

Las técnicas electroquímicas y los electrodos de pasta de carbono en el estudio de los mecanismos de disolución de minerales metálicos

José L. Nava e Ignacio González*

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco # 186, A.P. 55-534, C.P. 09340, México D.F., México. Tel: (52)-55 5804 4671, Fax: (52) 55-5804 4666
E-mail: igm@xanum.uam.mx

Resumen. Esta revisión muestra la utilidad de emplear a las técnicas electroquímicas y a los electrodos de pasta de carbono (CPE, por sus siglas en inglés), en el estudio de los mecanismos de disolución de minerales metálicos. Los mecanismos de disolución de diferentes minerales base, como galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2), y otros asociados en bajas cantidades, como la arsenopirita (FeAsS), mostraron ser dependientes del potencial aplicado. Estudios sobre minerales de plata permitieron identificar ciertas propiedades refractarias a la cianuración. Finalmente, un estudio sobre un concentrado complejo de cinc (63.4% ZnS, 20.1% pirita FeS_2 , 5% CuFeS_2 , 0.33% PbS, 0.45% tetrahedrita $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ y 0.4% FeAsS), permitió identificar el intervalo de potencial donde cada mineral es oxidado.

Palabras clave. CPE-mineral, mecanismos de disolución, técnicas electroquímicas, mineral, hidrometalurgia.

Abstract. This review deals with the importance of the use of electrochemical techniques coupled to carbon paste electrodes-mineral (CPE-mineral), in the study of dissolution mechanisms of different base minerals. The dissolution mechanisms of Galena (PbS), sphalerite (ZnS), chalcopyrite (CuFeS_2) and other mineral associated in less proportion, such as arsenopyrite (FeAsS), showed to be potential dependent. Electrochemical studies performed on silver minerals lead to identify refractory properties to cyanadation. Finally, a study developed on a complex zinc concentrate (63.4% ZnS, 20.1% pyrite FeS_2 , 5% CuFeS_2 , 0.33% PbS, 0.45% tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and 0.4% FeAsS), lead to identify the potential range in which each mineral is oxidized.

Key words. CPE-mineral, dissolution mechanisms, electrochemical techniques.

Introducción

Los sulfuros minerales son la principal fuente para la obtención de metales base. Estos sulfuros se encuentran en minas, donde un mineral puede estar en alta concentración respecto a otros minerales que pueden estar asociados a éstos. Durante la explotación de una mina, el proceso de flotación (proceso de beneficio) juega un papel determinante, ya que permite separar a los sulfuros metálicos (5%) de la ganga (95%).

Los procesos pirometalúrgicos han sido tradicionalmente empleados para el procesamiento de concentrados ricos en un metal, dado que estos procesos tienen eficiencias de recuperación del metal hasta de un 99%. Sin embargo, durante la combustión, estos procesos generan emisiones de SO_2 (gas) y de partículas sólidas suspendidas, haciéndolos poco amigables al medio ambiente. Una alternativa ecológica es la ruta hidrometalúrgica, donde el sulfuro es oxidado a azufre elemental o bien a especies más oxidadas; mientras que el catión metálico es disuelto en la solución acuosa para posteriormente ser recuperado.

Los procesos de disolución oxidativa de muchos minerales han presentado algunos problemas que han impedido su desarrollo con eficiencias satisfactorias. Por ejemplo, la disolución de esfalerita (ZnS) en medio ácido, empleando Fe(III) o bien O_2 (como oxidante), tiene cinéticas muy lentas, lo cual depende del contenido de hierro dentro de la estructura de esfalerita [1,2]. Para la galena (PbS), el azufre elemental y las sales insolubles de plomo, son las responsables de la pasiva-

ción [3]. Para la calcopirita (CuFeS_2), la formación de una película de sulfuro de cobre y hierro no estequiométrico, ha mostrado inhibir la disolución de este mineral [4-6].

Por lo antes mencionado, el entendimiento de las etapas iniciales de disolución de estos minerales puede ayudar a desarrollar procesos hidrometalúrgicos más eficientes. Estos estudios pueden ser conducidos a través de técnicas electroquímicas debido a que estas reacciones son de naturaleza electroquímica [1].

Las técnicas electroquímicas comúnmente empleadas para el estudio de minerales son la voltamperometría, cronoamperometría, cronopotenciometría, cronocoulombimetría, recientemente la redisolución anódica, y la combinación entre éstas. Para el estudio electroquímico de minerales, se pueden emplear cristales de mineral como electrodos de prueba. No obstante, las propiedades semiconductoras de los minerales, desfavorecen la distribución de potencial en el mineral y por lo tanto, pueden complicar su caracterización. Además, la reproducibilidad experimental sobre estos electrodos es difícil, dado que la renovación de la superficie para cada nueva experiencia es complicada. Los electrodos de pasta de carbono-mineral (CPE-mineral), como electrodos de prueba, han mostrado su conveniencia en el estudio de los mecanismos de disolución de minerales, debido a que estos electrodos compuestos permiten obtener buena reproducibilidad experimental; además de que la conductividad del CPE-mineral es favorecida respecto a los especímenes de minerales sólidos, empleados como electrodos de prueba [7-9].

