 5.1.

Las muestras que resultan con potencial de generación de acidez fueron sometidas a estudios cinéticos, como se describe a continuación.

5.2.1.3 Pruebas Cinéticas (alteración de muestras sulfurosas)

La evolución de la reactividad de los residuos mineros fué evaluada a través de estudios electroquímicos y mineralógicos en muestras sin lixiviar y muestras sometidas a una alteración en pruebas cinéticas en miniceldas de acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.2.1.4.

5.2.1.4 Caracterización Química y Mineralógica

La caracterización química y mineralógica de cada muestra fué realizada antes y después de la lixiviación bajo condiciones ambientales. Las técnicas y el equipo utilizado en la caracterización mineralógica han sido descritas previamente (sección 3.2.1.2).

5.2.1.5 Sistema de Experimentación Electroquímica

Se utilizó una celda típica de tres electrodos bajo temperatura ambiente y atmósfera inerte. El electrodo de trabajo fué un electrodo de pasta de carbón conteniendo los residuos de sulfuros minerales (CPE-Mineral); una barra de grafito (99.999% de pureza) fué utilizada como contraelectrodo; como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de sulfatos (ESS), al cual están referidos todos lo potenciales aquí reportados. El electrolito soporte fué una solución de NaNO₃ 0.1 M a pH 6.5. La respuesta voltamperométrica fué obtenida utilizando un potenciostato PAR 263 conectado a una PC.

5.2.2 Caracterización química y mineralogica de los residuos mineros

En la tabla 5.3 se presenta la composición mineralógica de cada muestra. En este análisis se determinó que la muestra CF1 contiene un alto porcentaje de pirita (66%) y una concentración importante de esfalerita (2.1%), mientras que el contenido de carbonatos es bajo (0.5%). La muestra CF2 contiene cantidades similares de pirita y pirrotita, las cuales representan un 39% del mineral, además de 1.58% de esfalerita. Por otra parte, el contenido de ganga (carbonatos y silicatos) en la muestra CF2 alcanza un porcentaje mayor al 56%. La muestra que contiene la mayor cantidad de ganga (96.5%) y la menor concentración de sulfuros es CF3 (3.38%).

Tabla 5.3.- Composición mineralógica de las muestras de residuos mineros (% en peso).Determinada por microscopía óptica y electrónica.

Muestra	Pi	Po	Esf	Ga	Api	Carb	Sil
CF1	65.98	0.0	2.08	0.39	0.56	0.52	30.18
CF2	18.04	20.98	1.58	0.29	2.3	18.50	38.10
CF3	3.38	0.0	0.01	0.01	0.02	9.6	86.9

Pi = Pirita, Po = Pirrotita, Esf = Esfalerita, Ga= Galena, Carb = Carbonatos,

y Sil = Silicatos

5.2.3 Balance ácido-base (ABA) de los residuos mineros

Los resultados del estudio ABA se presentan en la tabla 5.4. A partir de estos resultados podemos establecer que la muestra CF1 es la más reactiva y con un mayor potencial de generación de ARD, contando con un NPR de 0.005. La muestra CF2 posee un NPR de 0.36, lo cual corresponde también a un mineral con alto potencial de generación de ARD aunque en menor medida que el correspondiente a CF1. Finalmente, CF3 presenta una relación ~8:1 de NP:AP, lo cual indica que este mineral no representa algún riesgo de generación de ARD. La experiencia de trabajo indica que los residuos con NPR mayor a 4.0 no necesitan ser sometidos a las pruebas cinéticas (Price *et al.*, 1997). Por tal razón, sólo se llevaron a cabo las pruebas cinéticas en miniceldas para las muestras CF1 y CF2.

análisis Ácido-Base.							
Muestra	NP	AP	NPR	Potencial de ARD			
CF1	4.1	756.2	0.005	Muy probable			
CF2	197.3	540.3	0.36	Muy probable			
CF3	78.5	10.8	7.26	Ninguno			

 Tabla 5.4. Potencial de generación de drenaje ácido de roca en función del

NP = Potencial de neutralización en kg de CaCO₃/t de mineral

 $AP = Potencial de acidez en kg de CaCO_3/t de mineral$

NPR = Relación de potencial de neutralización, NP/AP.

RCG 2000

5.2.4 Evolución de la química del lixiviado

La figura 5.1 presenta la evolución del pH de los lixiviados de las muestras CF1 y CF2. La evolución del pH presenta un amplia diferencia entre los lixiviados de cada muestra. Después del primer ciclo de lixiviación (3 h) el pH de la solución de ambas muestras cambia de 5.5 a 8.0, esto debido a los carbonatos presentes en las muestras. Posteriormente, mientras que el pH de la solución de lixiviación para la muestra CF2 pasa de 5.5 a casi 7, el pH para la muestra CF1 baja inmediatamente a valores cercanos de 3.



Figura 5.1.- Evolución del pH del lixiviado, en función del tiempo de lixiviación para la muestra CF1 (■) y la muestra CF2(◆).

Las figuras 5.2 y 5.3 presentan la evolución química de los lixiviados para los iones Fe, Zn, y Pb disueltos a partir de las muestras CF1 y CF2, respectivamente. De estos resultados se pude decir que la muestra CF1 presenta una alta disolución de cinc durante la primera semana de lixiviación, disminuyendo gradualmente ésta hasta alcanzar un nivel estable a partir de la sexta semana de lixiviación (Figura 5.2). La muestra CF1 presenta una alta disolución de hierro en la primera semana, seguida por una caída en la concentración del hierro disuelto, la cual prevalece hasta la cuarta semana de lixiviación. Finalmente, un pequeño incremento notable en la disolución de hierro se presentó durante las últimas 5 semanas de lixiviación (Figura 5.2). El plomo en el lixiviado de la muestra CF1 presentó su más alta

Capitulo 5

concentración (2.5 mg/l) en las primeras 2 semanas, para luego presentar una menor disolución (<0.3 mg/l), la cual fué estable durante el resto del proceso de alteración (Figura 5.2).



Figura 5.2.- Evolución química del lixiviado de la muestra CF1 para los iones Fe (▲),
 Zn (■) y Pb (●), en función del tiempo de lixiviación. La figura del recuadro presenta una ampliación de la zona de bajas concentraciones para el plomo disuelto.

Para la muestra CF2, la disolución de cinc presenta una tendencia similar a la observada para CF1, sin embargo, la concentración de cinc es hasta 500 veces menor en el lixiviado de este residuo minero (Figura 5.3). La disolución del hierro es baja para la muestra CF2 durante la primera semana de lixiviación, presentándose un incremento durante la segunda y cuarta semana, disminuyendo nuevamente a bajas concentraciones a partir de la quinta semana de alteración (Figura 5.3). El plomo presentó una baja disolución a lo largo de las diez semana de lixiviación (Figura 5.3).



Figura 5.3.- Evolución química del lixiviado de la muestra CF2 para los iones Fe (■), Zn (◆) y Pb (▲), en función del tiempo de lixiviación.

5.2.5 Electroquímica de los Residuos Mineros

En la figura 5.4 se presenta el comportamiento voltamperométrico de todas las muestras sin lixiviar. En esta figura se puede observar que las muestras CF1 y CF2 (Figura 5.4, curvas a y b, respectivamente) presentan un comportamiento voltamperométrico similar al reportado para la pirita en este mismo trabajo (sección 3.2.3). En estos voltamperogramas se presenta un proceso importante de oxidación (O1), y dos procesos de reducción (R1 y R2) apenas perceptibles. Es importante hacer notar la presencia de una inflexión (O2) en el proceso de oxidación de la muestra CF2 a potenciales ~0.4 V, la cual está relacionada con la oxidación de pirrotita presente en esta muestra, como ha sido reportado anteriormente. La curva c de la figura 5.4, representa el comportamiento voltamperométrico de la muestra CF3. Es importante notar que para escalas de corriente en mA, se podría considerar que este mineral no presenta respuesta voltamperométrica. Sin embargo, para corrientes bajas (recuadro de la figura 5.4), una respuesta voltamperométrica se observa para esta muestra en comparación a la repuesta de la pasta de carbón sin (curva b) es de 0.31 V. Finalmente, para la muestra (mineral (Figura 5.4, curva d). valor de 0.6 V. Una tendencia similar al potencial de oxidación (con respecto a la

magnitud de los parámetros) fué observada para la relación I/E (capacidad de



Figura 5.4.- Voltamperogramas típicos obtenidos para las muestras: a) CF1, b) CF2, c) CF3 y d) el electrodo de pasta de carbón sin especie electroactiva en NaNO3 0.1 M. El barrido fué iniciado en dirección positiva a 20 mV.s⁻¹.

fin de realizar una mejor comparación Con el entre las respuestas voltamperométricas, se evaluaron los parámetros electroquímicos I/E, Ei y Q, de acuerdo a las consideraciones hechas en la sección 3.2.2. Estos parámetros fueron evaluados a partir de los voltamperogramas obtenidos y se reportan en la tabla 5.5. Es importante decir que el potencial E_1 fué evaluado a 5 μ A, con el fin de lograr su determinación para respuestas de corriente tan bajas como las que presentó la muestra CF3.

