

Oxidación electroquímica de los minerales de pirita-arsenopirita y sus interacciones galvánicas en la generación de DAR

Urbano Reyes Gustavo^{1,*}, Reyes Cruz Víctor. E.¹, Veloz Rodríguez M. Aurora¹,
González Martínez Ignacio²

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca–Tulancingo KM 4.5, 42184 Pachuca, Hidalgo, México

²Área de Electroquímica, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 09340 México D. F., México

*e-mail: gurbano2003@yahoo.com.mx

La recuperación de metales a partir de la minería, es una de las actividades principales en el mundo, pero en general, termina con la generación de residuos sólidos. Siendo la pirita (FeS_2) y arsenopirita (FeAsS) algunos de los principales componentes en los residuos mineros del distrito minero de Zimapán y los principales generadores de ARD durante su meteorización; aquí su importancia para comprender su comportamiento electroquímico y la química de superficie de estos minerales, y así, la posibilidad de proponer alternativas tecnológicas en el tratamiento de este tipo de residuos. Por otro lado, la caracterización de su reactividad electroquímica con electrodos de pasta de carbono (CPE), hasta el momento solo se ha llevado a cabo en un intervalo reducido de potenciales, y la información sobre las interacciones galvánicas entre la asociación de estos minerales no ha sido tomada en cuenta. En este trabajo, se presenta un estudio Voltamperométrico comparativo entre un mineral de pirita de alta pureza (98,8%) y un mineral de arsenopirita (contenido arsenopyrite de 86,95%, 11,84% pirita) en un amplio intervalo de potenciales utilizando CPE, con el fin de identificar los procesos implicados en la oxidación ambos minerales y la repercusión de los efectos galvánicos sobre su reactividad. Además, los mecanismos de oxidación-reducción propuestos para observar la generación del drenaje ácido de roca (H^+ , SO_4^{2-} y metales en solución), son soportados con microscopía electrónica de barrido (SEM) realizada a la superficie de los electrodos modificados electroquímicamente. Los estudios mostraron las etapas de la cinética de oxidación de los minerales de pirita y arsenopirita; lo que indicó que el comportamiento anódico de la pirita fue de acuerdo a la literatura, sin embargo la arsenopirita se oxida en una primera etapa a Fe^{2+} , realgar (As_2S_2), H_3AsO_3 , y S^0 . En una segunda etapa la arsenopyrite y pirita se oxida a FeOOH y S^0 , seguida de la oxidación de H_3AsO_3 a H_2AsO_4^- y S^0 a SO_4^- ; además de la formación química de escorodita ($\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a potenciales más positivos. Mientras que hacia la reducción, la regeneración de FeAsS y/o la reducción de arsénico elemental no se producen debido a la reducción de arsenato (H_2AsO_4^-) a H_3AsO_3 y escorodita residual ($\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que no se disuelve por reacción química. Adicionalmente los resultados indican que la reactividad electroquímica de pirita en el mineral arsenopirita se retrasa y desplazada a potenciales más positivos con respecto a la respuesta electroquímica del mineral de pirita de alta pureza, debido a un efecto galvánico.

Palabras claves: oxidación de arsenopirita, oxidación de pirita, formación de escorodita, interacciones galvánicas.

1. Introducción

La recuperación de metales a partir de la minería, es una de las actividades principales en el mundo, pero en general, termina con la generación de residuos sólidos. La pirita y la arsenopirita, es uno de los minerales que se encuentra en mayor concentración en los residuos mineros, debido a que comúnmente está asociada a las menas de metales base y metales preciosos. En algunos estudios se ha demostrado que este tipo de residuos expuestos al ambiente, son los responsables de la generación de drenaje ácido de roca (ARD) y la lixiviación de metales tóxicos durante su meteorización [1]. Por otra parte, 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. Mientras que, 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. 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 estudiado en medio ácido y medio alcalino por algunos autores. Algunos de ellos encontraron que la oxidación de la pirita y la arsenopirita son similares, los cuales producen una gran cantidad de sulfatos; pero los mecanismos de reacción y los productos generados no son concluyentemente identificados [2,3]. Otros autores encontraron que la oxidación anódica de la pirita y la arsenopirita, en medio ácido y alcalino se llevan a cabo en dos etapas [4,5]. Los productos de estas reacciones son predominantemente Fe^{2+} , Fe^{3+} , HSO_4^{2-} y SO_4^{2-} dependiendo del pH y potencial [6].

Generalmente, la caracterización electroquímica de los minerales sulfurosos ha sido desarrollada con electrodos sólidos; sin embargo el efecto de percolación sobre la conductividad de estos 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 carbono (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.

En este caso, la caracterización electroquímica usando voltamperometría cíclica y electrodos de pasta de carbono (CPE-mineral), en un electrolito que no interfiera con las reacciones electroquímicas de los sulfuros metálicos y poco complejante con los cationes metálicos, ha sido en la última década, una herramienta efectiva para estudiar la reactividad global y las interacciones galvánicas de los minerales sulfurosos [7,8].

2. Experimental

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 μm) para su empleo. Estos minerales fueron caracterizados mineralógica y

química para determinar su composición estequiométrica y el contenido de impurezas mineralógicas (Fig. 1). Los minerales fueron analizados 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.

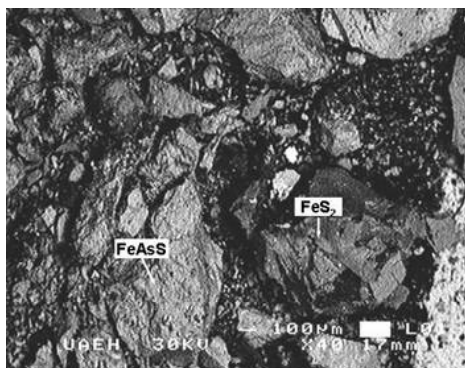


Fig. 1. Imagen de SEM del mineral de arsenopirita (FeAsS) asociada con especies mineralógicas de pirita (FeS₂).

Tabla I. Porcentajes de especies mineralógicas contenidas en los minerales de pirita (FeS₂) y arsenopirita (FeAsS).

