

## Estudio electroquímico del comportamiento de la reactividad de la pirita en un mineral de arsenopirita

Urbano Reyes Gustavo<sup>1,\*</sup>, Reyes Cruz Victor Esteban.<sup>1</sup>, Veloz Rogríguez Maria Aurora<sup>1</sup>,  
González Martínez Ignacio<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca–Tulancingo KM 4.5, 42184 Pachuca, Hidalgo, México

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 09340 México D. F., México

\*e-mail: [gurbano2003@yahoo.com.mx](mailto:gurbano2003@yahoo.com.mx)

El comportamiento electroquímico de la pirita y arsenopirita ha sido ampliamente estudiado en medio alcalino y medio ácido por varios autores. Sin embargo existe información limitada de estudios electroquímicos en un medio cercano a la neutralidad de estos 2 minerales; además de que se le ha dado muy poca importancia a las interacciones galvánicas entre ellos. En este trabajo se muestra un estudio electroquímico de un mineral de pirita de alta pureza y un mineral de arsenopirita que contiene una importante cantidad de pirita utilizando electrodos de pasta de carbón, en 0.1 M NaNO<sub>3</sub> a pH 6.5, como electrolito. Ambas respuestas electroquímicas nos permitieron entender la reactividad de la pirita cuando se encuentra como fase mayoritaria y cuando esta asociada con otro mineral (arsenopirita) en una cantidad importante. Los resultados de este estudio nos demostraron que la reactividad de la pirita se ve afectada por la arsenopirita debido a las interacciones galvánicas cuando ambos minerales se encuentran asociados. En este caso, la oxidación de la pirita es retrasada debido a una protección galvánica de la arsenopirita, evitando su libre oxidación.

Palabras claves: Reactividad de Sulfuros, Pirita, Arsenopirita, Interacciones galvánicas.



## 1. Introducción

La pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) son algunos de los minerales sulfurosos más comunes asociados con los minerales de los metales preciosos y metales base. Se ha demostrado que en los procesos de flotación las interacciones galvánicas entre dos o más minerales producen capas superficiales que afectan la flotabilidad de los minerales sulfurosos. Por otra parte, en los procesos de lixiviación de minerales las interacciones galvánicas pueden incrementar en gran medida la lixiviación de uno de los minerales, mientras que alguno de ellos es protegido galvánicamente. Algunos otros estudios han demostrado que la oxidación ambiental de los residuos de pirita y arsenopirita generan ARD (drenaje ácido de roca) y EPT's (elementos potencialmente tóxicos) [1, 2]. Aquí la importancia del comportamiento electroquímico y química superficial de la pirita y arsenopirita para entender su comportamiento en los procesos tecnológicos y ambientales.

El comportamiento electroquímico de la pirita y arsenopirita ha sido ampliamente estudiados en medio ácido y medio alcalino por algunos autores, habiendo poca información en medios con un pH cercano a la neutralidad. Algunos autores encontraron que la oxidación anódica de la pirita y la arsenopirita, en medio ácido y alcalino se llevan a cabo en dos etapas [5, 6]. Los productos de estas reacciones son predominantemente  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{HSO}_4^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  dependiendo del pH y potencial [7].

Generalmente, la caracterización electroquímica de los minerales sulfurosos ha sido desarrollada con electrodos sólidos; sin embargo un efecto de percolación sobre la conductividad de los electrodos provoca una caída de potencial debido a cambios en la resistencia de la corriente (IR) de la interface. Para evitar este efecto, se han usado electrodos de pasta de carbón (CPE). En este tipo de electrodos el efecto de percolación es despreciable debido a que el agente aglutinante usado para preparar los electrodos es hidrófobo [8, 9, 10]. Por otra parte el electrolito usado en este trabajo ( $\text{NaNO}_3$ ) es un excelente medio para determinar las interacciones galvánicas que afectan la reactividad de los minerales sulfurosos, debido a que no interfiere con las reacciones electroquímicas de los sulfuros metálicos y no forma complejos con los cationes metálicos [9, 10].

En este trabajo se muestra el comportamiento electroquímico de un mineral de pirita de alta pureza y el comportamiento electroquímico un mineral de arsenopirita que contiene como segunda fase mayoritaria a la pirita, con el fin de observar las interacciones galvánicas de estos dos minerales cuando se encuentran asociados en un mismo mineral.