Para el voltamperograma correspondiente a la muestra CF1 (curva a) se observa que el proceso de oxidación tiene un E_I de 0.2 V, mientras que el de la muestra de CF2 (curva b) es de 0.31 V. Finalmente, para la muestra de CF3 (curva c) el E_I tiene un valor de 0.6 V. Una tendencia similar al potencial de oxidación (con respecto a la magnitud de los parámetros) fué observada para la relación I/E (capacidad de

oxidación relativa a un potencial impuesto) y para la carga asociada (Q) al proceso de oxidación de cada muestra (Tabla 5.5).

5.2.6 Evolución de la reactividad electroquímica de los residuos mineros

Las figuras 5.5 y 5.6 presentan la evolución de la reactividad electroquímica en función del tiempo de lixiviación para la muestra CF1 y CF2, respectivamente. Ya que la reactividad de interés en este trabajo es la de carácter oxidativo, las figuras 5.5 y 5.6 sólo presentan la región correspondiente al proceso de oxidación, para una mejor comparación entre las lograr así distintas respuestas voltamperométricas. En la figura 5.5 se presenta la evolución de la reactividad de la muestra CF1 después de 2, 6 y 10 semanas de lixiviación. La respuesta de la muestra CF1 después de 2 semanas de lixiviación presenta una importante disminución en la carga asociada al proceso de oxidación y un incremento en el potencial donde el proceso de oxidación inicia (Figura 5.5 y Tabla 5.5). Después de 6 semanas de lixiviación se observa una disminución en la reactividad de los residuos, lo cual se traduce por una disminución importante en la carga asociada al proceso de oxidación y en la relación I/E; por otra parte, un sobrepotencial mayor es requerido para que inicie el proceso de oxidación. Para 10 semanas de lixiviación se observa una ganancia en la reactividad con respecto a 2 y 6 semanas de lixiviación, tal como lo indica el incremento en la relación I/E y en la carga asociada al proceso (Figura 5.5 y Tabla 5.5).

Para la muestra CF2, al igual que la muestra CF1, una disminución importante en el proceso de oxidación es observada después de las primeras dos semanas de lixiviación (Figura 5.6). Después de 6 semanas la reactividad sigue disminuyendo muy lentamente (Figura 5.6). Para 10 semanas de lixiviación, los residuos de CF2 presentan un incremento en su capacidad oxidativa (Figura 5.6). Sin embargo, es importante notar que los cambios en los parámetros electroquímicos (E_I , I/E y Q) son casi despreciables (Tabla 5.5).

Tabla 5.5.- Parámetros electroquímicos del proceso de oxidación de residuos mineros sin lixiviar y después de 2, 6 y 10 semanas de lixiviación.

	EI=5 A (V/SSE)				Relación I/E (µA/mV)				Q (mC)			
Muestra	Sin lix.	2 sem	6 sem	10 sem	Sin lix	2 sem	6 sem	10 sem	Sin lix.	2 sem	6 sem	10 sem
CF1	0.20	0.29	0.31	0.23	1.71	3.71	2.8	4.0	23.8	10.2	7.4	12.7
CF2	0.30	0.39	0.39	0.36	2.3	1.4	1.2	1.4	11.8	2.5	2.2	2.9
CF3	0.66	-	-		0.04	5 - 8	-	-	0.08	-	1.20	-

 $E_{I-5\mu A}$ – Potencial requerido para alcanzar 5 μA durante el barrido directo en el proceso de oxidación I/E – corriente liberada conforme el potencial incrementa Q – Carga asociada al proceso de oxidación

presencia de dichas especies superficiales fué demostrada por observaciones al MEB (Figura 5.7). La **soranim soubisar sol ab babivitasar al ab nòiasziratas 7.2.3** de listviación es demostrada por el rápido incremento en la concentración de hierro en el listviación es demostrada por el rápido incremento en la concentración de **17.2.3**.

Las pruebas estáticas para la muestra CF1 indican que este mineral posee un alto potencial de generación de ARD (Tabla 5.4). Esto se debe principalmente a la baja concentración de especies neutralizantes, aunado a su alto contenido de sulfuros (Tabla 5.4).



Figura 5.5.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la muestra CF1, durante el periodo de alteración: a) sin lixiviar, b) 2, c) 6 y d) 10 semanas de lixiviación.

El hecho de que la muestra CF1 presente el mayor potencial de generación de ARD debe involucrar una mayor reactividad de la muestra, lo cual fué corroborado por el estudio electroquímico (Figura 5.4). Sin embargo, es importante considerar que el comportamiento electroquímico de la muestra sin lixiviar podría estar fuertemente influenciado por la presencia de especies superficiales, tal como especies sólidas de hierro ferroso, que pudieron haberse formado durante el proceso de flotación. La

RCG 2000

presencia de dichas especies superficiales fué demostrada por observaciones al MEB (Figura 5.7). La disolución de estas especies de hierro durante la primera semana de lixiviación es demostrada por el rápido incremento en la concentración de hierro en el lixiviado. Asimismo, los cambios observados en el comportamiento voltamperométrico después de 2 semanas parecen estar asociados a una disminución en la concentración de especies electroactivas presentes en la superficie del mineral. La disminución en la reactividad de la muestra a 6 semanas de lixiviación, podría estar relacionada con la formación de oxi-hidróxidos férricos sobre la superficie mineral, debido principalmente a las condiciones de pH que prevalecen en el sistema (Figura 5.1).



Figura 5.6.- Evolución del comportamiento voltamperométrico de la muestra CF2 durante el periodo de alteración: a) sin lixiviar, b) 2, c) 6 y d) 10 semanas de lixiviación.

El hecho de que la muestra CFI presente el mayor potencial de generación de ARD

De acuerdo a lo observado en este estudio, la presencia de sulfuros metálicos (galena y esfalerita) con menor potencial en reposo que la pirita, tiene un efecto importante en la reactividad de la pirita, ya que ofrece una protección galvánica sobre este mineral (sección 3.2.6.6). Una protección galvánica de la pirita por la

presencia de esfalerita (ZnS) en la muestra CF1 (Tabla 5.3), es demostrada por la favorable disolución del cinc proveniente de la esfalerita, y la baja disolución de pirita. Es importante recordar que el hierro en solución en las primeras etapas de lixiviación, proviene de la disolución de especies superficiales. La corrosión favorable de la esfalerita fué también observada al MEB (Figura 5.7). Cuando gran parte de la esfalerita ha sido disuelta después de 7 semanas de lixiviación, la reactividad de la muestra presenta una ganancia, tal como se observa en el voltamperograma correspondiente a 10 semanas de lixiviación. Es importante notar que aún cuando la química del lixiviado no sugiere cambios en la disolución de la pirita presente en la muestra después de 4 semanas de lixiviación, el estudio electroquímico pone en evidencia cambios importantes en la reactividad de la muestra.



Figura 5.7.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de partículas de colas CF1: a) especies oxidadas de hierro en la superficie de la pirita, b) corrosión favorecida de esfalerita

5.2.7.2 Muestra CF2

El análisis ABA para la muestra CF2 revela que este mineral posee un alto potencial de generación de ARD, no obstante la alta concentración de carbonatos presentes en esta muestra (Tabla 5.3). Por otra parte, la calidad química del lixiviado indica que la muestra CF2 no genera acidez durante el tiempo de alteración (Figura 5.1). Además, la disolución de los sulfuros es muy lenta para esta muestra, tal como lo indica la baja concentración de metales en el lixiviado (Figura 5.3). Estos resultados podrían indicar un bajo potencial de generación de ARD, en forma contraria a lo que indica el análisis de ABA.

Capítulo 5

El estudio voltamperométrico para la muestra CF2 indica que después de las primeras 2 semanas de lixiviación, se presenta una fuerte disminución en la reactividad del mineral (Figura 5.6 y Tabla 5.5). Este hecho es ciertamente debido a la formación de precipitados de hidróxido de hierro en la superficie del mineral, como consecuencia de las condiciones del sistema (pH neutro). Además de los precipitados de hierro, en este sistema tiene lugar la formación de sulfato de calcio, lo cual también contribuye a la disminución de la reactividad de la muestra CF2. La formación de precipitados de hierro y calcio es demostrada por observaciones al MEB (Figura 5.8). El estado de pasivación de la muestra CF2 provocado por la formación de precipitados en la superficie de los sulfuros se mantiene durante las diez semanas de alteración, tal como lo indican la química del lixiviado, el estudio voltamperométrico, y las observaciones al MEB (Figura 5.3, 5.6 y 5.8, Tabla 5.5).



Figura 5.8.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de partículas de colas CF2: especies oxidadas en la superficie de pirita a) 2 semanas y b) 10 semanas de lixiviación.