Sample	Species (%)	
Pyrite	FeS ₂	98.86
	PbS	0.26
	CuFeS ₂	0.32
	ZnS	0.03
Arsenopyrite	FeAsS	85.96
	FeS ₂	11.84
	PbS	0.98
	CuFeS ₂	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 µm 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 NaNO₃ (pH 6.5, ajustado con HNO₃). Para lo cual se utilizó agua desionizada con una resistencia específica de 18.2 MΩ cm⁻¹, los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El electrolito fue burbujeado 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) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$ [$E = 615 \text{ mV vs SHE}$], inmerso en un capilar de Luggin. 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 cm^2) de la superficie del electrodo de trabajo, con la que se está en contacto con el electrolito.

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.

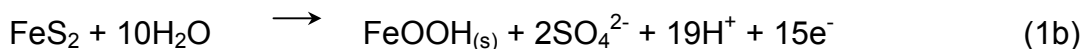
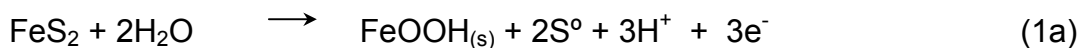
3. Discusión de resultados

Para entender el comportamiento electroquímico de su reactividad y algunas interacciones galvánicas, entre la pirita y la arsenopirita, primeramente se analizará el comportamiento electroquímico de un mineral de pirita de alta pureza (98.8% pirita; ver tabla 1). Más tarde se determinará el comportamiento del mineral de arsenopirita (que contiene 86.95% arsenopirita, 11.84% pirita). Los mecanismos de reacción serán soportados con estudios de caracterización por SEM/EDS de las superficies de los CPE-mineral, alteradas electroquímicamente. Finalmente, la interacción entre ambos minerales es explicada mediante un análisis comparativo entre las respuestas electroquímicas de ambos minerales.

3.1 Caracterización electroquímica de la pirita

La Figura 2 muestra las respuestas voltamperométricas de un CPE-pirita cuando la dirección del barrido fue iniciada en dirección positiva y negativa (curva ii y iii, respectivamente). El comportamiento electroquímico del CPE-sin mineral (100% grafito) en la dirección positiva se muestra también en la Fig. 2i, para propósitos comparativos. Este último, no presenta repuesta electroquímica de procesos de oxidación o de reducción representativas en todo el intervalo de potenciales donde el mineral ha sido estudiado.

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento anódico de la pirita (proceso A1) ha sido ampliamente estudiado por varios autores [9-13]. Este proceso está asociado con la oxidación electroquímica de la pirita y la formación de especies de hidróxidos de Fe(III) , S^0 y SO_4^{2-} , de acuerdo con las siguientes reacciones:



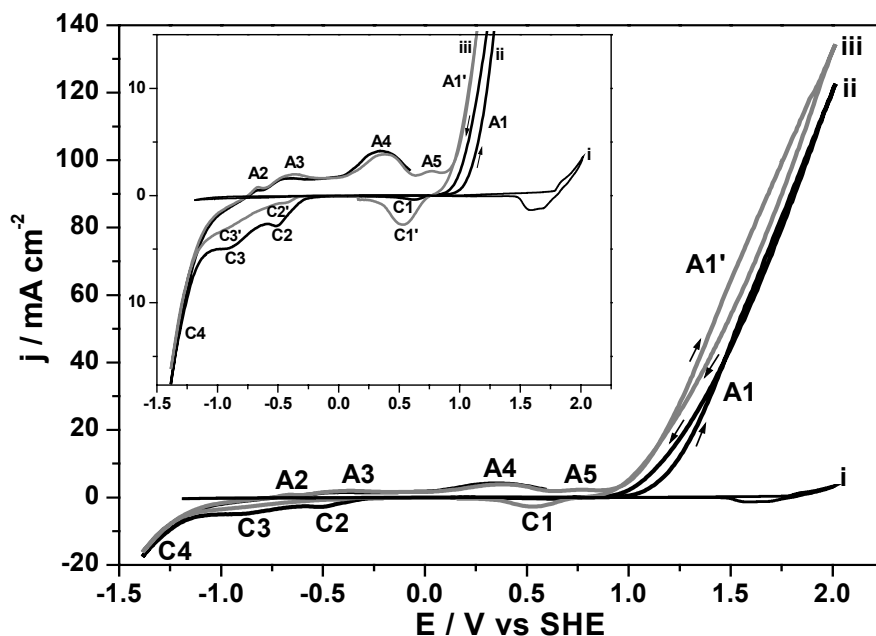
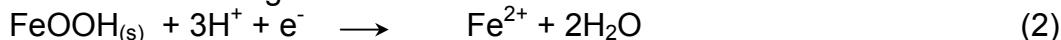


Fig. 2. Típicos voltamperogramas cíclicos obtenidos de un CPE-sin mineral (grafito100%) en la dirección positiva (i) y CPE-pirita 20:80 % en peso, en 0.1 M NaNO₃ a pH 6.5 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$) cuando el barrido de potencial fue iniciado en la dirección (ii) positiva y (iii) negativa.

El pico C1 y C1' están relacionados con la reducción de las faces de hidróxido de hierro formados en la superficie del mineral durante el proceso de oxidación de la pirita [9-15], en relación con la siguiente reacción:



Es importante señalar que el proceso, C1', es más claramente visible que el pico de reducción C1, de la dirección positiva. Este comportamiento podría ser atribuido a una activación de la superficie del mineral durante el barrido hacia potenciales negativos, además de la contribución del proceso A1. En orden de aclarar este comportamiento, se realizó un estudio voltamperométrico del CPE-pirita, variando los potenciales de inversión negativos ($E_{\lambda-}$) y manteniendo fijo el potencial de inversión positiva en 2.0 V (Fig. 3), bajo las mismas condiciones de los voltamperogramas de la Fig. 2iii.

El estudio permitió mostrar que los picos de oxidación A2, A3, A4 y A5, están asociados con los productos de reducción formados durante el barrido catódico. Además, el estudio muestra que cuando el barrido de potencial fue conducido a potenciales de inversión más negativos (-1.3 y -1.4 V), fue observado un incremento de la densidad de corriente de los procesos A2, A3, A4, A5 y principalmente el proceso de reducción C1', debido a una activación de la superficie del mineral por acumulación de productos oxidados sobre la superficie del electrodo.