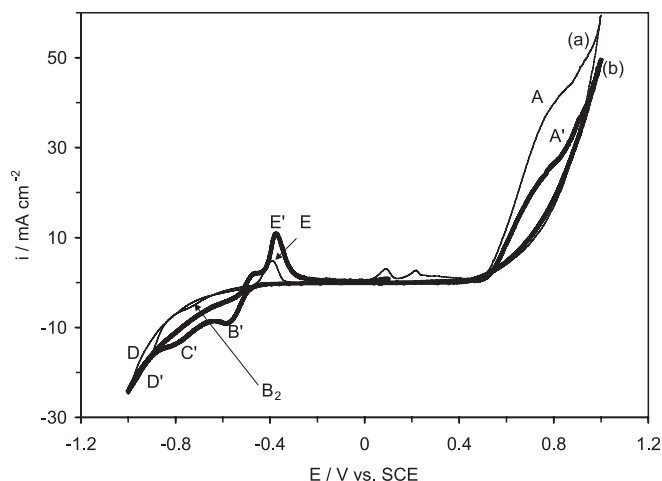


Fig. 1. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena (80:20% peso) en 1.0 M HClO_4 , ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección: (a) negativa y (b) positiva [10].

En esta revisión se muestra la conveniencia de emplear a las técnicas electroquímicas y a los CPE-mineral, como electrodos de prueba, para estudiar los mecanismos de disolución de diferentes minerales metálicos. La información presentada en este trabajo fue recopilada de las aportaciones desarrolladas por los grupos de electroquímica de la UAM-I en colaboración con el Instituto de Metalurgia de la UASLP y de la ESI-QIE (IPN). Las diferentes estrategias de estudio fueron aplicadas atendiendo la complejidad de cada mineral. En cada caso se discute la importancia de conocer el mecanismo de disolución. Los estudios que se presentan fueron sobre minerales base, altamente puros, provenientes de procesos de flotación como son galena (PbS), esfalerita (ZnS) y calcopirita (CuFeS_2). También se revisaron los mecanismos de otros minerales que generalmente se encuentran asociados, en bajas concentraciones a los minerales base, como son arsenopirita (FeAsS), rejalgar (As_2S_3), oropimente (As_2S_3), calcocita (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4), acantita (Ag_2S), aguilarita (Ag_4SeS). Finalmente, se revisó el mecanismo de un concentrado complejo de cinc (63.4% ZnS , 20.1% FeS_2 , 5% CuFeS_2 , 0.33% PbS , 0.45% tetrahedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) y 0.4% FeAsS).

Los electrodos de referencia empleados para el estudio electroquímico de cada mineral en algunos casos fueron diferentes, ya que estos consideraron al electrolito y al mineral. Sin embargo, para hacer un estudio comparativo, en esta revisión, todos los potenciales son mostrados con respecto al electrodo de calomelanos (SCE, por sus siglas en inglés).

1. Estudio electroquímico de la galena

La galena (PbS) es el mineral más rico en plomo, y por lo tanto, la metalurgia extractiva se ha enfocado en este mineral,

para la extracción de plomo. Por otro lado, dentro de la estructura de la galena, también se encuentra plata y oro en muy bajas concentraciones como solución sólida, siendo la presencia de estos dos metales preciosos, quienes hacen más atractivo el procesamiento de estos concentrados. Las complicaciones en el procesamiento pirometalúrgico de galena, han llevado a la búsqueda de procesos limpios, siendo la ruta hidrometalúrgica la que ha recibido especial atención. No obstante, la disolución oxidativa de galena en medio de ácido clorhídrico, empleando Fe(III) y O_2 , ha mostrado cinéticas lentas de disolución debido a la formación azufre elemental y de sales insolubles de plomo [3].

En esta revisión se muestra el mecanismo electroquímico de la galena y se presentan estudios de caracterización de las especies responsables de las cinéticas lentas de disolución de este mineral. Para discutir lo antes mencionado, se utilizó un artículo desarrollado por Nava y colaboradores [10], quienes emplearon CPE-galena en medio de ácido perclórico.