Es importante destacar que aunque los resultados del estudio cinético de la muestra de colas CF2 no pusieron en evidencia su potencial de generación de ARD, esta muestra cuenta con un alto potencial de generación de ARD de acuerdo al estudio electroquímico y a las pruebas estáticas. Esta discrepancia entre los resultados obtenidos por cada técnica, se debe principalmente a que las especies neutralizadoras (carbonatos) presentes en la muestra CF2 no fueron consumidas durante el periodo de alteración de este estudio (10 semanas). Aún cuando debe de presentarse una oxidación de los sulfuros durante las primeras 2 semanas de alteración, ésta no se refleja completamente en la química del lixiviado. La baja disolución de sulfuros es inmediatamente neutralizada por los carbonatos, conduciendo esto a la formación de yeso y oxihidróxidos de hierro, tal como lo sugieren las imágenes de MEB. Lo anterior sugiere que un periodo mayor del estudio cinético es necesario para lograr establecer la evolución de la reactividad de los sulfuros presentes en la muestra CF2.

5.2.7.3 Muestra CF3

La alta concentración de especies neutralizantes no electroactivas y la baja concentración de sulfuros en la muestra CF3, le proporcionan a ésta muestra un potencial de generación de ARD casi nulo, tal como lo señalan su respuesta electroquímica y los resultados de las pruebas estáticas (Tabla 5.4). La respuesta voltamperométrica de esta muestra da una idea de la baja concentración de sulfuros que contribuyen a la reactividad electroquímica de este residuo minero. Es importante mencionar que debido al bajo contenido de sulfuros, la respuesta electroquímica no fué reproducible.

5.3 Conclusiones

El empleo de la voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón ofreció una buena alternativa para el estudio de la evolución de la reactividad de los residuos mineros sulfurosos. La ventaja principal que ofrece la incorporación de esta técnica en la metodología convencional de predicción de ARD, radica en que se puede obtener mayor información de los procesos que se presentan en las pruebas cinéticas debido a su capacidad de describir los factores que influencian la reactividad de los sulfuros.

Una rápida y mejor interpretación de los resultados de las pruebas cinéticas en miniceldas y en el estudio de caracterización de la reactividad de las muestras se logró gracias a la caracterización de los factores que afectan la reactividad de los sulfuros, realizada previamente con muestras con alto contenido de pirita (sección 3.2).

Para el caso de la muestra CF1, la cual posee la mayor cantidad de impurezas de sulfuros, se logró conocer la capacidad de la muestra para incrementar su

reactividad durante el proceso de lixiviación, debido a la disminución de la protección galvánica provocada por la presencia de la esfalerita presente en la muestra. El conocimiento de esta ganancia en la reactividad, no hubiera sido posible sin el empleo de la caracterización electroquímica. Por otra parte, el comportamiento sugerido por el estudio electroquímico, en el que se presume una protección de la pirita, favoreció el discernimiento del origen del hierro disuelto en el inicio de las pruebas cinéticas.

En muchos de los casos en los que se realiza un estudio de predicción de ARD empleando las técnicas convencionales, se presenta un comportamiento similar al de la muestra CF2. En la mayoría de estos casos no se llega a establecer el por qué de la baja generación de ARD a partir de una muestra con alto potencial de generación. La metodología empleada en este estudio ofrece una nueva herramienta para el estudio de los factores que determinan este extraño comportamiento.

Finalmente, con la comparación de los resultados obtenidos en el estudio electroquímico de las muestras sin lixiviar y en las pruebas cinéticas, se puede considerar la técnica de voltamperometría utilizando electrodos de pasta de carbón como una nueva alternativa para el estudio del potencial de generación de ARD en forma rápida.

Conclusiones generales



Conclusiones generales

En este trabajo se abordaron dos de los temas que actualmente interesan a la industria minera dedicada a la explotación de sulfuros metálicos:

- Mejorar el entendimiento de los factores que afectan la oxidación biológica de arsenopirita por *Thiobacillus ferrooxidans*, proceso que es utilizado como pretratamiento para la recuperación de oro refractario a partir de minerales y concentrados sulfurosos refractarios.
- Mejorar las técnicas utilizadas para predecir la capacidad de generación de drenaje ácido de roca (ARD) que poseen los residuos sulfurosos mineros, para lo cual es necesario el conocimiento de los factores que afectan la reactividad de los sulfuros de hierro (pirita y pirrotita) en condiciones similares a las que se origina y presenta el ARD.

Tanto el proceso de oxidación bacteriana de sulfuros, como los fenómenos involucrados en el proceso de generación de ARD están basados en interacciones interfaciales, donde el estado superficial del mineral es de suma importancia. En la actualidad existen técnicas espectroscópicas sofisticadas, que pueden ser utilizadas en la caracterización del estado superficial del mineral. Sin embargo, la aplicación de estas técnicas en el estudio de la evolución del estado superficial de los sulfuros de hierro, durante los procesos involucrados en los problemas aquí abordados, se ve limitada debido a que las condiciones requeridas para el análisis de los sulfuros por estas técnicas, son dificilmente similares a las condiciones en las que los procesos de oxidación bacteriana de arsenopirita y de generación de ARD se llevan a cabo.

Conclusiones generales

En este trabajo de investigación se presenta una metodología experimental, basada en el empleo de la técnica de voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbón (CPE-Mineral). Esta metodología ofrece una nueva alternativa para la caracterización del estado superficial de los sulfuros bajo condiciones que simulan en el laboratorio aquellas en que ocurren los procesos en estudio. Con la aplicación de la voltamperometría cíclica utilizando CPE-Mineral, la caracterización y el seguimiento del estado superficial de los sulfuros a distintas condiciones, se pudieron establecer los factores que afectan la oxidación biológica directa de arsenopirita, así como aquellos que afectan la reactividad de los sulfuros de hierro presentes en los residuos mineros. El conocimiento alcanzado en este estudio, así como las conclusiones y perspectivas, se describen a continuación.

Factores que afectan la oxidación biológica de arsenopirita por Th. ferrooxidans

La caracterización del estado superficial de arsenopirita se logró gracias a la comparación del comportamiento voltamperométrico del mineral en medio ácido similar a un medio de cultivo específico para las bacterias en estudio después de distintos acondicionamientos específicos. En este trabajo fué posible establecer que la superficie de la arsenopirita presenta inicialmente especies oxidadas de hierro y azufre elemental. Estas especies fueron posiblemente formadas durante la preparación de la muestra (molienda y secado) y fueron detectadas por voltamperometría cíclica utilizando CPE-Mineral, aún cuando su contenido esta por debajo del limite de detección de las técnicas de difracción de rayos-X y espectroscopía de infrarrojo. Especies ferrosas y férricas similares a las determinadas han sido detectadas por técnicas espectroscópicas (Toniazzo, 1998) en la superficie de pirita bajo condiciones similares. Para el caso de la pirita se ha reportado que tanto las especies oxidadas de hierro, como el azufre elemental presente en la superficie del mineral, favorecen la adhesión del Th. ferrooxidans sobre la pirita (Mustin et al., 1992; Toniazzo, 1998). Este hecho favorece la oxidación biológica directa de la pirita. Sin embargo, para el caso de la arsenopirita deben existir otros factores que afecta la adhesión bacteriana, ya que

aún cuando las especies oxidadas de hierro y el azufre han sido detectadas, se sabe que la adhesión del *Th. ferrooxidans* sobre arsenopirita, a condiciones similares que para la pirita, presenta un retardo importante después de que la bacteria ha sido inoculada (Monroy *et al.*, 1995).

La determinación de los factores que provocan el retardo de la adhesión bacteriana en el sistema arsenopirita – *Th. ferrooxidans*, fué posible gracias al estudio electroquímico del mecanismo de oxidación de la arsenopirita bajo condiciones similares a las que se llevan a cabo los experimentos de biooxidación. En este estudio se pudo establecer que la arsenopirita en el medio de cultivo M2 es inestable, y forma una fase superficial de composición similar al rejalgar (As₂S₂) y Fe (II) que pasa a solución.

La presencia de la fase superficial de As_2S_2 se comprobó a través de un estudio de caracterización electroquímica y por observaciones al microscopio electrónico de barrido. La presencia de esta especie de As_2S_2 parece disminuir la superficie disponible para la adhesión bacteriana. Además, esta especie de As_2S_2 no ofrece un substrato energético que favorezca la adhesión bacteriana. Por otra parte la solubilización de Fe(II) a partir de la arsenopirita debe contribuir en el retardo en la adhesión, ya que éste representa un sustrato energético accesible y asimilable para el *Th. ferrooxidans*.

Con los resultados obtenidos en este trabajo fué posible concluir que la presencia de As_2S_2 en la superficie mineral y de Fe(II) que pasa a la solución, es el principal factor que afecta la biooxidación directa de arsenopirita por *Th. ferrooxidans*, ya que retarda la adhesión bacteriana. Además, la bacteria parece aprovechar como sustrato energético al Fe(II) disuelto, lo que provoca que la oxidación biológica de arsenopirita esté controlada por el mecanismo de oxidación indirecta (asistida), la cual se ve favorecida por la aparición de Fe(III) en la solución, producto de la oxidación de Fe(II) por células libres de *Th. ferrooxidans*. El hecho de que la oxidación férrica indirecta sea predominante en el proceso de oxidación bacteriana, fué comprobado por la comparación de los resultados de la caracterización electroquímica y espectroscópica de arsenopirita oxidada Conclusiones generales

biológicamente con los de arsenopirita oxidada por Fe(III) generados por oxidación biológica de Fe(II) en un reactor de doble compartimento.