Por otra parte, los picos de reducción, C2 y C3, los cuales fueron observados con mayor intensidad de corriente cuando el barrido se inició en la dirección positiva, son identificados por algunos autores como la reducción de fases de azufre formadas durante la oxidación de la pirita y especies de azufre deficientes de metal, en 2 independientes procesos[10,12].

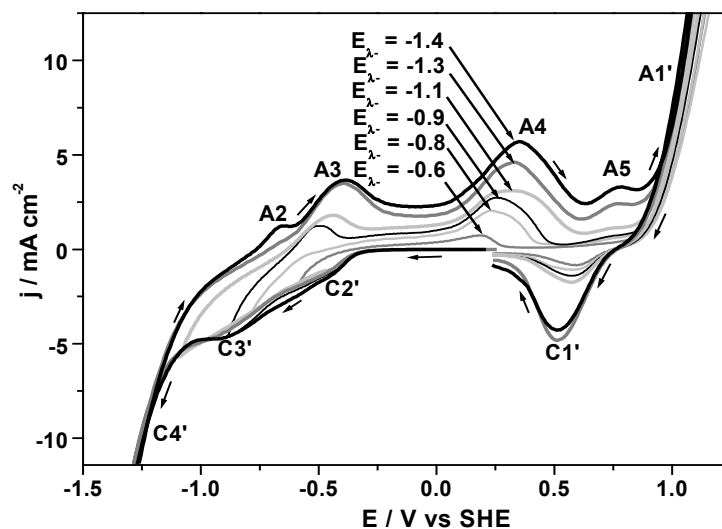


Fig 3. Vista parcial de los voltamperogramas típicos obtenidos del CPE-pirita 20:80 % en peso, en 0.1 M NaNO₃ a pH 6.5 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido del potencial fue iniciado en la dirección negativa, la inversión del potencial negativo (E_{λ}) fue variada entre los potenciales de $-0.6 > E_{\lambda} > -1.4 \text{ V}$ y un incremento de 0.1V. El potencial de inversión positivo, se mantuvo fijo en 2.0V.

3.1.1 Caracterización de las superficies de los CPE-pirita, alterados electroquímicamente, por SEM/EDS en un medio 0.1M NaNO₃.

Los estudios de SEM y EDS sobre las superficies del CPE-pirita alteradas electroquímicamente en un potencial de oxidación de 1.615 V (correspondiente al proceso A1), indican que las especies presentes detectadas son principalmente FeOOH y S⁰ (Fig. 4), esta información concuerda con la reacción 1a propuesta anteriormente.

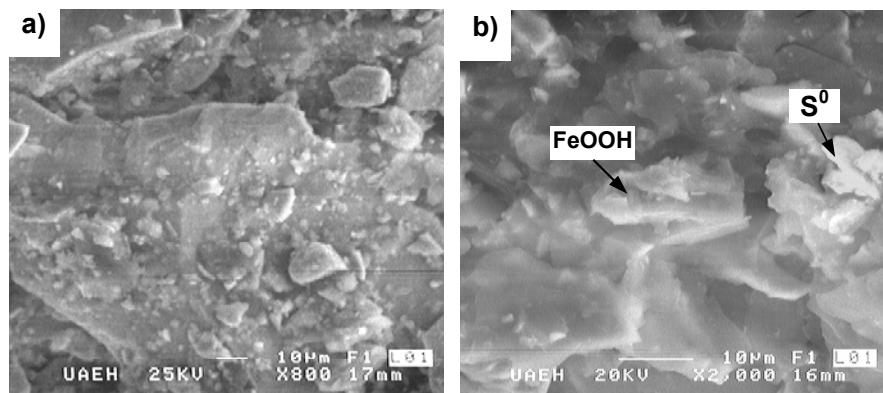


Fig. 4. Imágenes de SEM sobre las superficies de los CPE-pirita, modificados electroquímicamente (60 s) a un potencial de oxidación de 1.615 V vistos a (a) 800x y (b) 2000x.

En la Figura 5 se observan los estudios de SEM/EDS a las superficies alteradas electroquímicamente del CPE-pirita a un potencial de oxidación de 2.0 V y más tarde aplicando un potencial de reducción de -0.5V y -0.935V (correspondientes a los procesos C2 y C3, respectivamente). En la Fig. 5a se muestra la presencia de especies de sulfuro de hierro, deficientes de azufre, que fueron depositadas sobre la superficie

del mineral. Este hecho nos indica que ocurre una recombinación del sulfuro de hierro, el cual fue también sustentado con el análisis estequiométrico donde existe un incremento en la cantidad de Fe y la disminución de la cantidad de azufre (Tabla 2), respecto al potencial de reducción de 0.5V (proceso C1).

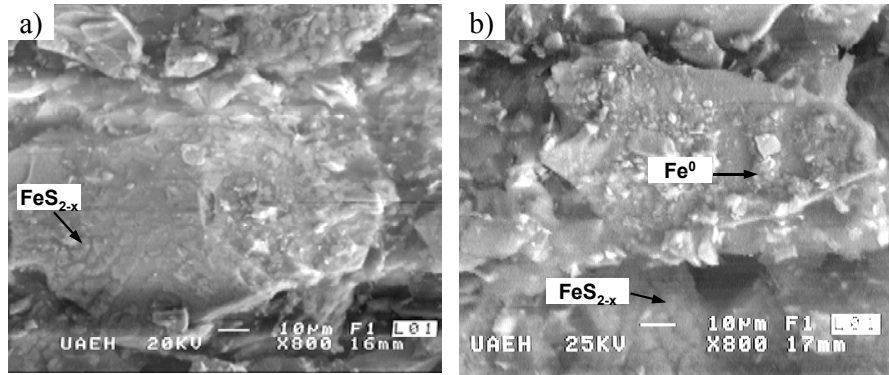


Fig. 5. Imágenes de SEM obtenidas sobre las superficies de un CPE-pirita, después de imponer un potencial de oxidación de 2.0 V durante 60 s y más tarde un potencial de (a) -0.5 V y (b) -0.935 V, durante 60 s.

Mientras tanto, en la Figura 6b, correspondiente al proceso C3 (-0.935 V), se sigue observando especies reducidas de sulfuro de hierro deficientes en azufre; además se observa la presencia de Fe^0 sobre la superficie del mineral. Los resultados de la estequiometría confirman este hecho, notando un incremento en la cantidad de Fe y una disminución de la concentración de azufre, respecto al proceso C2 (Tabla 2).