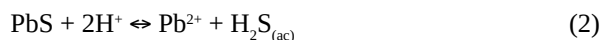
En la Figura 1a,b, se muestran dos voltamperogramas típicos obtenidos sobre un CPE-galena sin agitación de electrolito, cuyo barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa y positiva, respectivamente, a partir del potencial de circuito abierto, OCP, (0.100 V). El intervalo de estudio se estableció de 1.0 a -1.0 V y la velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} .

La comparación de los voltamperogramas mostrados en la Fig. 1(a)-(b), indicaron que los procesos (B') y (C'), están relacionados con los procesos oxidativos en (A'), mientras que (D) y (D') corresponden a la reducción de galena. Nava *et al.* [10], realizaron un amplio estudio voltamperométrico sobre CPE-galena variando los potenciales de inversión catódicos ($E_{\lambda-}$) y anódicos ($E_{\lambda+}$). A través de este estudio, asignaron las reacciones correspondientes a cada pico, que aparecen, en los voltamperogramas mostrados en la Fig. 1, de acuerdo con:

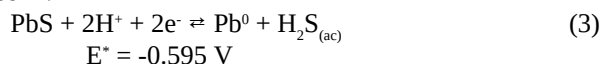
Proceso B_2 :



El Pb^{2+} es originado por un proceso de disolución no oxidativa de galena:



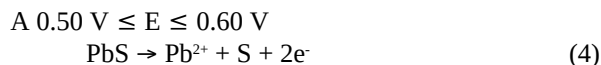
Proceso D:



Proceso E:

Inversa de ecuación (1)

Proceso A:



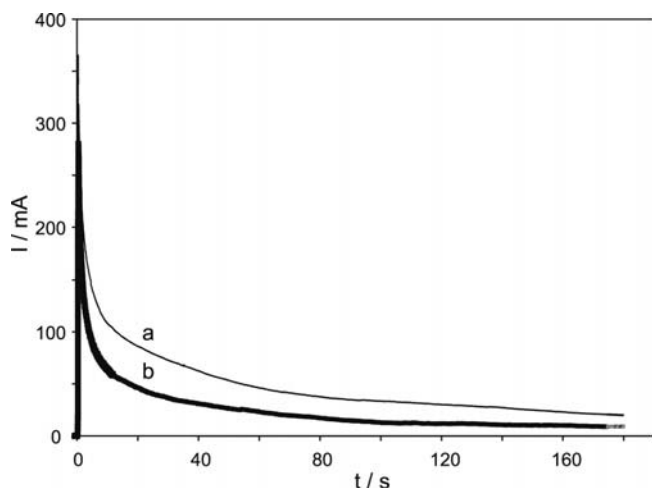
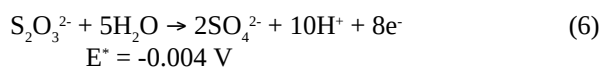
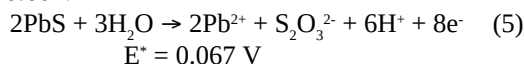


Fig. 2. Transientes típicos de corriente obtenidos sobre CPE-galena (80:20% peso) en 1.0 M HClO_4 . El potencial impuesto fue 0.58 V vs SCE: (a) sin agitación y (b) con agitación de electrolito [10].

$$E^* = -0.077 \text{ V}$$

$$A \text{ } E > 0.60 \text{ V}$$



Proceso B':

Descrito por ecuación (1)

Proceso C':

Proceso de reducción de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ formado en (5).

Siendo E^* los potenciales de equilibrio calculados a través de la ecuación de Nernst a las condiciones experimentales propuestas [10]. Cabe mencionar que los potenciales requeridos para la oxidación de minerales son mucho mayores que los correspondientes potenciales de equilibrio [10]. Este hecho está asociado con las energías de activación muy altas de los procesos de oxidación electroquímica de los minerales.

Es importante mencionar que la electrodisolución de galena a través de la ecuación (4), aparece entre $0.50 \leq E \leq 0.60$ V, y que a $E > 0.60$ V la galena se oxida a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} y Pb(II). Con estas condiciones de potencial, Nava y colaboradores [10] realizaron estudios de oxidación de galena a través de pulsos de potencial (a potenciales de 0.58 y 0.62 mV) y después caracterizaron a las diferentes especies de azufre por voltamperometría cíclica.