La caracterización de los factores involucrados en el proceso de oxidación biológica realizada en este estudio, resulta muy importante para lograr la optimización del proceso de biooxidación de concentrados auríferos refractarios con alto contenido de arsenopirita. En virtud de que la formación de la fase superficial de As₂S₂ evita el ataque directo de la arsenopirita por *Th. ferrooxidans*, mientras que la disolución de Fe(II) favorece el mecanismo de oxidación asistida, una alternativa para la optimización del proceso de biooxidación de arsenopirita podría consistir en favorecer el mecanismo de oxidación asistida. La alimentación de soluciones ricas en Fe(III) en los reactores de biooxidación podría ser utilizada para favorecer la oxidación asistida de arsenopirita, lo cual a su vez aceleraría la destrucción electroquímica de la fase superficial de As₂S₂, generando una superficie de arsenopirita disponible para la oxidación directa.

Factores que afectan la reactividad de sulfuro de hierro

Pirita

Con el fin de mejorar el conocimiento de los factores que afectan la reactividad de la pirita bajo condiciones similares a las que se presenta la generación de ARD, se realizó un estudio sistemático de 4 muestras de pirita y de un concentrado piritoso.

La metodología empleada consistió en realizar un estudio inicial de caracterización química, mineralógica y electroquímica de cada una de estas muestras. Las muestras ya caracterizadas fueron sometidas a un proceso de alteración que simula la generación de ARD por alteración de residuos mineros. Esta metodología permitió establecer los factores que afectan la reactividad de la pirita y la manera en como evoluciona la reactividad de las muestras durante el proceso de alteración.

Con los resultados obtenidos en este estudio fué posible establecer que la reactividad electroquímica de la pirita depende del grado de impurezas de otros sulfuros (ZnS, PbS) presentes en la muestra. De esta manera, la muestra con menos impurezas (pirita Huckleberry) es la más reactiva, mientras que la muestra con mayor contenido de impurezas (pirita Brunswick) presenta la menor reactividad inicial.

Por otra parte, la caracterización de la reactividad de las muestras durante el proceso de alteración permitió establecer que durante las primeras etapas de la alteración, las impurezas mineralógicas en contacto con la pirita tienen una influencia mayor sobre la reactividad de la pirita en comparación con otros factores tales como la composición cristaloquímica, el tamaño de partícula, el hábito cristalino y la morfología de las partículas de pirita. La presencia de las impurezas minerales (sulfuros) en contacto con las partículas de pirita puede ofrecer una protección galvánica sobre ésta, disminuyendo su reactividad. Ya que la oxidación de las impurezas de sulfuros se favorece a través de interacciones galvánicas, la pirita presenta una ganancia en su reactividad conforme disminuye la concentración de las impurezas en la muestra. Es importante notar que la protección galvánica de la pirita depende del tipo de asociación y textura de los minerales en las muestras.

En las etapas avanzadas del proceso de alteración, la formación de precipitados de oxi-hidróxidos de hierro, parece ser el factor más importante que afecta la reactividad de las muestras de pirita. Estos precipitados pasivan la superficie del mineral, lo cual provoca una disminución en la reactividad de la pirita.

Pirrotita

De acuerdo a lo reportado en otros trabajos, la pirrotita es uno de los minerales sulfurosos más reactivos bajo condiciones ambientales (Jambor, 1994), lo cual se atribuye principalmente a su alta área especifica (Janzen *et al.*, 2000). Por otra parte, se sabe que durante la alteración de la pirrotita en distintos medios, se producen capas superficiales que reducen el área especifica y por consiguiente afectan la reactividad de este mineral (Hamilton y Woods, 1981; Buckley y

Conclusiones generales

Woods, 1985; Pratt *et al.*, 1994, Aiko, 1997). Sin embargo, las condiciones empleadas en estos estudios para simular la alteración de la pirrotita son muy diferentes a las que se presentan en los residuos mineros, por lo que no es posible comparar con certitud el tipo de capas superficiales formadas sobre la pirrotita y su efecto en la reactividad de este mineral.

Con la aplicación de una metodología experimental basada en el empleo de la voltamperometría cíclica utilizando CPE-Mineral, en el presente trabajo se lograron establecer los mecanismos de oxidación de pirrotita, sus productos de oxidación durante periodos largos de oxidación, y el efecto de estos productos sobre la reactividad de la pirrotita.

Con los resultados obtenidos en el estudio voltamperométrico de la pirrotita sin alterar, se logró establecer el mecanismo de oxidación de la pirrotita en una solución de NaNO₃ 0.1M a pH 6.5. Bajo estas condiciones, en este trabajo se propone que la pirrotita se oxida en tres etapas, las cuales se describen a continuación.

La oxidación inicia a través de la disolución de Fe(II), dejando en la superficie un sulfuro deficiente de metal. Posteriormente, el hierro en solución precipita para formar una capa superficial de oxi-hidróxidos de hierro (goetita). Por otra parte, azufre elemental es formado entre la capa de goetita y el sulfuro deficiente de metal, lo que sugiere que el azufre es formado por sustitución del sulfuro de hierro.

La caracterización electroquímica de las muestras con distintos tiempos de alteración sugiere que la pirrotita, bajo condiciones que simulan la generación de ARD, sigue un mecanismo similar al propuesto por el estudio electroquímico de la pirrotita sin alterar. La formación de las distintas capas superficiales fué detectada por variaciones en el comportamiento voltamperométrico de la pirrotita (caracterización electroquímica) y fué corroborado por las técnicas de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido.

Con los resultados obtenidos por el estudio electroquímico, de caracterización mineralógica y del seguimiento de la calidad química del lixiviado, se logró establecer que la formación de capas superficiales de goetita y de azufre elemental es el principal factor que afecta la reactividad de la pirrotita durante el proceso de alteración, siendo un proceso aún mas importante que las interacciones entre la pirrotita y las impurezas mineralógicas de la muestra.

Residuos mineros sulfurosos

Con el fin de aplicar el conocimiento adquirido en este trabajo, se realizó un estudio de caracterización de la reactividad de muestras de residuos mineros (colas de flotación) procedentes de tres sitios mineros con distintas características y composiciones mineralógicas. En esta parte, además de la metodología desarrollada en este trabajo, se aplicaron las técnicas tradicionales de predicción de ARD, con el fin de demostrar la importancia de incorporar la caracterización electroquímica de los residuos en las metodologías de predicción de ARD.

La muestra CF1 presentó la mayor reactividad electroquímica, lo cual esta de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas estáticas. Con la metodología empleada en este estudio se logró establecer el origen de la alta disolución de hierro en el inicio de la alteración de esta muestra. Esta importante disolución de hierro es provocada por la presencia de especies sólidas de hierro, que son generadas a partir del proceso de acondicionamiento del mineral durante el proceso de flotación. Este hecho es importante debido a que frecuentemente este tipo de fenómenos no pueden ser detectados por las pruebas cinéticas típicas. Para esta muestra, se presentó un importante efecto de los sulfuros asociados a la pirita. La esfalerita presente en la muestra ofrece una protección galvánica sobre la pirita, disminuyendo su reactividad. La reactividad de esta muestra también es afectada por la formación de capas superficiales de oxihidróxidos de hierro, los cuales pasivan la pirita disminuyendo su reactividad.

A pesar de que las pruebas estáticas sugieren que la muestra CF2 posee un potencial alto de generación de ARD, esto no fue evidenciado por las pruebas cinéticas. Este hecho es provocado por el alto contenido de carbonatos en la muestra. Debido a que los resultados del estudio electroquímico demostraron la capacidad de oxidación de los sulfuros en la muestra CF2, se sugiere realizar un estudio cinético con un periodo mayor de alteración, con el fin de disminuir la concentración de los carbonatos y observar la evolución real de la reactividad de esta muestra.

De acuerdo a las pruebas estáticas, la muestra CF3 presentó una capacidad de generación de ARD casi nula, esto fué corroborado por la baja reactividad de la muestra determinada por el estudio electroquímico. Esto se debe principalmente a la baja concentración de sulfuros y a la alta concentración de especies neutralizadoras en esta muestra

Con los resultados obtenidos en este trabajo se pudo comprobar que los factores que afectan la reactividad de los sulfuros en los residuos mineros son los mismos que los determinados para muestras de sulfuros de hierro, es decir, las interacciones galvánicas entre sulfuros y la formación de capas superficiales sobre el mineral, son los principales factores que afectan la reactividad de los sulfuros de hierro en los residuos mineros y por lo tanto la generación de ARD.

La caracterización electroquímica de la evolución de reactividad de sulfuros alterados en miniceldas ofrece un mejor entendimiento de los factores que afectan la reactividad de los residuos mineros, lo cual era muchas veces imposible de observar a través de las técnicas cinéticas comúnmente utilizadas, debido a que por su diseño sólo es posible analizar el lixiviado, mientras que la evolución del estado superficial del mineral y las variaciones en la composición de la muestra no pueden ser determinadas.