## 2. Condiciones experimentales

### 2.1. Minerales y reactivos

Para la preparación de las muestras de los minerales sulfurosos, se colectaron muestras de mineral de pirita y arsenopirita de la mina “El Monte” del distrito minero de Zimapán. Los minerales fueron molidos en un mortero de ágata y se tamizaron a -200 mallas (<74  $\mu\text{m}$ ) para su empleo. Estos minerales fueron caracterizados mineralógica y químicamente para determinar su composición estequiométrica y el contenido de impurezas mineralógicas. Los minerales fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido equipado con un espectrómetro de rayos X. El análisis químico por elemento se realizó por Espectrometría de emisión de Plasma Inducido (ICP). La composición química de los minerales en % en peso se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Porcentajes de especies mineralógicas contenidas en los minerales de pirita y arsenopirita

Mineral	Especies (%)	
Pirita	FeS <sub>2</sub>	98.86
	PbS	0.26
	CuFeS <sub>2</sub>	0.32
	ZnS	0.03
Arsenopyrita	FeAsS	85.96
	FeS <sub>2</sub>	11.84
	PbS	0.98
	CuFeS <sub>2</sub>	0.06

Para la preparación de los electrodos de trabajo se utilizó polvo de grafito Alfa Aesar, con un tamaño de partícula de 2-15  $\mu\text{m}$  con 99.9995% de pureza. El aceite de silicón que se utilizó como aglutinante fue de Sigma-Aldrich [Densidad 0.963 g/ml (25°C), Viscosidad 200 cSt (25 °C)].

La solución utilizada como electrolito fue 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  (pH 6.5, ajustado con  $\text{HNO}_3$ ). Para lo cual se utilizó agua desionizada con una resistencia específica de  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El electrolito fue burbujado previamente y mantenido con atmósfera de nitrógeno durante todos los experimentos.

## 2.2. Equipo y procedimientos

Para los estudios electroquímicos, se utilizó una celda típica de tres electrodos a temperatura ambiente y acondicionada para mantener una atmósfera inerte (con nitrógeno). Como contraelectrodo se utilizó una barra sólida de grafito. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de sulfatos (SSE)  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$  [ $E = 615 \text{ mV vs SHE}$ ], inmerso en un capilar de Luggin. Todos los valores de potencial fueron convertidos a la escala del electrodo estándar de hidrógeno (SHE, sumando 0.615 Volts). Para preparar los electrodos de trabajo se mezclaron cuidadosamente 0.2 g de grafito y 0.8 g de mineral (pirita o arsenopirita) con 0.2 ml de aceite de silicón, hasta homogeneizar en un mortero de ágata. La pasta resultante se colocó dentro de un tubo de 7 cm de longitud con 0.2 cm de diámetro interno, el cual funge como contenedor del electrodo de trabajo. La superficie del electrodo fue renovada y homogeneizada antes de cada experimento.

Para la realización de los estudios electroquímicos se utiliza un equipo potenciostato-galvanostato de la marca PAR, modelo 263A conectado a una PC. El manejo de las técnicas se realiza mediante el software proporcionado por la misma compañía. Las densidades de corriente fueron calculadas dividiendo la corriente entre el área de la sección transversal ( $0.0314 \text{ cm}^2$ ) de la superficie del electrodo de trabajo, con la que se está en contacto con el electrolito.

## 3. Resultados y discusión.

Para analizar el comportamiento electroquímico de la reactividad de la pirita en un mineral de arsenopirita y algunas interacciones galvánicas, primeramente se analizará el comportamiento del CPE-mineral de pirita con alta pureza (98.8% pirita; ver tabla 1). Más tarde se determinará el comportamiento del CPE-mineral de arsenopirita (que contiene 86.95% arsenopirita, 11.84% pirita). Finalmente, la interacción entre ambos minerales es explicada mediante un análisis de la comparación entre ambas respuestas electroquímicas.

### 3.1 Caracterización electroquímica de la pirita

En la Fig. 1 se muestra la respuesta voltamperométrica de un CPE-pirita del barrido hacia la dirección positiva y negativa (Fig. 1ii y 1iii, respectivamente), iniciando en el potencial de circuito abierto (OCP,  $E = 0.136$  V) con una velocidad de barrido ( $v$ ) de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . El comportamiento electroquímico del CPE-sin mineral (100% grafito) en la dirección positiva es también mostrado en la Fig. 1i, para fines comparativos. Este último no muestra procesos representativos de oxidación ni de reducción en todo el intervalo de potenciales donde se observa la respuesta electroquímica del CPE- pirita.