En las Fig. 2 (a) y (b), se muestran dos cronoamperogramas realizados a potenciales de 0.58 V, sin y con agitación de electrolito, respectivamente. Estas curvas corriente-tiempo alcanzan su máximo a tiempos muy próximos al inicial; y posteriormente, presentan un decaimiento característico de la oxidación de especies sólidas en la interfase, este decaimiento es

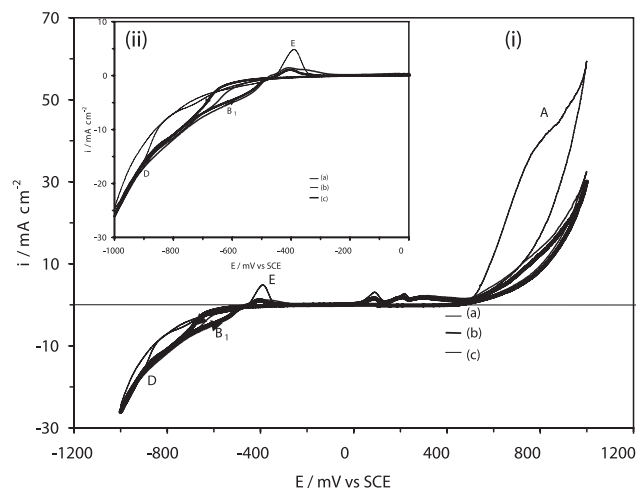
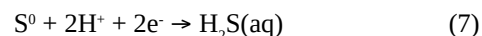


Fig. 3. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre un CPE-galena (80:20% peso) modificado en 1.0 M HClO_4 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El CPE-galena fue oxidado previamente a 0.58 V vs SCE a diferentes tiempos: (a) 0 s, galena fresca, (b) 60 s, (c) 180 s. Después de la electrolisis el electrodo fue enjuagado con agua desionizada y sumergido en electrolito recién preparado (1.0 M HClO_4), donde reposó 30 s antes del trazado del voltamperograma. El barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa. Todos los voltamperogramas fueron obtenidos sin agitación de electrolito. (ii) Es una ampliación de (i) [10].

más importante cuando electrolito es agitado, (Figura 2b). Nava *et al.* [10], discutieron que la presencia de iones plomo en la interfase, situación que se tiene en solución no agitada, hace que el azufre tenga más porosidad (favoreciendo la disolución de galena). Por otro lado, cuando se impuso un pulso de potencial de 0.62 V, (mostrados en Nava *et al.* [10]), también la corriente fue mayor sin agitación.

Además, estos mismos autores caracterizaron la superficie oxidada de CPE-galena (correspondientes a los presentados en la Figura 2). La caracterización fue llevada a cabo en electrolito fresco (1.0 M HClO_4).

En la Fig. 3, se muestran tres voltamperogramas cuyo barrido fue iniciado en la dirección negativa sin agitación de electrolito, dos de ellos trazados después de una oxidación previa a un $E = 0.58$ V (donde la reacción que ocurre es: $\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$), durante 60 y 180 s, Fig. 3 (b)-(c). Estos voltamperogramas fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, Fig. 3 (a). En los voltamperogramas trazados a los dos diferentes tiempos de microelectrólisis, se detectó un proceso de reducción (B_1). Nava *et al.* [10] pusieron en evidencia que la reacción que ocurre en (B_1), la cual además presentó características de activación, corresponde a la reducción azufre elemental de acuerdo con la ecuación:



Estudios similares de caracterización voltamperométrica después de la aplicación de un pulso de 0.62 V sobre el CPE-galena permitieron detectar especies de $\text{PbSO}_4(\text{s})$ sobre la superficie de galena.

De esta manera Nava et al. [10], discutieron que la presencia de azufre elemental y de $\text{PbSO}_{4(s)}$ son los responsables que la disolución de galena tenga cinéticas lentas, donde se observó que estas disminuían aún más cuando el ión plomo era removido de la interfase con la agitación.

2. Estudio electroquímico de la esfalerita

La esfalerita es el mineral más rico en cinc, y por lo tanto la metalurgia extractiva se ha enfocado en este sulfuro metálico para la extracción de cinc. Además, similar a la galena, la esfalerita también es atractiva por el oro y la plata que se encuentran como impurezas. Por otro lado, es importante mencionar que la esfalerita puede contener hierro como solución sólida (Zn, FeS), siendo este contenido de hierro el que determina si este mineral puede ser lixiviado. No obstante, las cinéticas de disolución oxidativa de esfalerita en medio de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , y O_2 a pH's ácidos, son muy lentas. Estas cinéticas lentas están asociadas a las propiedades semiconductoras de la esfalerita [1].

En esta revisión se muestra un estudio electroquímico realizado sobre dos muestras de esfalerita, un concentrado de flotación y una natural, con 12.3 y 0.43% peso Fe, respectivamente [12,13]. Los estudios fueron trazados en 1.0 M NaClO_4 a pH = 2, donde además, también se muestra la influencia de la adición de los iones cloruro.

2.1 Disolución anódica de esfalerita en medio de ácido perclórico

En la Fig. 4 se muestran dos voltamperogramas trazados en la dirección positiva a partir del OCP a 100 mV s^{-1} , sobre diferentes muestras de esfalerita [concentrado (Fig. 4a) y natural (Fig. 4b)].