Por otra parte, se comprobó que el empleo de la voltamperometría cíclica con CPE-Mineral a las muestras sin alterar ofrece una nueva alternativa para el estudio del potencial de generación de ARD en forma rápida.

El conocimiento alcanzado en este estudio sobre los factores que rigen el proceso de biooxidación de arsenopirita, así como aquellos que afectan la reactividad de los residuos mineros, permite resaltar la versatilidad de la voltamperometria cíclica utilizando CPE-Mineral, bajo un esquema metodológico establecido de acuerdo a las condiciones del sistema en estudio. Sin duda, lo anterior hace de esta técnica una herramienta potencial para el estudio de los fenómenos interfaciales y electroquímicos que rigen algunos de los procesos de interés para la industria minera.







Figura A.1.1.- Diagrama Eh-pH, para el sistema Fe-S reportado por Abramov y Avdohin (1997). La zonas sombreadas muestran las especies estables del sistema. Actividad para las especies solubles = 1.0 *10⁻³ M, T= 25°C.



Station A.L. L. Diag and Enroph, pare et socieme lesSerence et per Atramovy Avaciance 997): La zonakcombrendes muceu: la las especifice essentes del emiguna. Aprè de l'etterna la s

Apéndice 2

Interacciones galvánicas entre sulfuros y su efecto en la reactividad

A.2 Estudio electroquímico de la interacción galvánica entre sulfuros

A.2.1 Interacción galvánica entre sulfuros

En el estudio de la evolución de la reactividad de piritas, se ha observado que la reactividad de las muestras de sulfuros de hierro es afectada por la presencia de otros sulfuros metálicos (ZnS, PbS). El principal efecto de estos sulfuros metálicos sobre la reactividad de los sulfuros de hierro, es que su presencia provoca la disminución de la capacidad oxidativa de la pirita. Esta protección sobre los sulfuros, tal como ha sido reportado por varios autores (Mehta y Murr, 1983; Nowak *et al.*, 1984; Abramov y Avdohin, 1997). De acuerdo a estos estudios, cuando dos sulfuros minerales, con diferente potencial en reposo (potencial de corrosión), están en contacto bajo condiciones oxidantes, el mineral con el potencial en reposo mayor, actúa como cátodo y es protegido galvánicamente, presentándose la reacción:

 $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

[A.1-1]

RCG 2000

Apéndices

Por otra parte, el mineral con el potencial en reposo menor actúa como ánodo, de acuerdo a:

$$MS \rightarrow M^{2+} + S^{\circ} + 2e^{-} \qquad [A.1-2]$$

donde MS representa el sulfuro metálico y M el metal divalente correspondiente. La reacción galvánica en el potencial mixto esta dada por:

$$MS + \frac{1}{2}O + 2H^{+} \rightarrow M^{2+} + S^{\circ} + 2H_{2}O$$
 [A.1-3]

El potencial en reposo de algunos sulfuros se reporta en la tabla A.1. Estos valores de potencial en reposo fueron reportados por varios autores y fueron analizados bajo distintas condiciones (Mehta y Murr, 1983).

Mineral	Condiciones	Potencial en reposo		
		(V/SHE)		
Pirita	H ₂ SO ₄ 1.0 M, 25° C	0.63		
Covelita	H ₂ ClO ₄ 1.0 M, 25° C	0.42		
Galena	H ₂ SO ₄ 1.0 M, 20° C	0.28		
Esfalerita	H ₂ SO ₄ 1.0 M, 20° C	-0.24		

Tabla A.2.1.- Potencial de reposo de varios sulfuros minerales (Mehta y Murr, 1983).

En este parte del trabajo se busca describir las interacciones que ocurren en las asociaciones de sulfuros metálicos, bajo condiciones similares a las empleadas en el estudio de la evolución de la reactividad de los sulfuros. Además, se busca determinar el efecto de estas interacciones sobre la reactividad de pirita y pirrotita. Para este fin, se llevó a cabo un estudio electroquímico de mezclas de sulfuros minerales utilizando la técnica de voltamperometría cíclica de barrido triangular con electrodos de pasta de carbón (CPE) conteniendo una mezcla de dos de sulfuros minerales.
A.2.3.1 Mesclas de piri

A.2.2 Materiales y métodos m sal ab contrêmers question otreimetroque 2.5.A

A.2.2.1 Sistema de experimentación electroquímica

Se utilizó una celda típica de tres electrodos bajo temperatura ambiente y atmósfera inerte. El electrodo de trabajo, fué un electrodo de pasta de carbón conteniendo las mezclas de sulfuros minerales (CPE-Sulfuros) al porcentaje que se presenta en la tabla A.2. Una barra de grafito fué utilizada como contraelectrodo y se utilizó corno electrodo de referencia el electrodo saturado de sulfatos (SSE), al cual están referidos todos lo potenciales aquí reportados. El electrolito soporte fué una solución de NaNO₃ 0.1 M, pH = 6.5. La respuesta voltamperométrica fué obtenida utilizando un potenciostato PARC 273 conectado a una PC.

importante hacer notar, que este pico PG, se enci

A.1.2.2 Mineral

Se utilizaron muestras de pirita procedentes de las minas de Huckleberry (Canadá) y Tizapa (México). La muestra de pirrotita fué proveniente de la mina El Monte (Zimapán, Hgo, México). Las muestras de galena y esfalerita procedían de las minas Naica y Bismark (Chihuahua, México), respectivamente. Cada muestra fué molida en un mortero de ágata a una fracción de tamaño entre 105-150 μ m para su análisis electroquímico. El estudio mineralógico, mostró que la pirita de Huckleberry presenta una baja cantidad de impurezas (< 0.1%), la pirita de Tizapa contiene ~ 1% esfalerita y 0.2 % de galena, mientras que la muestra de pirrotita contiene ~2% de impurezas de sulfuros metálicos (arsenopirita y galena).

	And Annual State	* 200g	payment to a state in the state of the state and the state of the stat	and the second	
10	Mezcla M1-M2	%M1	%M2	% de Carbón	
1	PiH-Gln	30	× 20	e.o. 50 +.1-	
	PiH-Esf	30	20	50	
Je.	PiT-Gln	30	15	55	2.3
	PiT-Esf	30	15	55	CPI
	Po-Gln	30	20	50	
	Po-Esf	30	20	50	

Tabla A.2.2.- Relación de mezclas analizadas y % de cada mineral utilizado en la mezcla.

PiH = Pirita Huckleberry, PiT = Pirita Tizapa,

La figura A.2, presentation of a catalenta of a mesca Pirotical of a figura A.2, presentation of a catalenta of a catalenta of a mesca Pirotical of a catalenta of a mesca Pirotical of a mesca Pirotical of a pirotical of a mesca Pirotical of a pirotical of a mesca Pirotical of a pirotical of a pirotical of a mesca Pirotical of a pirotical of a pirotical of a mesca Pirotical of a pirotical of a pirotical of a mesca Pirotical of a pirotical

Apéndices

A.2.3 Comportamiento voltamperométrico de las mezclas de sulfuros.

A.2.3.1 Mezclas de pirita Tizapa

En la figura A.1 se presenta la comparación entre los comportamientos voltamperométricos de la pirita Tizapa (PiT), de la galena y de la mezcla pirita con galena (PiT-Gln). En esta figura se puede observar que en el voltamperograma obtenido para la mezcla PiT-Gln, se presenta un pico de oxidación (G) el cual corresponde a la oxidación de la galena. Este pico G, se presenta a un potencial muy cercano al observado para la galena presente en las muestras de pirita (sección 3.2.5). Además, se observa un segundo pico de oxidación (PG), el cual corresponde al pico característico de la oxidación de la pirita en contacto con la galena. Es importante hacer notar, que este pico PG, se encuentra desplazado hacia potenciales más positivos con respecto al potencial del pico P, correspondiente a la oxidación de la pirita sin mezclar. De acuerdo a esto, se puede decir que la galena presente en esta mezcla ofrece una protección galvánica a la pirita.



Figura A.2.1.-Comparación del comportamiento voltamperométrico de CPE- PiT (—), CPE-Gln (—) y CPE- PiT-Gln (—) en NaNO₃ 0.1 M. v = 20 mv.s⁻¹.

La figura A.2, presenta una comparación entre los voltamperogramas obtenidos para la pirita Tizapa, la esfalerita y la mezcla PiT-Esf. En esta figura, no existe diferencia apreciable entre el comportamiento de la mezcla y aquel de la pirita. El pico P es observado a un potencial muy similar al pico PE correspondiente a la oxidación de pirita para ambos sistemas. Además, no se observa algún pico adicional que pueda ser atribuido a la oxidación esfalerita. Es importante decir, que aún cuando no se presentan hechos que señalen que la esfalerita ofrece una protección galvánica a la pirita en esta mezcla, los resultados presentados en capítulo 3, demuestran la muestra de pirita Tizapa es protegida galvánicamente por la esfalerita presente en la muestra.