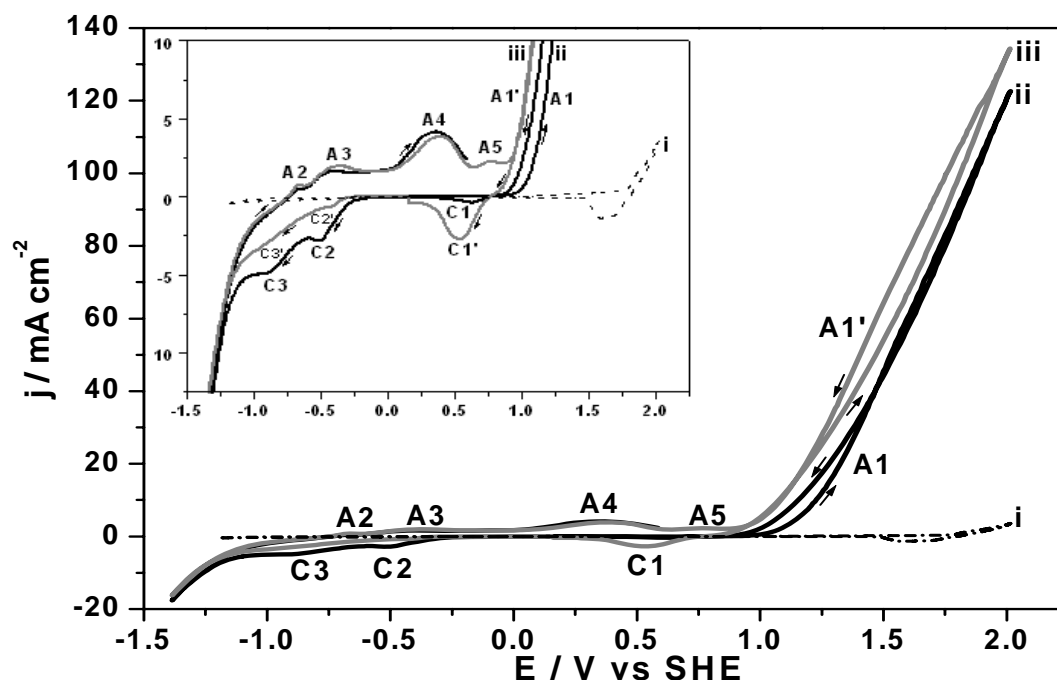
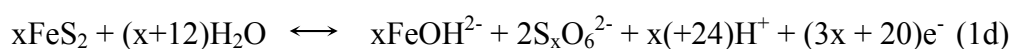
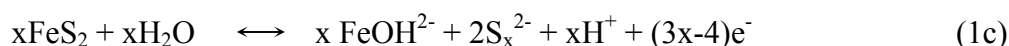


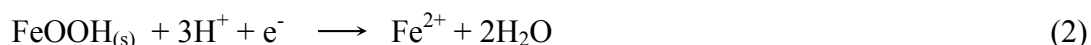
Fig. 1. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de CPE-sin mineral en la dirección positiva (i) y CPE-mineral de pirita 20:80% en peso. en  $0.1 \text{ M NaNO}_3$  a pH 6.5 ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ), cuando el barrido de potencial fue iniciado en (ii) dirección positiva y (iii) dirección negativa.

Cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección positiva (Fig. 1ii), se observó un importante proceso de oxidación (A1) que comienza en  $\sim 1.0$  V. Al invertir el barrido del potencial, varios procesos de reducción son observados. El primer pico de reducción, C1, fue apenas visible entre 0.73 a 0.39 V (Figura 1ii, inset), a potenciales más negativos, aparece dos picos de reducción (C2 y C3). Finalmente, cuando el ciclo del