Tabla 2. Porcentaje de elementos (% en peso) obtenidos por análisis semicuantitativo de EDS sobre las superficies de los CPE-pirita, modificados electroquímicamente.

	Element (Wt %)					
	1.615 V A1	0.5 V * C1	-0.5 V* C2	-0.935 V* C3	-0.935 V C3'	-1.385 V C4'
Fe	25.54	37.59	44.74	53.11	50.24	38.67
S	46.97	40.10	35.18	31.52	33.42	24.81
O	27.49	22.31	20.08	15.37	16.34	36.24

* Previamente se impone un potencial de oxidación de 2.0 V durante 60 s.

** Aproximadamente el 12% de oxígeno es atribuido al aceite de silicón usado como agente aglutinante; este dato fue obtenido de una muestra sin polarizar.

Estudios de SEM y EDS llevados a cabo sobre las superficies del CPE-pirita modificados electroquímicamente en los potenciales de los procesos C3' y C4' (Fig. 6a y 6b, respectivamente), permitió observar los productos formados sobre la superficie del mineral. De acuerdo a los resultados y apoyándonos en la estequiometría fue detectado Fe^0 en el proceso C3' (de acuerdo a las reacciones 3a y 3b) y en el proceso C4' se detectó $Fe(OH)_2$ (de acuerdo a las reacciones 3a y 3c). Esta última reacción (3c), ocurre cuando un cambio importante en el pH existe, asociado con el comienzo de la reducción

del agua, este cambio en el pH (ej. un incremento del pH ocurre por la formación de OH^- en la interface electrodo-electrolito) puede provocar reacciones paralelas indeseables sobre la superficie del electrodo, tal como la precipitación de un hidróxido de la especie metálica [16].

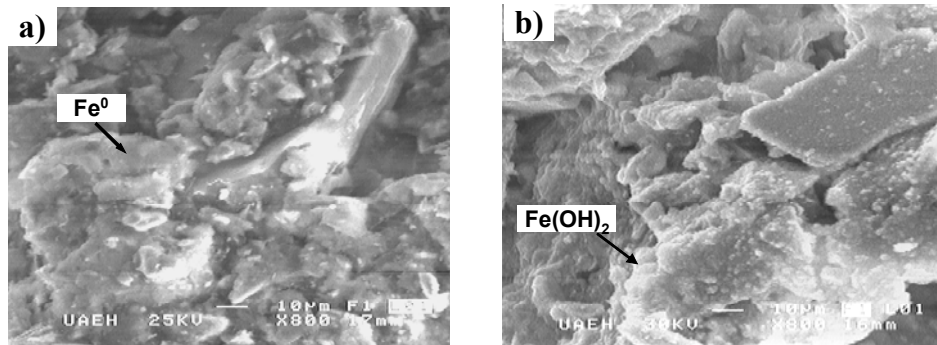
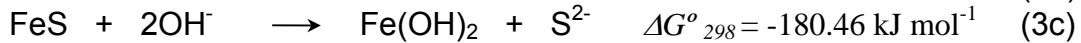
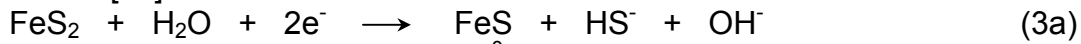


Fig. 6. Imágenes de SEM sobre la superficie de CPE-pirita modificada electroquímicamente durante 60 s, en un potencial de reducción de (a) -0.94 V y (b) -1.39 V .

Los picos de oxidación, A2, A3 y A4 son atribuidos a la oxidación de las especies de hierro y azufre que fueron formadas durante el barrido catódico (picos C4, C3, y C2; respectivamente). El pico de oxidación, A5, es asociado con la disolución de la pirita en compuestos intermedios, tales como $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ [10,13].

3.2 Estudio electroquímico del mineral de arsenopirita.

En este estudio se obtiene la respuesta voltamperométrica de la arsenopirita en presencia de un importante contenido de pirita (Fig. 1, Tabla 1). El comportamiento electroquímico de la CPE-arsenopirita se estudió en un rango potenciales similar al utilizado para la pirita. La Fig. 7 muestra los voltamperogramas típicos de las respuestas voltamperométricas en la dirección positiva y negativa (curvas ii y iii, respectivamente) realizados sobre los CPE-arsenopirita. Ambas barridos se iniciaron a partir del potencial de corriente nula (OCP), con una velocidad de barrido (v) de 20 mV s^{-1} .

La comparación de los voltamperogramas obtenidos en ambas direcciones del barrido (curvas ii y iii, de la Figura 7), muestran que los principales procesos de oxidación del mineral de arsenopirita están asociados con el proceso anódico de oxidación, E1. Un estudio de inversión de potenciales positivos ($E_{\lambda+}$) fue realizado sobre un CPE-mineral de arsenopirita. El barrido de potencial se inició en la dirección positiva, y el potencial de inversión negativa se mantuvo fijo en $-1,39 \text{ V}$ (Fig. 8).

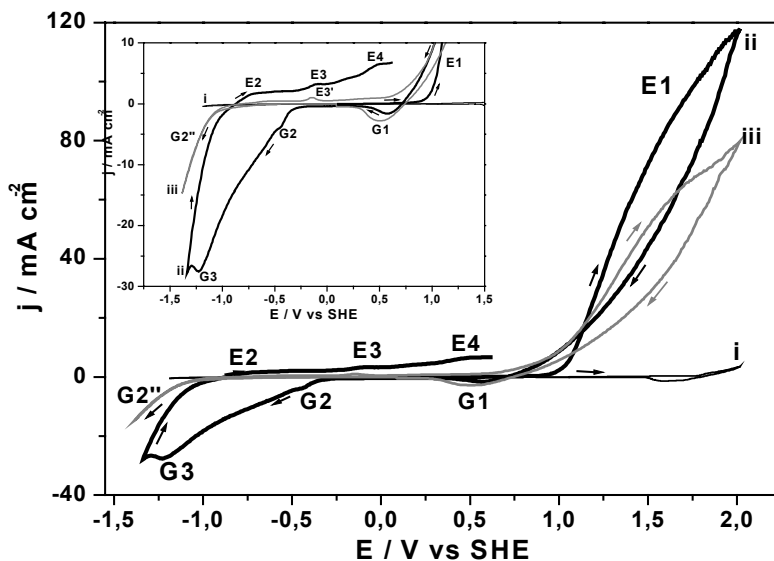


Fig. 7. Típicos Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un (i) CPE-sin mineral en la dirección positiva, y sobre un CPE-mineral de arsenopirita 20:80 % en peso, cuando el barrido de potencial inicia en la dirección (ii) positiva y (iii) negativa; en 0.1 M NaNO₃ a pH 6.5 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