A.2.3.2 Mezclas de pirrotita managementor la sup revisedo abauq se sugit aste

Cuando se realizó el estudio voltamperométrico de la mezcla Po-Gln, se observó que el potencial de oxidación de la galena presentó un desplazamiento positivo de ~70 mV; mientras que el pico de oxidación R, característico de la pirrotita, se presenta al mismo valor de potencial que la pirrotita sin mezclar (Figura A.3). Estos resultados sugieren que la pirrotita ofrece una protección galvánica sobre la galena. Por otra parte, de la misma forma que para la pirita Tizapa, la pirrotita no presenta diferencia en los potenciales de oxidación cuando se encuentra mezclada con esfalerita (Figura A.4). Solamente una disminución en la magnitud de las corrientes involucradas fué observada para este sistema.



Figura A.2.2.-Comparación del comportamiento voltamperomé0trico de CPE- PiT (--), CPE-Esf(--) y CPE- PiT-Esf(--) en NaNO₃ 0.1 M. v = 20 mv.s⁻¹.

Con el fin de realizar una caracterización de las interacciones entre los sulfuros con una muestra de pirita más pura, se llevó a cabo el estudio electroquímico de las mezclas con la muestra de pirita Huckleberry. dost

A.2.3.3 Mezclas de pirita Huckleberry strig ob entesur el mentesureb 2 olutiges

La comparación del comportamiento volatamperométrico de la pirita Hucklberry (PiH) con el de la mezcla PiH-Gln y el de la PiH-Esf se presenta en la figura A.5. En esta figura se puede observar que el voltamperograma obtenido para la mezcla PiH-Gln, se presentan los picos de oxidación de pirita y galena (G y P). Es importante hacer notar que no se presentó el desplazamiento del pico de oxidación de la pirita por la presencia de galena. Por otra parte, para la mezcla PiH-Esf, no se aprecia algún cambio en el comportamiento voltamperométrico de la pirita, tal como se reportó para la mezcla PiT-Esf.



Figura A.2.3.-Comparación del comportamiento voltamperométrico de CPE- Po (—), CPE-Gln (—) y CPE- Po-Gln (—) en NaNO₃ 0.1 M. v = 20 mV.s⁻¹.

Figure A.2.2.-Comparación del comportamiento voltamperomé0trico de CPE- PiT (--), CPE-Est (--) y CPE- PiT-Est (--) en NaNO3 0.1 M. v = 20 mv.s⁻¹.



contribut en astene de destruction constants of estient endered

Figura A.2.4.-Comparación del comportamiento voltamperométrico de CPE- Po (--), CPE-Esf (--) y CPE- Po-Esf (--) en NaNO₃ 0.1 M. v = 20 mV.s⁻¹.



Figura A.2.5.-Comparación del comportamiento voltamperométrico de CPE-PiH (—), CPE-PiH-Gln (—) y CPE-PiH-Esf (—) en NaNO₃ 0.1 M. v = 20 mv.s⁻¹.

Apéndices

A.2.4 Características de las interacciónes galvánicas de mezclas de sulfuros

Con el empleo de los electrodos de pasta de carbón para el estudio de las interacciones galvánicas entre los sulfuros, es de esperarse que los minerales entren en contacto eléctrico a través de la pasta, lo cual daría las condiciones de contacto entre minerales, requiridas para que se manifieste la protección galvánica de los minerales con mayor potencial en reposo.

La interacción galvánica entre los minerales puede apreciase gracias a cambios en el comportamiento voltamperométrico de los minerales mezclados. De esta manera, se pudó observar que el voltamperograma obtenido para la pirita Tizapa en contacto con la galena, presenta un desplazamiento positivo de ~ 60 mV en su potencial de oxidación con respecto a la pirita Tizapa sin mezclar (Figura A.1).

Por otra parte, en la mezcla Po-Gln, el mineral que se ve alterado en su comportamiento voltamperométrico es la galena (Figura A.3). Estos resultados indican entonces, que la presencia de la galena ofrece una protección galvánica a la pirita, mientras que la pirrotita ofrece una protección galvánica a la galena. Con estos datos, una serie galvánica (secuencia de potenciales en reposo) puede ser establecida para estos tres minerales, siendo el orden ascendente de protección galvánica: Pirrotita \rightarrow Galena \rightarrow Pirita. Esta secuencia coincide con la reportada por otros autores (Riekkola-Vanhanen y Heimala, 1993). Es importante notar, que debido a que la esfalerita no presentó ningún efecto sobre el comportamiento de la pirita y pirrotita, este mineral no se incluye en la secuencia. Sin embargo, de acuerdo a lo reportado por Riekkola-Vanhanen y Heimala (1993), su potencial en reposo debería estar ubicado entre la pirrotita y la galena. A pesar de que la esfalerita, presente como impureza en la muestra de Tizapa ofrece una protección galvánica sobre la pirita (sección 3.2.5), no fué posible observar esta protección galvánica en las mezclas preparadas y montadas en el electrodo de pasta de carbón. De hecho, no se observó alteración alguna de los comportamientos electroquímicos de pirita y pirrotita en presencia de esfalerita, lo cual podría estar relacionado con las propiedades electrónicas de este ultimo mineral bajo las condiciones de estudio. Es decir, ya que la esfalerita es un semiconductor con una amplia banda prohibida,

lo cual se puede apreciar en su pobre respuesta voltamperométrica, algunas condiciones de contacto entre los semiconductores tienen que presentarse para lograr que la esfalerita afecta el comportamiento oxidativo de los minerales. Estas condiciones podría ser establecidas con un estudio amplio del tipo de contacto que existe entre la pirita Tizapa y la esfalerita presente en ella como impureza.

Además del contacto eléctrico entre los minerales, algunas otras condiciones (composición, estructura cristalina, etc.) deben de tener influencia en la capacidad de los sulfuros para interactuar galvánicamente, como lo demuestran los resultados obtenidos para la pirita Huckelberry, donde no se presenta ningún cambio en el comportamiento de la pirita en presencia de galena y esfalerita. Esto podría ser provocado por la baja concentración de impurezas en esta pirita (<0.1%). Asi, el hecho de que la pirita Tizapa y la pirrotita contienen una mayor concentración de impurezas, podría contribuir a que se presenten condiciones favorables para que tenga lugar el efecto galvánico entre los minerales mezclados.

A pesar de los resultados obtenidos para la pirita Tizapa y la pirrotita, es imposible decir que el estudio voltamperométrico de mezclas de sulfuros montadas en electrodos de pasta de carbón permite establecer las características de las interacciones galvánicas, sin embargo estos resultados podrían representar la base para el estudio de las características y condiciones requeridas para que se presente una interacción galvánica entre minerales sulfuros.

Apéndice 3

Análisis de espectroscopia rayos-X por dispersión de energia (EDX) para las muestras de pirrotita

Elemento	% en peso	% atómico
As	0.0	0.00
S	40.52	54.44
Sb	0.41	0.14
Fe	57.11	. 44.06
Co	0.37	0.27
Ni	0.36	0.27
Cu	0.29	0.29
Zn	0.94	0.62
Total	100.0	100.0

Tabla A.3.1.- Análisis sobre el seno de pirrotita sin alterar

Tabla A.3.2.- Análisis de la capa 1 en la pirrotita con 2 semanas de alteración

Elemento	% en peso	% atómico
As	0.0	0.00
S	36.49	50.20
Sb	0.46	0.17
Fe	60.93	48.13
Co	0.63	0.47
Ni	0.22	0.17
Cu	0.41	0.28
Zn	0.88	0.59
Total	100.0	100.0

Elemento	% en peso	% atómico
As	0.64	0.33
S	60.25	72.70
Sb	0.00	0.00
Fe	37.21	25.78
Co	0.51	0.33
Ni	0.40	0.27
Cu	0.23	0.14
Zn	0.77	0.45
Total	100.0	100.0

Tabla A.3.3.- Análisis de la capa 2 en la pirrotita con 2 semanas de alteración

Tabla A.3.4.- Análisis de la capa 1 en la pirrotita con 4 semanas de alteración

Elemento	% en peso	% atómico
As	0.56	0.41
S	3.43	5.68
Sb	0.53	0.24
Fe	91.53	89.78
Co	1.10	1.02
Ni	1.16	1.08
Cu	1.01	0.88
Zn	0.87	0.73
Total	100.0	100.0

Elemento	% en peso	% atómico
As	0.17	0.09
S	43.00	57.00
Sb	0.57	0.20
Fe	54.95	41.82
Co	0.00	0.00
Ni	0.36	0.26
Cu	0.53	0.18
Zn	0.27	0.45
Total	100.0	100.0

Tabla A.3.5.- Análisis de la capa 2 en la pirrotita con 4 semanas de alteración

Tabla A.3.6.- Análisis de la capa 3 en la pirrotita con 4 semanas de alteración

Elemento	% en peso	% atómico
As	0.50	0.25
S	68.0	79.02
Sb	0.43	0.13
Fe	29.44	19.64
Co	0.00	0.00
Ni	0.26	0.16
Cu	0.53	0.31
Zn	0.84	0.48
Total	100.0	100.0