barrido es completado, tres picos de oxidación (A2, A3 y A4) fueron observados. Por otro lado, cuando el barrido de potencial fue iniciado hacia la dirección negativa (figura 1iii, inset), dos procesos de reducción C2' y C3' fueron observados con menor densidad de corriente que los procesos de reducción C2 y C3 de la dirección positiva. Es posible establecer que estos procesos (C2 y C3) están asociados con la oxidación electroquímica del mineral. Cuando la dirección del barrido fue invertida, tres picos de oxidación (A2, A3 y A4) fueron observados en el mismo rango de potenciales y con la misma densidad de corriente que los picos del voltamperograma obtenido en la dirección positiva (Figure 1ii, inset). Hacia potenciales más positivos se observó la formación de un pico de oxidación (A5) entre los potenciales de  $\sim 0.64$  to  $0.85$  V, el cual no fue observado en el barrido directo (figure 1ii). Un proceso de oxidación, A1', presenta un diferente comportamiento al proceso de oxidación A1 de la dirección positiva. Al cerrar el ciclo, el proceso de reducción C1', fue más claramente visible que el proceso de reducción C1, de la dirección positiva (Figure 1iii, inset). Este comportamiento debería ser asociado con la reducción de algunas especies oxidadas formadas durante el manejo y preparación de las muestras [11] o debido a una activación de la superficie del mineral por el fenómeno de transpasivación. El comportamiento del proceso anódico A1 y A1' ha sido ampliamente estudiado por varios autores. Estos procesos están asociados con la oxidación electroquímica de la pirita para formar hidróxidos de Fe(II y III), S<sup>0</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y S<sup>0</sup> a especies de oxi-azufre (S<sub>x</sub><sup>2-</sup> y S<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>2-</sup>), de acuerdo con las siguientes reacciones [12, 13, 14, 10].:



Además, el pico C1 y C1' han sido relacionados con la reducción de hidróxido férrico formado en la superficie del mineral durante la oxidación de la pirita [15, 16, 10], de acuerdo a la siguiente reacción:



Finalmente, los picos de reducción, C2 y C3, observados cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección positiva son identificados por algunos autores como la

reducción de fases de azufre formadas durante la oxidación de la pirita y metal deficiente de azufre en dos independientes procesos [15, 10]. Con estos resultados, algunos de los principales procesos del mineral de pirita de alta pureza fueron identificados para posteriormente identificarlos o asociarlos con el comportamiento electroquímico de un mineral de arsenopirita. El siguiente estudio muestra la respuesta voltamperométrica de un mineral de arsenopirita que contiene una importante contenido de pirita.

### 3.2 Electrochemical characterization of arsenopyrite mineral

El comportamiento electroquímico del CPE-mineral de arsenopirita fue estudiado en el mismo intervalo de potenciales que el de la pirita. En la figura 2 se muestran los voltamperogramas típicos del CPE-mineral de arsenopirita en la dirección positiva y negativa ( Figure 2ii y 2iii, respectivamente). Ambos voltamperogramas fueron iniciados a partir del potencial de circuito abierto (OCP) con una velocidad de barrido ( $v$ ) de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . La respuesta voltamperométrica del CPE-sin mineral (figura 2i) se muestra también con fines comparativos.

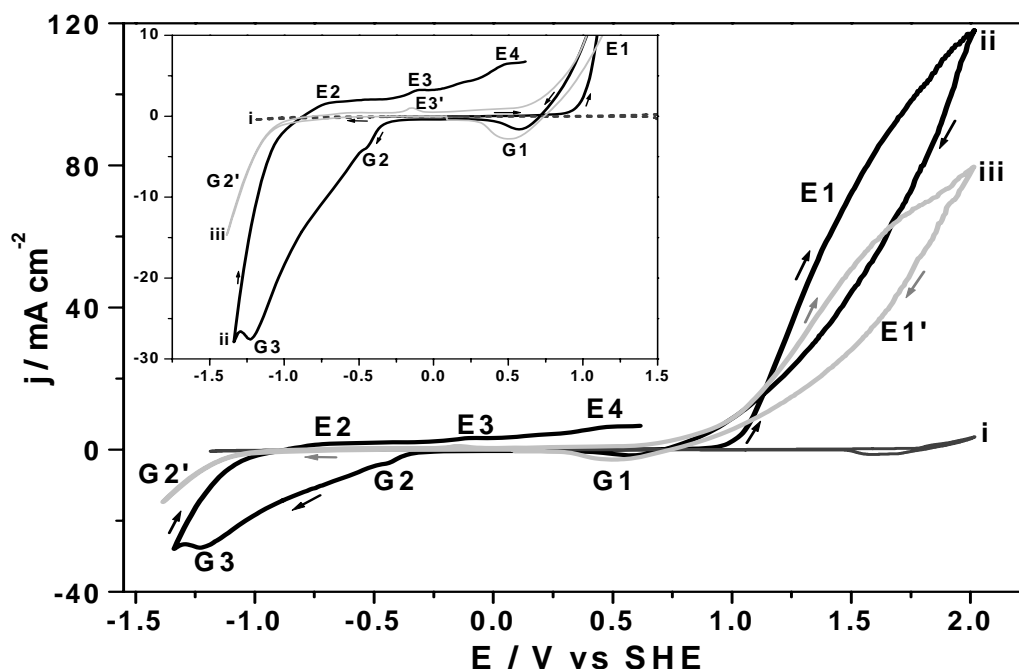


Fig. 2. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de CPE-sin mineral en la dirección positiva (i) y CPE-mineral de arsenopirita 20:80% en peso, en  $0.1 \text{ M NaNO}_3$  a  $\text{pH } 6.5$  ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ), cuando el barrido de potencial fue iniciado en (ii) dirección positiva y (iii) dirección negativa.