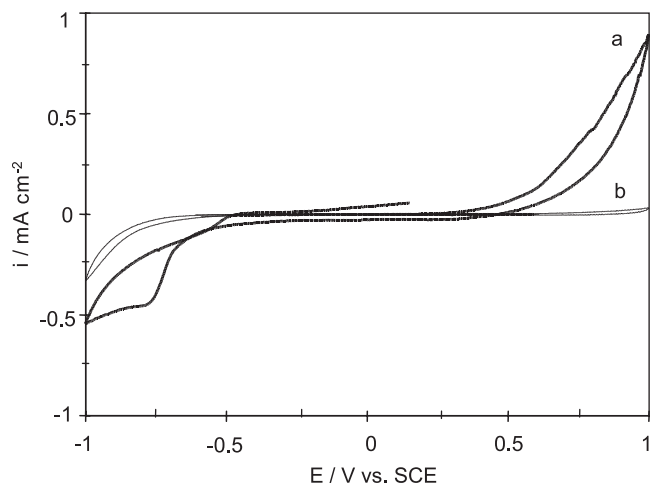


Fig. 4. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos sobre CPE- con diferentes muestras de esfalerita (40:60 % peso) en 1.0 M NaClO_4 a pH= 2, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva. (a) concentrado de esfalerita (13.8% Fe en solución sólida); (b) ZnS natural (0.43% Fe en solución sólida) [13].

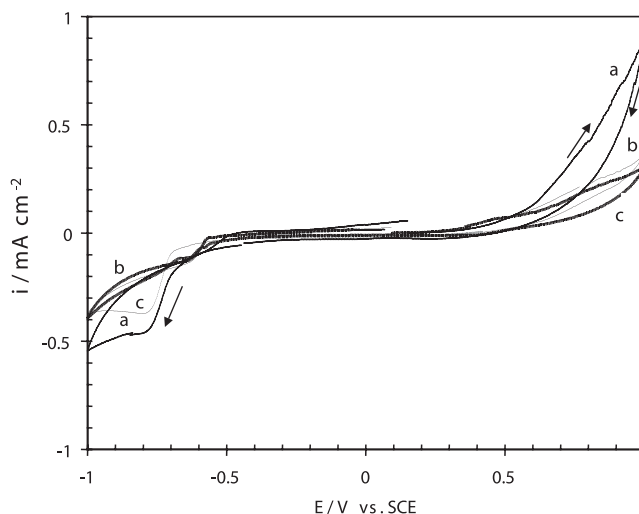
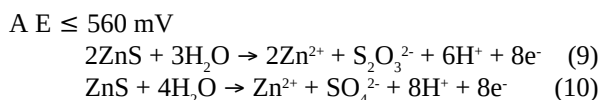
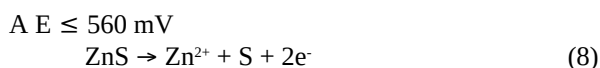


Fig. 5. Estudio voltamperométrico sobre CPE-concentrado de esfalerita (40:60 % peso) en diferentes medios: (a) 1 M NaClO_4 , (b) 1M NaCl y (c) 3 M NaCl . Barrido de potencial iniciado en la dirección positiva, a 100 mV s^{-1} [12].

Es importante mencionar que el concentrado de esfalerita presentó una mejor respuesta electroquímica respecto a la esfalerita natural (Fig. 4a-b). Esto se debe a que el contenido de Fe dentro de la estructura de esfalerita modifica la conductividad del mineral y por lo tanto, su cinética de electrodisolución. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Albergh y Asbjörnsson [9].

A través de un estudio voltamperométrico, cambiando los potenciales de inversión; y de un estudio cronamperométrico (mostrados en Cisneros-González [13]), este autor mostró las diferentes reacciones que toman lugar y que son dependientes del potencial:



Algunos autores han sugerido la posibilidad de llevar a cabo una disolución de esfalerita a través de una disolución oxidativa en presencia de cloruros; sin embargo, todavía existe controversia en identificar los fenómenos responsables de las cinéticas lentas de disolución. Por esta razón, a continuación se presenta un estudio electroquímico de esfalerita en presencia de cloruros.