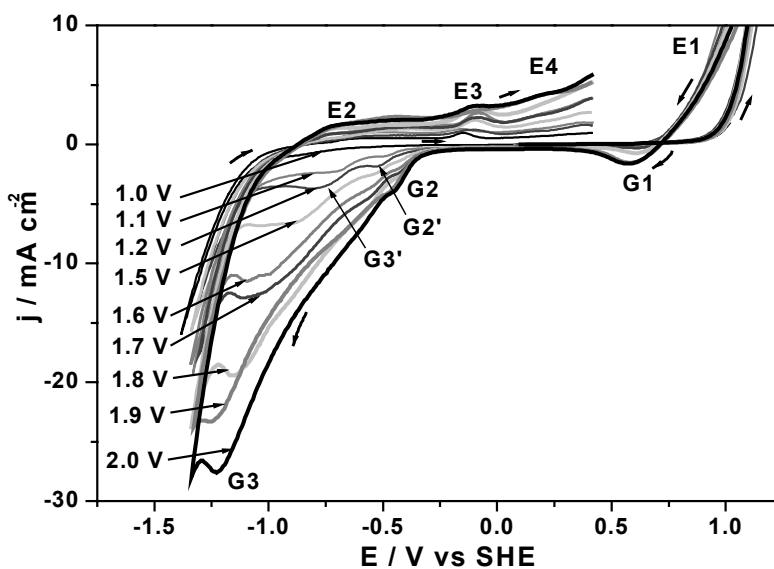


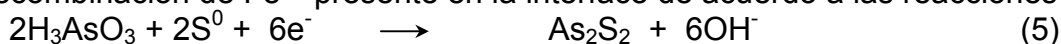
Fig. 8. Vista parcial de los voltamperogramas típicos obtenidos de un CPE-mineral de arsenopirita, relación 20:80 % en peso en 0.1 M NaNO₃ a pH 6.5 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial se inicio en la dirección positiva, y el rango de inversión positiva de potenciales ($E_{\lambda+}$) fue entre $1.0 < E_{\lambda+} < 2.0 \text{ V}$, con incrementos de 0.1 V. El potencial de inversión negativo se mantuvo fijo en 1.39 V.

En la zona catódica de la figura 8, se observan dos picos de reducción, G2' y G3', que aumentan en densidad de corriente cuando el potencial de inversión positivo ($E_{\lambda+}$) es >1.0 y $<1.7 \text{ V}$. Este comportamiento indica que algunos procesos están asociados con una primera etapa de oxidación. De acuerdo con el diagrama Eh-pH del sistema Fe-As-S de la bibliografía [17,18] es posible proponer que los siguientes procesos de oxidación participaron:

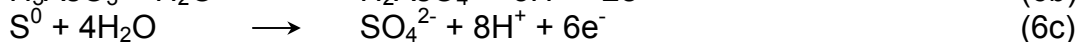
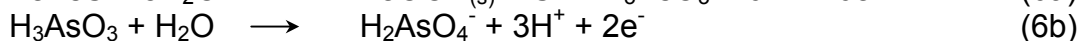
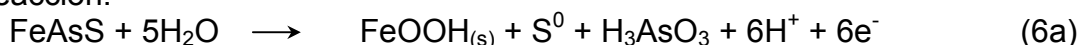




Con relación a los mecanismos de reacción propuestos en la primera etapa, es posible determinar que los procesos de reducción asociados con los picos, G2' y G3', corresponde con los siguientes mecanismos de reacción propuestos: en el proceso G2' ocurre la reducción de una especie de As (III), tal como el ácido arsenioso (H_3AsO_3) formado en la superficie del electrodo durante la oxidación anódica, a realgar (As_2S_2) de acuerdo con la reacción 5; mientras tanto, en el pico G3', corresponde a la regeneración de la FeAsS a través de la reducción de realgar (As_2S_2), junto con la recombinación de Fe^{2+} presente en la interface de acuerdo a las reacciones 5 y 4a.

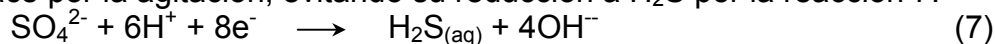


Por otra parte, cuando $E_{\lambda+}$ es $>$ a 1.7 V, la forma de los picos, G2' y G3', cambian para formar dos nuevos procesos de reducción (picos G2 y G3), que aumentan en densidad de corriente cuando $E_{\lambda+}$ fue más positivo ($\geq 1,8$ V). Este nuevo comportamiento indica que los procesos de oxidación del mineral de arsenopirita están asociados con una segunda etapa de disolución, como se muestra con los siguientes mecanismos de reacción:



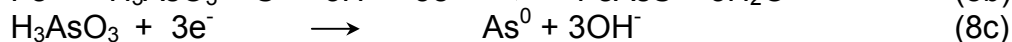
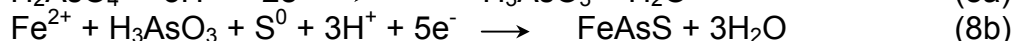
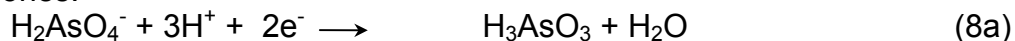
Es decir, a potenciales más positivos que 1,8 V se lleva a cabo la oxidación directa de la arsenopirita a un hidróxido de hierro como la goetita (FeOOH), S^0 y ácido arsenioso (H_3AsO_3); además de la oxidación de la especie de As (III) que se oxida hasta arsenato (H_2AsO_4^-) y la oxidación de S^0 a SO_4^{2-} , de acuerdo con las reacciones 6a, 6b y 6c. Posteriormente, a potenciales más positivos (cerca de 2,0 V) se produce la formación de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de acuerdo con la reacción 6d. El mecanismo de reacción para la formación de escorodita ocurre cuando un importante cambio en el pH comienza, además donde la predominante especie acuosa de arsenato (H_2AsO_4^-) junto con la especie de Fe (III) como hidróxido, coexisten [19]. Esto confirma lo dicho por algunos autores [20], que sugirieron que la formación de escorodita en presencia de hierro podría estar ocurriendo después de la oxidación de la arsenopirita.