El voltamperograma de la Figura 2ii muestra un pico anódico, E1, cerca de 0.9 V. Al invertir la dirección del barrido, este pico presenta un proceso de semipasivación, esto se observa cuando la densidad de corriente es menor que la obtenida en el barrido directo, hasta un potencial de  $\sim 1.12$  V. Este comportamiento ha sido generalmente asociado a la formación de una película parcial de  $S^0$  o  $SO_4$  sobre la superficie del mineral [16, 17], que más tarde es disuelta. El pico de reducción, G1, se observa en un intervalo de potenciales similar al pico, C1, de la pirita ( $\sim 0.73$  a  $-0.39$  V). El pico de reducción, G2, fue observado de  $-0.35$  a  $-0.5$  V; entonces, inmediatamente se observa un incremento en los valores de corriente de reducción dando origen a la formación del pico G3, hasta  $-1.23$  V (ver inset de la Figura 2). Al invertir nuevamente el barrido hacia la dirección positiva, se observaron 3 picos de oxidación (E2, E3 y E4).

Cuando el barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa (Figura 2iii), el comportamiento electroquímico fue diferente que el de la dirección positiva (Figura 2ii). La densidad de corriente de reducción comienza a incrementarse con la formación del proceso del proceso de reducción, G2', a  $\sim -1.0$  V. En el barrido inverso, solamente un pequeño pico de oxidación, E3'; fue apenas visible entre  $\sim -0.22$  a  $-0.05$  V (ver inset de la Figura 2iii). Este comportamiento sugiere una baja reactividad del mineral de arsenopirita en relación con la reactividad del mineral de pirita de alta pureza.

Una comparación de los voltamperogramas de las figuras 2ii y 2iii obtenidas del barrido en ambas direcciones, muestran que los picos de reducción G2 y G3 y los picos de oxidación E2, E3 y E4 deberían estar asociados con los productos redox resultantes del proceso de oxidación del mineral de arsenopirita (E1). Además, esta comparación permite observar que la densidad de corriente del pico de reducción G1', incrementa cuando el mineral es previamente reducido, similar al comportamiento en el mineral de pirita de alta pureza.



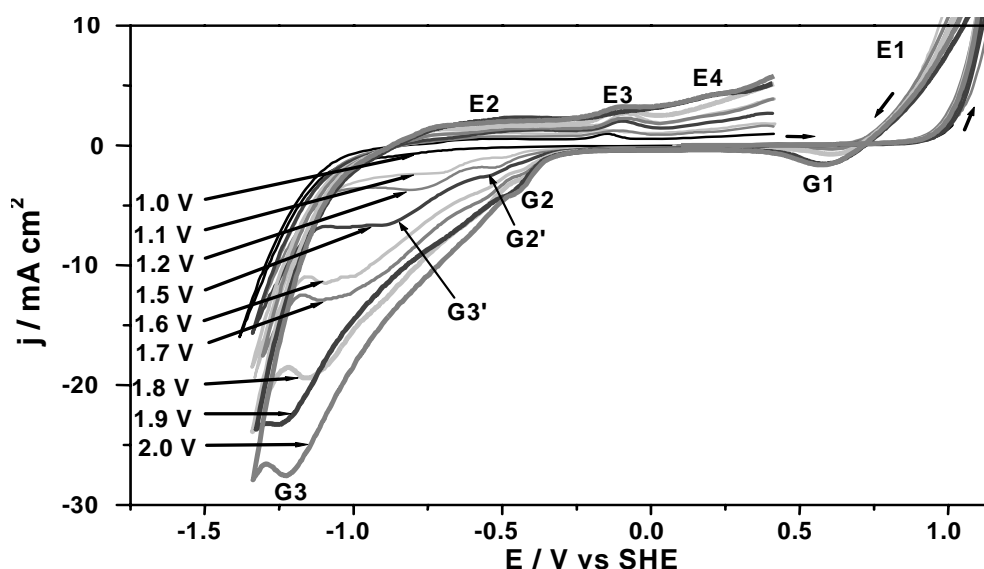
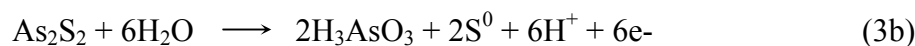