2.2. Disolución anódica de esfalerita en medio ácido de percloratos: efecto de los iones cloruro

En la Fig. 5a-c se comparan los voltamperogramas típicos obtenidos para un CPE-esfalerita, en soluciones de 1M NaClO_4 , y en medio de 1 y 3 M NaCl , respectivamente. El

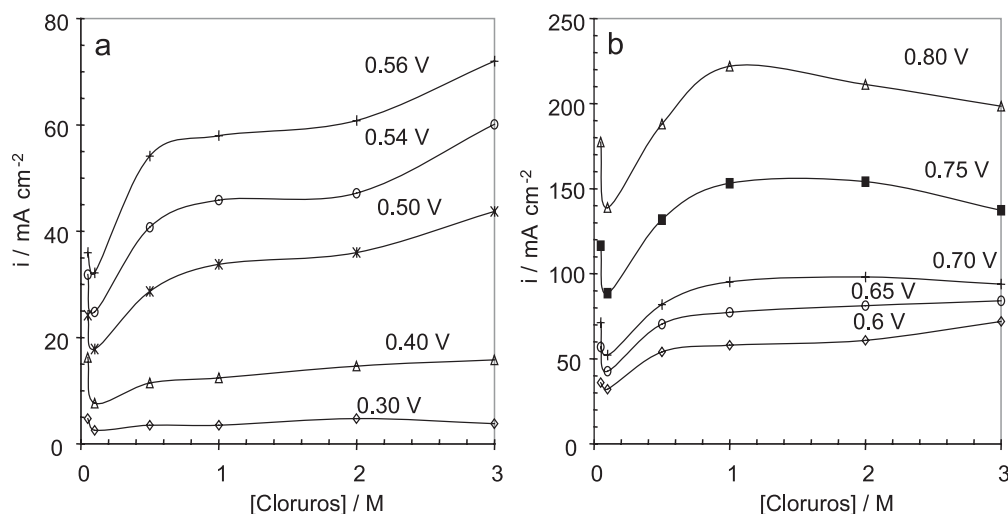


Fig. 6. Efecto de la concentración de cloruros en la corriente de disolución voltamperométrica de CPE-esfalerita (40:60% peso), a los diferentes potenciales marcados en la figura. Estos potenciales fueron seleccionados para las diferentes etapas de oxidación: a) cuando se produce azufre elemental, b) cuando se producen $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y SO_4^{2-} [13]. Las corrientes fueron evaluadas de los voltamperogramas similares a los mostrados en la figura 5.

barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva a 100 mV s^{-1} . En esta figura se observa que la carga asociada a la oxidación disminuye como función de la concentración de cloruros. Esta diferencia en los valores de las cargas de oxidación sugiere que durante la oxidación de la esfalerita en el medio de cloruros se modifica la interface pasivando la oxidación. Además, también se observa que el voltamperograma obtenido en soluciones de cloruros 3 M, (Fig. 5c), presenta un proceso de reducción distinto, no se observa la formación del pico C, característico de la reducción de especies químicas en solución, confirmando la modificación importante del proceso de oxidación en presencia de cloruros.

En la Fig. 6a-b se presentan las gráficas I vs. concentración de cloruros, obtenidas a partir de los valores de las densidades de corriente, evaluadas de voltamperometrías cíclicas, a un potencial fijo. En la Fig. 6a, se observa que a $E \leq 0.5 \text{ V}$ vs. SCE, el aumento en la concentración de cloruros, favorece la velocidad de disolución, esto coincide con lo informado en la literatura para la lixiviación química de esfalerita [2]. Sin embargo, a potenciales $E \geq 0.7 \text{ V}$, Fig. 6b, la velocidad de disolución tiene otro comportamiento y aumenta hasta concentraciones $\leq 1 \text{ M}$ y después tiende a disminuir.

De los resultados mostrados en la Fig. 6, se propone que la concentración de cloruros determina la velocidad de electro-oxidación dependiendo del potencial impuesto. A bajos potenciales ($E = 0.60 \text{ V}$, donde se forma Zn(II) y S^0 , ecuación 8), el incremento de la velocidad de electro-oxidación es función de la concentración de cloruros; mientras que a $E > 0.60 \text{ V}$, donde se forma Zn(II) y sulfato, este comportamiento se revierte. El hecho de que a $E = 0.60 \text{ V}$, se favorezca la disolución de esfalerita pudiera estar asociado a que el ión cloruro le confiere mayor porosidad al azufre elemental. Además, en este dominio de potencial, las cinéticas lentas de electrodisolu-

ción no permiten tener altas concentraciones de cinc en la interfase, que pudieran formar sales insolubles de cinc. Por otro lado, las altas cinéticas de electrodisolución de esfalerita a $E \geq 0.60 \text{ V}$, permiten la formación de precipitados de cloruro de cinc en la interfase. Estas observaciones podrían explicar las cinéticas lentas de disolución oxidativa de esfalerita informadas en la literatura [2]. Sin embargo, aún faltan estudios comparativos que permitan confirmar esta propuesta.