En el regreso de exploración positiva, se observó un pico de reducción, G1, el cual es identificado por algunos autores [10,12-15] como la reducción de los hidróxidos de hierro, presentes en la interface (reacción 3). Un análisis de la región catódica mostraron que la reducción de pico, G2, apareció cuando el potencial de inversión se hizo más positiva, sobre todo cuando $E_{\lambda+}$ es mayor que 1.8V. Este proceso es asociado con la reducción de SO_4^{2-} a H_2S (de acuerdo a la reacción 7). Un estudio voltamperométrico (el cual no se muestra) a un CPE-mineral de arsenopirita, cuando la solución fue agitada, muestra que la densidad de corriente del pico G2 disminuye. Este hecho confirma la presencia de la especie iónica de SO_4^{2-} que es eliminado de la interface por la agitación, evitando su reducción a H_2S por la reacción 7.



Por otra parte, el pico, G3, podría estar asociado a la regeneración de FeAsS o la formación de As^0 , a través de la reducción de una especie de As (V) a una especie de

As (III) y posteriormente la formación de FeAsS o As⁰, de acuerdo con las siguientes reacciones:



3.2.1 Caracterización de las superficies de los CPE-arsenopirita, alterados electroquímicamente, por SEM/EDS en un medio 0.1M NaNO₃.

Los estudios de SEM y EDS realizados a las superficies alteradas electroquímicamente de los CPE-arsenopirita, en un potencial de oxidación de 1,55 V (correspondiente al proceso E1) mostraron los productos de oxidación de la arsenopirita (Fig. 9). De acuerdo con la estequiometría, estas especies corresponden a los productos de las reacciones 4a y 4b (As₂S₂ y S⁰, principalmente).

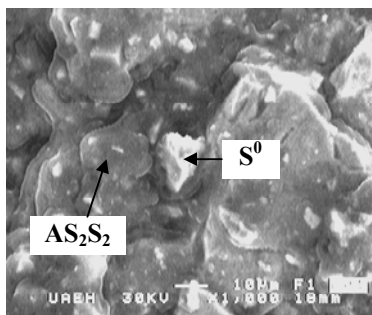


Fig. 9. Imágenes de SEM sobre la superficie de un CPE-arsenopirita después de la imposición de un potencial de oxidación de 1.55 V, durante 80 s.

Por otra parte, las microscopías de la Figura 10a y 10b, a un potencial de reducción de -0,58 y -0,95 V respectivamente, muestran a los productos de reducción formados en los picos G2' y G3'. El análisis estequiométrico indica la presencia de As₂S₂ (de acuerdo a la Reacción 5) en el pico G2'. Mientras tanto en el pico, G3', la presencia de FeAsS y realgar residual (As₂S₂) fueron detectados, de acuerdo con las reacciones 4a y 5.

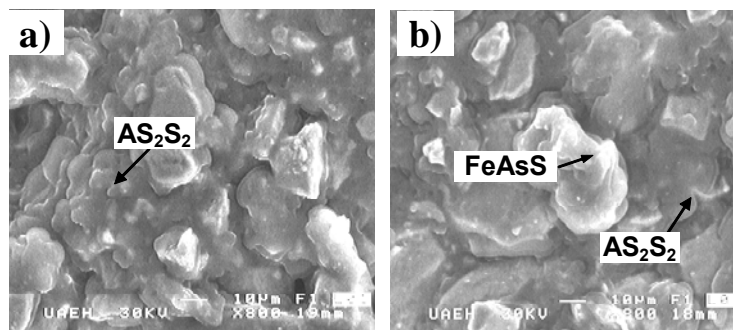


Fig. 10. Imágenes de SEM realizadas sobre las superficies de los CPE-arsenopirita, después de la imposición de un potencial de oxidación de 1.55 V durante 80 s, y más tarde un potencial de reducción de (a) -0.58 V y (b) -0.95 V, por 80 s.

Estudios de SEM y EDS realizados a las superficies de los CPE-arsenopirita alterado en un potencial de oxidación de 1,8 V (Fig. 11a, correspondiente al proceso E1) muestran

los productos de la oxidación de la arsenopirita, en la segunda etapa. La estequiometría indica que las especies presentes en la superficie del electrodo, es compatible con los productos sólidos de las reacciones 4a, 4b y 6a, tales como As_2S_2 , S^0 y FeOOH .

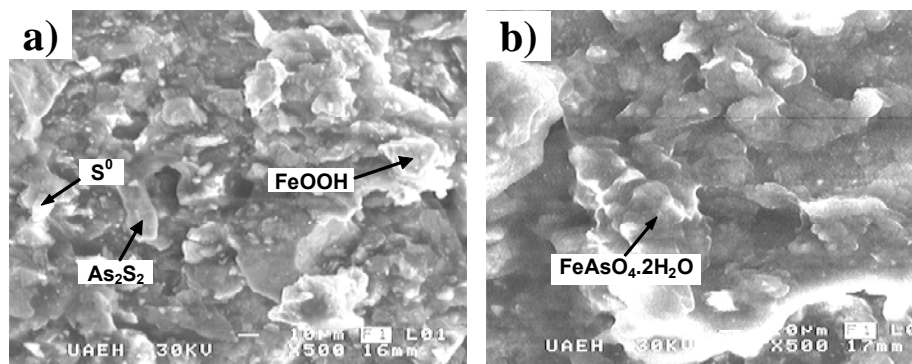


Fig. 11. Imágenes de SEM sobre las superficies de los CPE-arsenopirita, después de la imposición de un potencial de oxidación de (a) 1.85 V y (b) 2.0 V, durante 80 s.

La microscopía en la Fig. 11b, muestra la formación de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en la superficie del electrodo, cuando se impone un potencial de oxidación de 2,0 V durante 80 s. Los resultados de EDS y el análisis estequiométrico confirman la presencia de esta especie (ver tabla 3).