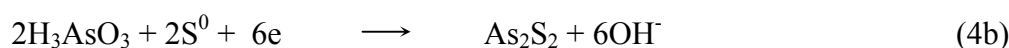
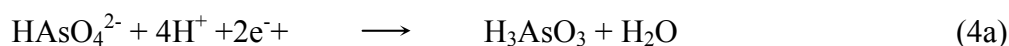
Fig. 3. Vista parcial de los voltamperogramas típicos obtenidos de CPE-mineral de arsenopirita 20:80% en peso en 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  a pH 6.5. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). El potencial de inversión positivo ( $E_{\lambda+}$ ) fue variado entre  $1.0 \leq E_{\lambda+} \leq 2.0 \text{ V}$ , manteniendo fijo el potencial de inversión negativo en  $-1.4 \text{ V}$ .

Considerando que la principal oxidación electroquímica del mineral de arsenopirita se presenta en el proceso anódico de oxidación, E1; se lleva a cabo un estudio electroquímico de inversión de potenciales del CPE-mineral de arsenopirita. En este estudio la dirección del barrido se inicia en la dirección positiva, a partir del potencial de circuito abierto, variando el potencial de inversión positivo ( $E_{\lambda+}$ ) entre 1.0 V a 2.0V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo en  $-1.4 \text{ V}$  (figura 3).

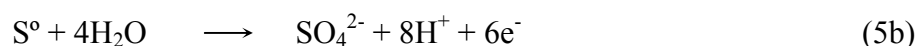
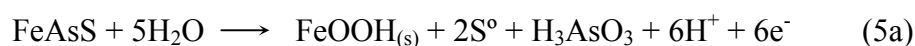
Cuando el potencial de inversión positivo ( $E_{\lambda+}$ ) fue variado en un potencial  $\leq 1.7 \text{ V}$  (Fig. 3, donde solamente parte del barrido inverso es mostrado), solamente 2 picos de reducción G2' y G3' aparecen y su densidad de corriente asociada incrementa cuando  $E_{\lambda+}$  es más positiva. Este comportamiento indica que algunos procesos acoplados fueron asociados con una primera etapa de oxidación. De acuerdo con el diagrama Eh-pH para el sistema Fe-As-S [18], y algunos datos reportados en la literatura [2, 16, 19], es muy probable que en dicha etapa están involucradas las siguientes reacciones:



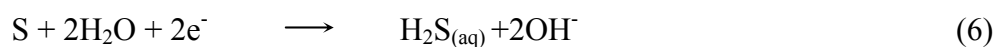
Entonces, de las reacciones anteriores es posible determinar que el pico de reducción G2', corresponde a la reducción de una especie de As(V), formada en la interface a una especie de As(III); mientras que el pico de reducción, G3', corresponde a la reducción de una especie de As(III) a realgar (As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), de acuerdo con las siguientes reacciones:



Cuando  $E_{\lambda+}$  es  $\geq 1.7$  V, la forma de los picos G2' y G3' cambia y los picos G1 y G3 aparecen. La densidad de corriente asociada de estos picos también se incrementa cuando  $E_{\lambda+}$  es mas positiva. Este comportamiento muestra una segunda etapa de oxidación del mineral de arsenopirita mediante las siguientes reacciones, además de la reacción 3e.



Como se mencionó anteriormente, en el barrido inverso a parece el pico de reducción, G1, a potenciales de inversión positiva mayores a 1.8V. Este pico al igual que el mineral de pirita es identificado por algunos autores como la reducción de hidróxido férrico formado en la interface del electrodo (Reacción 2) [14, 15, 16]. En la región catódica el pico de reducción, G2, aparece cuando la inversión del potencial positiva es mayor a 1.8V. Este pico es asociado con la reducción de S<sup>0</sup> formado en el barrido directo y que no fue oxidado a sulfato, de acuerdo con la siguiente reacción [10, 15, 16, 20]:



Por otra parte, el pico de reducción G3 es asociado a la reducción a As<sup>0</sup> a través de la reducción de especies de As(V), As(III) y realgar (As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) formadas en el barrido directo, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Hasta el momento, solo se han descrito algunos mecanismos del comportamiento electroquímico del mineral de arsenopirita; sin embargo, es importante recordar que el mineral de arsenopirita contiene una importante cantidad de pirita (ver Tabla 1). Debido a que es difícil conseguir un mineral de arsenopirita con alta pureza, se realizó un estudio de integración de las cargas catódicas y las carga anódicas (ver Tabla 2) de la Figura 3.