3. Estudio comparativo de la oxidación de galena y esfalerita

En esta sección se muestra un estudio comparativo entre la esfalerita y la galena, en medio de ácido perclórico [13].

En la Fig. 7a-b, se comparan los voltamperogramas obtenidos para galena y esfalerita en medio de percloratos a $\text{pH} = 2$, respectivamente. En esta figura se observa, que el proceso de oxidación de los minerales comienza en potenciales muy cercanos entre ambos minerales. No obstante, que la composición CPE-galena (80:20% peso) es menor que la de CPE-esfalerita (40:60% peso), la galena presenta una reactividad mayor que la esfalerita, dado que alcanza densidades de corrientes mayores. Al continuar el barrido de potencial, hacia la región catódica, se observa claramente, la diferencia en los procesos de reducción.

En la Fig. 8, se compara la carga asociada a los procesos de disolución anódica de la galena y la esfalerita en función del potencial, obtenidas de los voltamperogramas correspondientes, en soluciones sin agitar. En esta Fig. 8, se observa que las cargas de oxidación para los dos minerales, son muy cercanas hasta 0.6 V , es decir, que sin importar el catión metálico que se encuentre en la estructura, la oxidación del mineral a

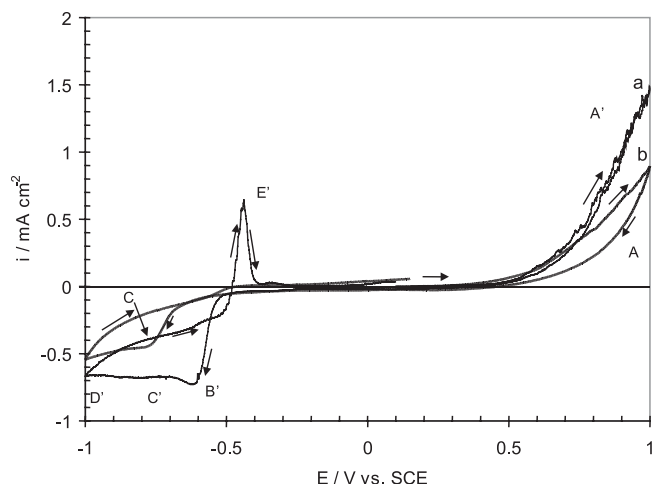


Fig. 7. Comparación de los voltamperogramas de (a) CPE-galena (80:20% peso) (línea delgada), con el voltamperograma correspondiente de (b) CPE-esfalerita (40:60% peso) (línea gruesa), en 1 M NaClO₄, pH = 2. El barrido se inició en dirección positiva, a 100 mV s⁻¹ [12].

azufre elemental, ocurre a los mismos potenciales en ambos minerales. Sin embargo, la velocidad de oxidación involucrada es mayor para la galena (Fig. 8a) que para la esfalerita (Fig. 8b).

El hecho de que las cinéticas de disolución sean mayores para la galena respecto a la esfalerita es debida a que la galena es un mineral con propiedades semiconductoras del tipo p (fácil de oxidar) [12, 13], mientras que la esfalerita es un semiconductor del tipo n, razón por la cual este mineral es considerado como un aislante [9, 12]. Esto último hace que los trabajos electroquímicos reportados para este mineral sean muy escasos. Es importante mencionar que el empleo de los CPE-esfalerita permitió hacer estudios de caracterización de este mineral, algo que en electrodos sólidos sería difícil.

4. Estudio electroquímico de la arsenopirita (FeAsS), realgar (As₂S₂) y oropimente (As₂S₃) en el medio ácido de cultivo empleado en sistemas de biolixiviación

La arsenopirita (FeAsS) es un mineral que contiene oro dentro de su estructura. Por lo tanto, han sido conducidos diversos estudios sobre la oxidación de este mineral. Un caso en particular es la biolixiviación de arsenopirita, empleando una bacteria acidofílica autotrófica (*Thiobacillus ferrooxidans*) [14]. Sin embargo, este tipo de procesos biológicos han mostrado ser poco eficientes. En esta revisión, se discutirá la oxidación de FeAsS, en el medio de cultivo ácido, en ausencia de *Th. ferrooxidans*, debido a que se sabe que en este medio (M2), la arsenopirita se oxida en ausencia de la bacteria [14]. Los detalles de la composición del medio (M2) están en el artículo publicado por Cruz *et al.* [14].

En algunos trabajos se ha informado que durante la oxidación de arsenopirita se forman realgar (As₂S₂) y oropimente (As₂S₃). Por lo tanto, en esta revisión, se hace un resumen por separado de ambos minerales, previo al estudio de la arsenopirita, con el propósito de obtener información que facilite el entendimiento de la oxidación química de la arsenopirita en el medio de cultivo (M2).