Tabla 3. Porcentaje de elementos (% en peso), obtenidos sobre las superficies de los CPE-arsenopirita, alterados electroquímicamente.

	Elemen (% Wt)						
	1.55 V A1	1.85 V A1	2.0 V A1	-0.58 V* G2'	-0.95 V* G3'	0.5 V** G1	-1.23 V** G3
Fe	23.56	23.07	16.18	17.81	21.81	18.76	14.65
As	24.69	29.82	23.44	15.52	26.17	23.64	19.21
S	15.97	15.02	9.92	11.17	10.34	14.36	9.39
O***	35.78	32.09	50.45	55.50	41.67	43.24	56.75

* Se impone previamente un potencial de oxidación de 1.55 V, durante 80 s.

** Se impone previamente un potencial de oxidación de 2.0 V, durante 80 s.

*** Aproximadamente el 29% de oxígeno es atribuido al aceite de silicón usado como agente aglutinante; este dato fue obtenido de una muestra sin polarizar.

La microscopía de la Fig. 12a (correspondiente al pico G1, 0.5V) muestra algunos de los hidróxidos de Fe que no se han reducido completamente, además de escorodita residual. El análisis de SEM y EDS sobre la superficie del CPE-arsenopirita, alterado electroquímicamente a un potencial de oxidación de 2.0V y más tarde la imposición de un potencial de reducción de -1.23V (correspondiente al pico G3), muestra la presencia de una película amorfa de escorodita (Fig. 12b).

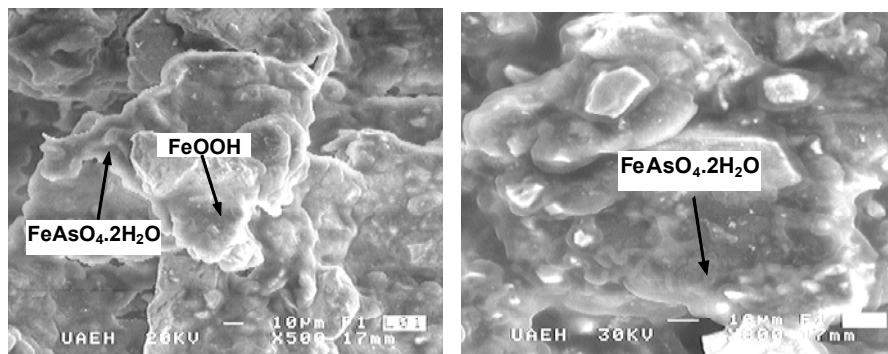
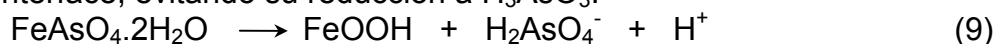


Fig. 12. Imagen SEM sobre la superficie de un CPE-arsenopirita, después de la imposición de un potencial de oxidación de 2.0 V, durante 80 s y más tarde un potencial de (a) 0.5 V y (b) -1.23 V durante 80 s.

La presencia de esta película se debe a que la scorodita formado a 2,0 V (proceso E1) no fue disuelta completamente de acuerdo con la reacción 9; cuando la oxidación de la arsenopirita disminuye y el pH decrece [21], asociado con la oxidación en agua. Por lo tanto, el proceso de reducción del pico G3 corresponde a la reducción del arsenato (H_2AsO_4^-) en fase acuosa a H_3AsO_3 , en la interface del electrodo de acuerdo a la reacción 8a. Este hecho fue también comprobado a través de un estudio voltamperométrico (el cual no se muestra) sobre un CPE-arsenopirita, que muestra la disminución de la densidad de corriente del pico G3 cuando la solución es agitada, indicando que la presencia de la especie iónica de arsenato (H_2AsO_4^-) que es retirada de la interface, evitando su reducción a H_3AsO_3 .



Hasta el momento, sólo algunos de los mecanismos de reacción sobre el comportamiento electroquímico de la arsenopirita han sido identificados; sin embargo, es importante recordar que el mineral de arsenopirita no totalmente puro, ya que el contenido de pirita es significativo en el mineral (véase tabla 1). Debido a que un mineral de arsenopirita de alta pureza es difícil de conseguir (ya que por lo regular esta siempre asociado con la pirita), se realizó un estudio de integración de las cargas catódicas y cargas anódicas (ver Tabla 4) de acuerdo con la figura 8.

Tabla 4. Determinación de cargas anódicas y catódicas obtenidas de diferentes voltamperogramas sobre un CPE-arsenopirita, cuando el potencial anódico de inversión fue variado positivamente.

$E_{\lambda,+}$ (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

En la Figura 14 se muestra el resultado de la relación de cargas (Q_A/Q_C), el cual tiene un comportamiento lineal entre el rango de potencial de 1.0 a 1.8 V; sin embargo cuando $E_{\lambda+}$ es > 1.8 V, la relación de cargas tiene un incremento, asociado con el incremento de la densidad de corriente del pico G1. Este incremento ha sido asociado a la contribución de la oxidación de la pirita, debido a que (como se vio anteriormente) la oxidación de la pirita genera principalmente la formación de hidróxidos de hierro, que posteriormente son reducidos en el proceso G1. Es decir, este hecho permite asegurar que la reacción 1a toma lugar junto con la reacción 6a.

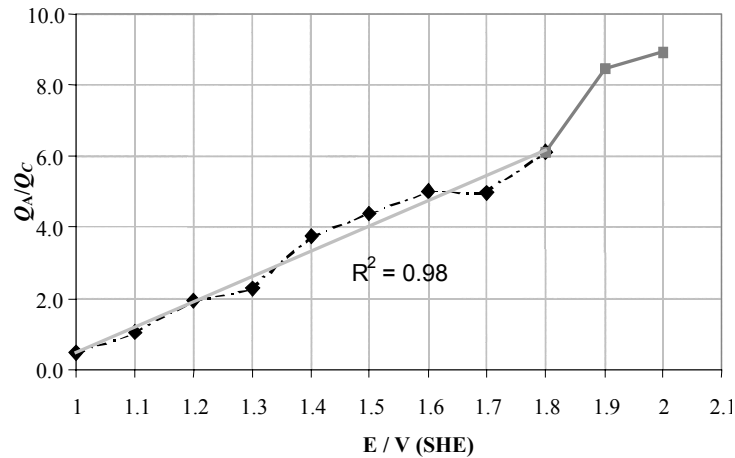


Fig. 14. Evolución de la relación de cargas obtenidas de los voltamperogramas de un CPE-arsenopirita, cuando el potencial anódico de inversión fue variado positivamente.