Tabla 2. Determinación de cargas catódicas y anódicas, y relación de cargas obtenidas de voltamperogramas del CPE-mineral de arsenopirita con diferentes potenciales de inversión positivo.

$E_{\lambda+}$ (V vs SHE)	$Q_A$ (mC) (E1)	$Q_C$ (mC) (G1 + G2 + G2' + G3' + G3)	$Q_A/Q_C$
1.0	0.55	1.24	0.45
1.1	1.47	1.38	1.06
1.2	4.29	2.23	1.92
1.3	5.77	2.51	2.30
1.4	12.72	3.41	3.73
1.5	29.92	6.81	4.40
1.6	48.46	9.69	5.00
1.7	50.06	10.05	4.98
1.8	63.58	10.37	6.13
1.9	101.40	11.94	8.49
2.0	111.60	12.46	8.96

La gráfica de la Figura 4, muestra el comportamiento de la relación de cargas ( $Q_A/Q_C$ ), al cual tiene un comportamiento lineal entre el rango de potencial de 1.0 a 1.8 V. Cuando  $E_{\lambda+} \geq 1.8$  V, la relación de cargas tiene un incremento mayor; asociado con el incremento de la densidad de corriente del pico G1. Este comportamiento puede atribuirse a que hasta este potencial de inversión positiva ( $E_{\lambda+} \geq 1.8$  V) comienza una contribución de la oxidación de la pirita, al observarse la reducción del hidróxido férrico en el pico G1; indicando que la Reacción 1a toma lugar junto con la Reacción 5a. Este hecho permitiría observar que la pirita se oxidada después que la arsenopirita, cuando se encuentran en el mismo mineral debido a una protección galvánica.



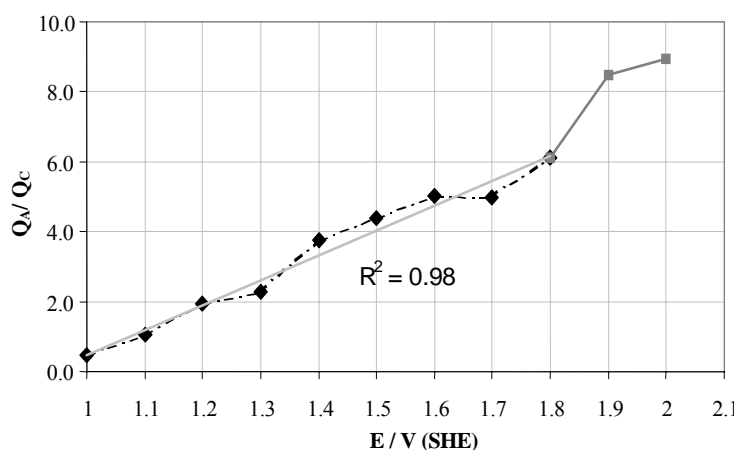


Fig. 4. Comportamiento de la relación de cargas anódicas y catódicas con el potencial, obtenidas de voltamperogramas del CPE-mineral de arsenopirita con diferentes potenciales de inversión positivo.

En la figura 5 se muestra un comparativo del comportamiento de los picos de reducción C1 y G1, obtenidos de la respuesta electroquímica del mineral de pirita de alta pureza y el mineral de arsenopirita cuando el potencial de inversión positiva fue variado. La Fig. 5a muestra que la densidad de corriente asociada al pico C1, correspondiente a la reducción del hidróxido férrico, se incrementa cuando  $E_{\lambda+} \geq 1.1V$  para el mineral de pirita. Sin embargo, para el mineral de arsenopirita (Fig. 5b) la corriente asociada al pico G1, asociada a la reducción del hidróxido férrico, aparece cuando  $E_{\lambda+} \geq 1.7V$ , y se incrementa en mayor escala cuando  $E_{\lambda+} \geq 1.8V$ . Este comportamiento confirma que la oxidación de la pirita en el mineral de arsenopirita inicia a potenciales más positivos que en el mineral de pirita de alta pureza, atribuido a una protección galvánica que ofrece la arsenopirita sobre la pirita.