Elemento	% en peso	% atómico
0	27.89	55.93
As	0.00	0.00
S	6.95	6.95
Sb	0.65	0.17
Fe	62.52	35.92
Co	0.28	0.15
Ni	0.43	0.23
Cu	0.38	0.19
Zn	0.91	0.45
Total	100.0	100.0

Tabla A.3.7.- Análisis de la capa 1 en la pirrotita con 6 semanas de alteración

Tabla A.3.8.- Análisis de la capa 2 en la pirrotita con 6 semanas de alteración

Elemento	% en peso	% atómico
As	1.07	0.29
S	46.31	62.321
Sb	0.47	0.16
Fe	51.04	38.17
Co	0.19	0.14
Ni	0.39	0.28
Cu	0.15	0.10
Zn	0.38	0.24
Total	100.0	100.0

Elemento	% en peso	% atómico
As	0.15	0.08
S	65.32	76.75
Sb	0.17	0.05
Fe	33.60	22.67
Co	0.00	0.00
Ni	0.27	0.17
Cu	0.00	0.00
Zn	0.48	0.28
Total	100.0	100.0

Tabla A.3.9.- Análisis de la capa 3 en la pirrotita con 6 semanas de alteración

Tabla A.3.10.- Análisis de la capa 1 en la pirrotita con 10 semanas de alteración

Elemento	% en peso	% atómico
As	1.66	1.23
S	2.77	4.78
Sb	0.57	0.26
Fe	90.42	89.566
Co	2.53	2.37
Ni	0.44	0.42
Cu	0.82	0.72
Zn	0.78	0.66
Total	100.0	100.0

Elemento	% en peso	% atómico
As	0.0	0.00
S	68.34	79.45
Sb	1.16	0.36
Fe	27.48	18.34
Co	0.96	0.61
Ni	0.97	0.61
Cu	0.48	0.28
Zn	0.61	0.35
Total	100.0	100.0

Tabla A.3.11.- Análisis de la capa 2 en la pirrotita con 10 semanas de alteración

Tabla A.3.12.- Análisis de la capa 3 en la pirrotita con 10 semanas de alteración

Elemento	% en peso	% atómico
As	0.79	0.38
S	75.79	84.99
Sb	1.00	0.30
Fe	21.08	13.57
Co	0.26	0.16
Ni	0.21	0.13
Cu	0.00	0.00
Zn	0.87	0.48
Total	100.0	100.0

Apéndices





Figura A.3.1.- Espectro de rayos-X por dispersión de energía (EDX) para la muestra de pirrotita con 10 semanas de alteración y lavada para remover las especies de hierro superficiales





Referencias

- Abramov A.A. and Avdohin V.M. (1997) Oxidation of Sulfide Minerals in Benefication Processes. Gordon and Breach Science Publishers.
- Ahlberg, E., Forssberg, R.S.E., Wang, X. (1990) The surface oxidation of pyrite in alkaline solution, J. Appl. Electrochem., 20, 1033-1039.
- Aiko, A. (1997) Characterization of the secondary mineral particles during the biooxidation of pyrrhotite. In *Conference Proceedings of IBS-BIOMINE '97*: PM3.1.
- American Society for Testing and Materials (1996). ASTM Designation: D5744-96 Standard Test Method for Accelerated Weathering of solid Materials Using Modified Humidity Cell, ASTM, West Conshocken, PA, 13 p.
- Balistrieri, L.S., Stephen, E.B. y Bookstrom, A.A. (2000) A geonvironmental model for polymetallic vein deposit: A case study in the Couer d Alene mining district.
 En Geoenvironmental Analysis of Ore Deposits, Short Course Notes. 5th International Conference on Acid Rock Drainage, Denver, CO, USA.
- Barret, J., Hughes, M.N., Karavico, G.I., y Spencer, P.A. (1993) Metal extraction by bacterial oxidation of minerals. Ellis Horwood Ltd. Cap. 3, p 39-63.
- Beatie, M. J. V. and Poling, G. W. (1987) A study of the surface oxidation of Arsenopyrite using cyclic voltammetry. Int. J.l of Miner. Process., 20 87-107.
- Blight, K Ralph, D.E. y Thurgate, S. (2000) Pyrite surfaces after bio-leaching: mecanism for bio-oxidation, *Hydrometallurgy*, 58, 227-237.
- Bousserrhine, N. (1995) Étude de parametres de la reuction bacterienne du fer et application a la deferrification de mineraux industriels. Tesis de doctorado de la Universite Henri-Poincaré, Nancy, Francia.
- Buckley A.N. y Woods, R. (1985) X-ray photoelectron spectroscopy of oxidised pyrrhotite surfaces, II. Exposure to aqueous solutions. *Applications of Surface Science*. 20,472-480.
- Buckley, A.N., Hamilton, I.C. y Woods, R. (1988) Studies of the surface oxidation of pyrite and pyrrhotite using X-Ray photoelectron and linear potential sweep

voltametry. En: International Symposium of Electrochemical of Metals and Minerals Processing II, 21, (Eds. R. Woods and P. Richardson). The Electrochemical Society. 234-246.

- Chander, S. (1988) Electrochemistry of sulfide flotation. Minerals and Metallurgical Processing, 8, 104-113.
- Crundwell, F.K. (1997) Physical Chemistry of bacterial leaching. En : Biomining, Theory. Microbes and Industrial Processes (Ed. D.E Rawlings), Springer, 9, 177-200
- Devasia, P., Natarajan, K.A., Sathyanarayana, D.N. y Ramananda Rao, G. (1993) Surface Chemistry of Thiobacillus ferrooxidans Relevant to Adhesion on Mineral Surfaces. Appl. Environ. Microbiol. 59 (12), 4051-4055.
- de Donato Ph., Mustin C., Benoit R. and Erre R. (1993) Spatial distribution of iron and sulfur species on the surface of pyrite. *Appl. Surf. Sci.* 68, 81-93
- Doyle F.M. and Mirza A.H. (1990) Understanding the mechanism and kinetics of acid and heavy metals release from pyritic wastes. En: *Proc. Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes* (Ed. F.M. Doyle), Cap 6, p.43. AIME/SME Pub.
- Doyle F.M. and Mirza A.H. (1996) Electrochemical oxidation of pyrite sample with know composition and electrical properties. Proc. 4th International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing (Eds. R. Woods, F.M. Doyle and P. Richardson). pp. 203-214. The Electrochemical Society.
- Evangelou, V.P. (1995) Pyrite oxidation and its control: solution chemistry surface chemistry, acid mine drainage, 293 p., CRC Pr.
- Evans, A.(1993) Ore geology and indstrial minerals.387 p., Blackwell Science Inc;
- Figgis, B.N. (1996) Introductions to ligands fields. Intersciens publisher of john Wiley & Sons.
- Gehrke, T, Telegdi, J. Thierry, D. Y Sand, W. (1998) Importance of extracellular Polymeric substances from Thiobacillus ferrooxidans for Bioleaching. Appl. Environ. Microbiol. 64, 7, 2743-2747.
- Gerlach, J. Y Küzeci, E. (1983) Application of carbon paste electrodes to elucidate hydrometallurgical dissolution processes with special regard to chalcoocite and covellite. *Hydrometallurgy*, 11, 345-361.

Guilbert, J.M. y Park, C.F, (1986). Geology of ores deposits. Freeman (U.S.A.), 985p.

- Hamilton I.C, and Woods R. (1981) An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry. J. Electroanal. Chem. 118, 327-343.
- Hammarstrom, J.M., Kotlyar, B.B. T.G., Theodore, T.G., Elliot, J.E., John, D.A., Doebrich, J.L. Nash, J.T. Carlson, R.R., Lee, G.K., Livo, K.E. and Klein, D.P. (1995) Cu, Au, and Pb-Zn skarn deposits. In *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models* (Ed. E.A. du Bray). U.S. Department of the Interior Open-File Report 95-831 (Denver, CO, USA): 90-111.
- Hem J.D. (1992) Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 2254.
- Hojo, M. and Peters, E., (1981) Direct electrorefining of chalcocite., J. Electroanal. Chem., 118: 345-364.
- Jambor J.L. (1994) Mineralogy sulfide-rich tailing and their oxidation products. En Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes (eds. J.L. Jambor and W. Blowes). Cap. 3, pp. 59-102. Mineralogical Association of Canada.
- Janzen, M.P., Nicholson, R.V. y Scharer, J.M. (2000) Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 64, 9, 1511-1522.
- Kelsall G.H., Yin Q. Vaughan D.J. and England K.E.R (1996) Electrochemical oxidation of pyrite in acidic aqueous electrolytes I. In Proc. 4th International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing (Eds. R. Woods, F.M. Doyle and P. Richardson). pp. 131-142. The Electrochemical Society.
- Klein, C., Hurlbult, C., Dwight, J. (1993) Manual of Mineralogy: After James D. Dana .John Wiley & Sons, New York, USA.
- Klein, C. y Hurlbut, C.S.J. (1997) Manual of Mineralogy (after James D. Dana). 21Ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Kontopoulos, A. (1998) Acid mine drainage control. En: Efluent treatment in the mining indsutry. (Eds. S.H. Castro, F. Vergara, M.A. Sánches). Universidad de Concepción. Cap 2, p 157-118.
- Kwong, Y.T.J. (1993) Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. *MEND Project 1.32.1* (Canada): 47p.