La Figura 15 muestra un estudio comparativo 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 anódica fue variado positivamente. La Fig. 15a muestra que la densidad de corriente asociada al pico C1 del mineral de pirita, correspondiente a la reducción del hidróxido férrico, se incrementa cuando $E_{\lambda+} \geq 1.1$ V. Sin embargo, para el mineral de arsenopirita (Fig. 15b) la corriente asociada al pico G1, asociada a la reducción del hidróxido férrico, aparece cuando $E_{\lambda+} \geq 1.7$ V, y se incrementa en mayor escala cuando $E_{\lambda+} \geq 1.8$ V.

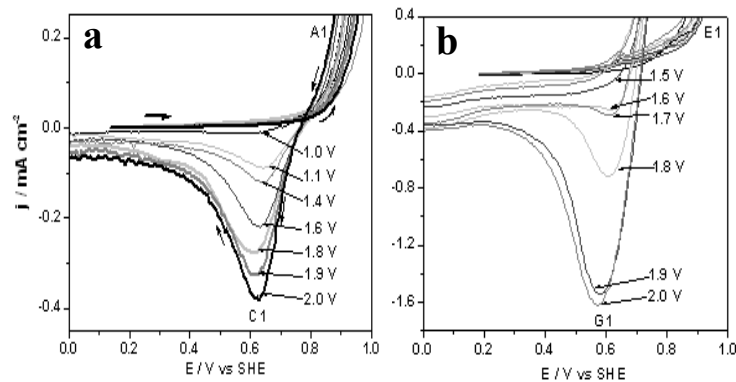


Fig. 15. Vista parcial de voltamperogramas obtenidos de (a) CPE-mineral de pirita (b) CPE-mineral de arsenopirita en 0.1 M NaNO_3 a pH 6.5. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$), variado entre $1.0 \leq E_{\lambda+} \leq 2.0$ V y manteniendo fijo $E_{\lambda-}$ en -1.4 V.

4. Conclusiones

Los resultados de este trabajo mostraron 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; este comportamiento es atribuido a una protección galvánica de la arsenopirita sobre la pirita. Es importante señalar que la técnica aplicada en este trabajo, nos permitió deducir los mecanismos de oxidación-reducción propuestos para observar la generación del drenaje ácido de roca (H^+ , SO_4^{2-} y metales en solución), los cuales son soportados con microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS). Los estudios mostraron las etapas de oxidación de los minerales de pirita y arsenopirita, indicando que el comportamiento anódico de la pirita fue de acuerdo a la literatura; sin embargo la arsenopirita se oxida en una primera etapa a Fe^{2+} , rejalgar (As_2S_2), H_3AsO_3 , y S^0 . En una segunda etapa la oxidación de la arsenopirita y la pirita genera $FeOOH$ y S^0 , seguida de la oxidación de H_3AsO_3 a $H_2AsO_4^-$ y S^0 a SO_4^- ; además de la formación química de escorodita ($FeSO_4 \cdot 2H_2O$) a potenciales más positivos. Mientras que hacia la reducción, la regeneración de $FeAsS$ y/o la reducción de arsénico elemental no se producen debido a la reducción de arsenato ($H_2AsO_4^-$) a H_3AsO_3 y escorodita residual ($FeSO_4 \cdot 2H_2O$), que no se disuelve por reacción química.

5. Referencias.

1. W. Lawrence, *Microbial Mineral Recovery*. McGraw-Hill, Inc., New York. (1994) p. 127.
2. M. McGuire, J. Bandfield, R. Hamers, *Geochem. Trans.* 4 (2001) 23.
3. Yu. Mikhlin, D. Shipin, A. Kuklinskiy, *Electroch. in mineral and metals process.*, Vol. VI (2003)155.
4. G. Kostina and A. Chernyak, *Zhurn. Prik. Khim.* 49 (1976) 1534.
5. Lázaro, I., Cruz, R., González, I., Monroy, M. *Int. J. Miner. Process.* 50, (1997a) 63.
6. M. Beattie and G. Poling, *Int. J. Miner. Process.* 20 (1987) 87.
7. R. Cruz, I. González, M. Monroy, *App. Geochem.* 20 (2005) 109.
8. G. Urbano, A. Meléndez, V. Reyes, A. Veloz, I. González, *Int. J. Miner. Process.* 82 (2007) 148.
9. R. Cruz, R. Luna-Sánchez, G. Lapidus, I. González, M. Monroy, *Hydrometallurgy.* 78 (2005)198.
10. Buckley, A. N., Hamilton, I. C., Woods, R. *Applications of Surface Science.* 20, (1985) 472.
11. R. Cruz, V. Bertrand, M. Monroy, I. González *App. Geochem.* 16 (2001) 803.
12. P. Velázquez, D. Leinen, J. Pascual, And R. Córdova, *J. Phys. Chem.* 109B (2005) 4977.
13. M. Costa, A. Botelho do Rego, L. Abrantes, *Int. J. Miner. Process.* 65 (2002) 83.
14. X. Zhu, J. Li, M. Wadsworth, Kinetics of transpassive oxidation of pyrite. In: J. P. (Ed.), *EPD Congress, The Minerals, Metals and Materials Society* (1993) pp. 355.
15. Hamilton, I. C. And Woods, R. J. *Electroanal. Chem.* 118 (1981) 327.
16. D. Pletcher, *Electrochemistry for a Cleaner Environment*, Edited by J. David Genders and Norman L. Weinberg. New York (1992).
17. M. Vreudge, "Flotation characteristics of arsenopyrite" Ph. D. Thesis, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada (1983).
18. B. Vink, *Chem. Geol* 130 (1996) 21.
19. J. Le Berre, R. Gauvin, G. Demopoulos, *Metall. Mater. Trans.* 38B (2007) 751.
20. V. Papangelakis, G. Berk, G. Demopoulos, *Metall. Mater. Trans.*, 21B (1990) 827.
21. P. Martin and D. Rimstidt, *American Mineralog.* 70 (1985) 838.