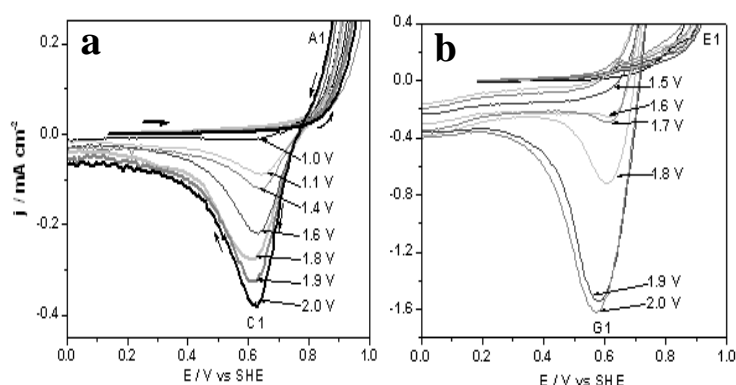


Fig. 5. Vista parcial de voltamperogramas típicos obtenidos de (a) CPE-mineral de pirita (b) CPE-mineral de arsenopirita en 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  a pH 6.5. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva ( $v = 20$ ).

$mV s^{-1}$ ). El potencial de inversión positivo ( $E_{\lambda+}$ ) fue variado entre  $1.0 \leq E_{\lambda+} \leq 2.0$  V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo en -1.4 V.

#### 4. Conclusiones

Los resultados de este trabajo mostraron que la reactividad de la pirita en un mineral de arsenopirita se ve afectada por la arsenopirita debido a las interacciones galvánicas cuando ambos minerales se encuentran asociados en el mismo mineral. En este caso, la oxidación de la pirita es retrasada debido a una protección galvánica de la arsenopirita, evitando su libre oxidación. Es importante señalar, que la técnica aplicada en este trabajo nos permitió deducir algunos mecanismos de reacción involucrados en las etapas de oxidación de ambos minerales, algunos de ellos ya demostrados en la literatura.

#### 5. Referencias.

1. W. Lawrence, Microbial Mineral Recovery, McGraw-Hill, Inc., New York. p. 127, 1994.
2. R. Cruz, I. Lázaro, M. J. Rodríguez, M. Monroy, I. Gonzalez, *Hydrometallurgy*, 46 (1997) 303.
3. M. M. McGuire, J. F. Bandfield, R. J. Hamers, *Geochem. Trans.* 4 (2001) 23.
4. Yu. Mikhlin, D. Shipin, A. Kuklinskiy, I. Asanov, *Electrochemistry in mineral and metals processing*, vol. VI, 18 (2003)155.
5. G. M. Kostina and A. S. Chernyak, *Zhurn. Prik. Khim.* 49 (1976) 1534.
6. I. Lázaro, R. Cruz, I. González, M. Monroy, *Int. J. Miner. Process.* 50 (1997a) 63.
7. M. J. Beattie and G. W. Poling, *Int. J. Miner. Process.* 20 1-2 (1987) 87.
8. E. Ahlberg and J. Åsbjörnsson, *Hydrometallurgy* 34 (1993) 171.
9. G. Urbano, A. M. Meléndez, V. E. Reyes, M. A. Veloz, I. González, *Int. J. Miner. Process.* (2006) In press.
10. R. Cruz, I. González, M. Monroy, *App. Geochem.* 20 (2005) 109.
11. A. N. Buckley, I. C. Hamilton, R. Woods, *Applications of Surface Science.* 20 (1985) 472.
12. X. Zhu, J. Li, M. E. Wadsworth, *Congress, The Minerals, Metals and Materials Society* (1993) pp. 355.
13. J. V. David, K. E. England, G. H. Kelsall, Q. J. Yin, *J. of Confer. Abstrs.* 2, 1997.
14. R. Cruz, PhD Thesis, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, 2000.
15. I. C. Hamilton And R. J. Woods, *Electroanal. Chem.* 118 (1981) 327.
16. R. Cruz, V. Bertrand, M. Monroy, I. González, *Appl. Geochem.* 16 (2001) 803.
17. J. R. Gardener and R. J. Woods, *Electroanal. Chem.* 100 (1979) 447.
18. M. J. Vreudge, Ph. D. Thesis, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada (1983).
19. I. Lázaro, I. González, R. Cruz, M. Monroy, *J. of the Electrochem. Soc.* 144 (1997b) 4128.
20. M. C. Costa, A. M. Botelho do Rego, L. M. Abrantes, *Int. J. Miner. Process.* 65 (2002) 83.