- Laajalehto, K., Kartio, I. y Suoninen, E. (1997) XPS and SR-XPS techniques applied to sulphide mineral surfaces. International journal of mineral processing. 51, 163-170.
- Lawrence, R.W. and Wang, Y. (1997) Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage, En: Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 449-464.
- Lázaro I., Martinez-Medina N., Arce E., Rodrígez I., González I. (1995) The use of carbon pate electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 38, 3, 275-285.
- Li J., Zhu X. and Wadsworth M. E. (1993) Raman spectroscopy of natural and oxidized metal sulfides. En: *EPD Congress*, (ed. J.P. Hager): 229-244. The Minerals, Metals & Materials Society.
- Lowson R.T. (1982) Aqueous oxidation of Pyrite by molecular oxygen. Chemical Reviews, 82, 5.
- Marion, Ph, Monrpy, m. Holliger, Ph. Boiron, MC. Cathelineau, M. WagnerF.E. y Friedl, J. (1991) Gold-beraing: A combined ion microprobe and Mössbauersepectrometry approach. En: Source, transport and depositation of metals (Ed. M. Pagel y Leroy) Balkena, Rotterdam, p 677-680.
- Marshall, K.C. The importance of studying microbial cell surface (1991) En: Microbial cell surface analysis: structural and physicochemical methods (Eds. N.
 Mozes, P. Handley, H. Busscher, P. Rouxhet) VCH Pub., New York, Cap 1, p 6-9.
- Mehta, A.P. and Murr, L.E. (1983) Fundamentals studies of the contribution of galvanic interactions to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides, *Hydrometallurgy*, 9, 235-256.
- Monroy, M. (1993) Biolixiviation-cyanuration de minerais sulfurés auriferes refractaires en influence de la minéralogie et des conditions opératoires. Tesis doctoral del Instituto Nacional Politécnica de Lorraine, Nancy, Francia.
- Monroy, F.M.G., Mustin, C., de Donato, P., Barres, O., Marion, P. and Berthelin, J. (1995) Ocurrences at mineral-bacteria interfaces during oxidation of arsenopyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. Biotech. Bioeng. 46: 13-21.
- Morrison, S.R. (1980) Electrchemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes. Plenum Press, New York..

- Morin K.A. y Hutt N.M. (1997) Environmental Geochemistry of Minesite Drainage: Practical and Case Studies. MDAG Publising
- Mustin, C., Berthelin, J., Marion, P. y de Donato, P. (1992) Electrochemical and physical weathering of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. Appl. Environ. Microbiol. 58: 1175-1182.
- Mustin, C., Berthelin, J., de Donato, P. y Marion, P. (1993) Surface sulphur as promoting agent of pyrite leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*, *FEMS Microbiol. Rev.*, 11, 71-78.
- Nesbitt H.W. and Muir I.J. (1994) X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapor and air. *Geochim. et Cosmochim.* Acta 58, 4667-4679.
- Nicholson R.V., Gillham R.W and Reardon E.J. (1990) Pyrite oxidation in carbonated-buffered solution: 2. Rate by oxide coatings. Geochim. et Cosmochim. Acta, 54, 395-402.
- Nowak, P., Krauss, E. And Pomianowsky (1984) The electrochemical characteristics of the galvanic corrosion of sulfide minerals in short-circuited model galvanic cells. *Hydrometallurgy*, 12, 95-110.
- Osseo-Asare, K (1992) Semiconductor electrochemistry and hydrometallurgical dissolution processes, *Hydrometallurgy*, 29, 61-90.
- Pratt, A.R., Nesbitt, H.W. y Muir, I.J. (1994a) X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 38, 2, 827-841.
- Pratt, A.R., Nesbitt, H.W. y Muir, I.J. (1994b) Generation of acids from mine waste: Oxidative leaching of pyrrhotite in dilute H₂SO₄ solution at pH 3.0, Geochim. et Cosmochim. Acta, 58, 23, 5147.
- Price, W.A., Motrin , K., Hutt, N. (1997) Guideliness for the prediction of acid rock drainage and metal leachingfrom mines in British Columbia: Part I. General procedures and informationrequirements. En: Fourth Int. Conf. On Acid Rock Drainage, Vancouver, B.C., I, 15-30.
- Richardson, S. y Vaughan, D. J. (1989) Arsenopyrite : a spectroscopic investigation of altered surfaces, *Mineralogical Magazine*, 53, 223-229
- Riekkola-Vanhanen, M. y Heimala, S. (1993) Electrochemical control in biological leaching of sulfidic ores. International Biohydrometalurgical Symposium, En

Torma, A.E., Wey J.E. and Lakshmanan, V.I. Biohydrometalurgical Technologies, Bioleaching Process, Vol 1. U.S.A, The Minerals, Metals & Material Society, 561-570.

- Ripley, E.A., Redmann, R.E. y Crowder, A.A. (1996) Environmental Effects of Mining, St. Lucie Press.
- Sánchez, V. M. and Hiskey, J. B. (1988) An electrochemical study of the surface oxidation of Arsenopyrite in alkaline media. *Metall. Trans. B*, 19, 943-949.
- Sand, W., Gehrke, T., Jorza, P.G. y Schippers, A. (1997) Novel mechanisms for bioleaching of metal sulfides. En: Proceedings of International biohydrometallurgy simposium IBS-Biomine 97, Sidney, Australia, OP2-1.
- Sasaki K., Tsunekawa M., Ohtsuka, and Konno, H. (1995) Confirmation of a sulfurrich layer on pyrite after oxidative dissolution by Fe(III) ions around pH 2. Geochim. et Cosmochim. Acta, 59, 15, 3155-3158.
- Schippers, A y Sand, W. (1999) Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur, Appl. Env. Microbiol., 65, 1, 319-321.
- Schmiermund R.L. and Drozd M.A. (1997) Acid Mine Drainage and other mininginfluenced waters (MIW). En: *Mining Environmental Handbook*, Effects of Mining on the Environment and American Environmental Control on Mining (ed. J.J. Marcus). Cap. 13, pp. 599-609. Imperial College Press.
- Shuey, R.T., (1975) Semiconducting Ore Minerals. Developments in Economic Geology Series.
- Skousen J.G. (1995) Acid Mine Drainage. In Acid Mine Drainage, Control and Treatment (Eds. J. G. Skousen & P.F. Ziemkiewicz). Chap. 2, pp. 91-12. West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center.
- Smart, L. Moore, E. (1995) Química del estado sólido una introducción. 301 p. Addison-Wesley Iberoamericana.
- Sterger, H.F. (1982) Oxidation of sulfide minerals. VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite. *Chemical Geology*, 35, 281-295.
- Stum, W y Morgan, J.J. (1996) Aquatic chemistry. Third ed., John Wiley & Sons Inc. New York, N.Y., USA, 1022 p.
- Taylor, C.D. Zierenberg, R.A., Goldfarb, R.J., J.E., Sea, K.V. and Kleinkopf, M.D. (1995) Volcanic-associated massive sulfide deposits. In *Preliminary compilation*



of descriptive geoenvironmental mineral deposits models (Ed. E.A. du Bray). U.S. Department of the Interior Open-File Report 95-831 (Denver, CO, USA): 137-144

- Toniazzo, V. (1998) Approche des mécanismes d'oxidation de la pyrite par Thiobacillus ferrooxidans grâce à la modélisation morphochimique de la surface minérale: rôle fondamental des phases superficielles oxydées. Ph.D. thesis, Institute Polythecnique Nancy, France.
- Vaughan, D.J., Becker, U. Y Wright, K. (1997) Sulphide mineral surfaces: theory and experiment. International journal mineral processing. 51, 1-14.
- Vreudge, M.J.A. (1983) Flotation characteristics of arsenopyrite. PhD. Thesis at University of British Columbia, Canada.
- Wang, X.H., Ahlberg, E. and Forssberg, K.S.E. 1992. Electrochemical study of surface oxidation and collectorless flotation of arsenopyrite. J. Applied Electrochem. 22: 1095-1103.
- Yakhontova, L.K. (1985) The role of the sulfides constitution in the process of their bacterial leaching. En G.I. Karavaiko and Grouder. Moscu, URSS.
- Woods, R., Richardson, P. y Doyle, F. (1996) Electrochemistry in Minerals and Metals Processing IV. The Electrochemical Society, Inc.
- Zhang, Y.Z., Lu, Y.Y. and Zhao, T.C. (1996) Oxidation of arsenopyrite in acidic ferric sulphate media in the absence and presence of bacteria T. ferrooxidans. En: *EPD Congress'96* (Ed. G.W. Warren). The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania: 429-442.
- Zhu X., Li J. and Wadsworth, M. E. (1993) Kinetics of transpassive oxidation of pyrite. En: *EPD Congress* (Ed. J.P. Hager): 355-368. The Minerals, Metals & Materials Society.