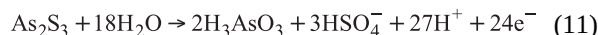
4.1 Estudio electroquímico de oropimente (As₂S₃) en el medio de cultivo (M2) en ausencia de *Thiobacillus ferrooxidans*

Considerando que el realgar puede oxidarse a oropimente, Lázaro *et al.* [15], decidieron estudiar primero al As₂S₃, a fin de facilitar el análisis de los resultados obtenidos posteriormente para As₂S₂.

En la Fig. 9, se muestran dos voltamperogramas típicos sobre CPE-As₂S₃ en (M2). El barrido de potencial se inició en dirección anódica (Fig. 9a) y catódica (Fig. 9b), a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. La comparación de ambos voltamperogramas indicaron que los procesos (C4) y (C5) corresponden a la reducción de los productos de oxidación formados en (A3). Es importante mencionar que cuando el barrido fue iniciado catódicamente, el proceso (C5) fue menos definido, y además el pico (A4) fue más amplio que (A3).

Lázaro *et al.* [15], proponen el siguiente mecanismo:

Proceso (A3)



seguido de la oxidación del ácido arsenioso (H₃AsO₃) a ácido arsénico (H₃AsO₄)

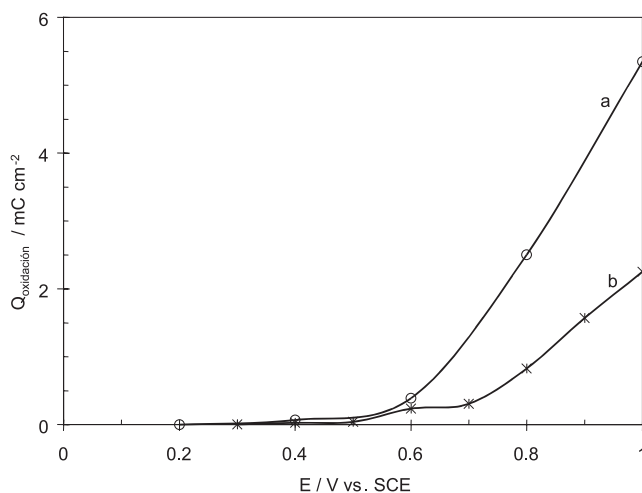
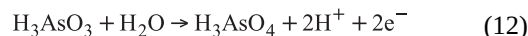


Fig. 8. Variación de la carga Q de oxidación voltamperométrica en función del potencial de anódico inversión, en 1 M NaClO₄. (a) CPE-galena (80:20% peso) y (b) CPE-esfalerita (40:60% peso) [12].

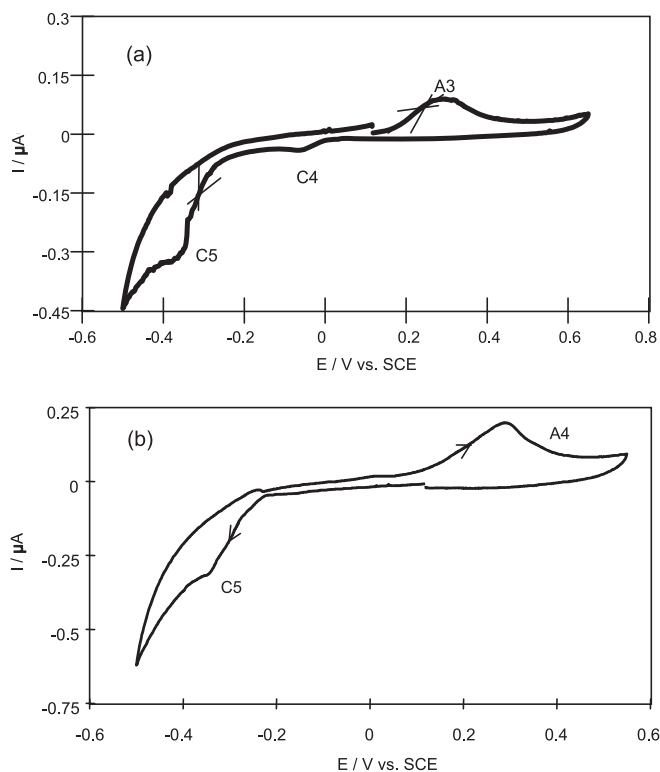


Fig. 9. Voltamperogramas típicos de CPE-As₂S₃ (50:50 % peso), en el medio de cultivo M2, ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Barrido de potencial iniciado en dirección: (a) anódica y (b) catódica [15].

Proceso (A4): asociado con la oxidación de rejalgar (As₂S₂) formado durante la reducción del oropimente (esta reacción es discutida en la siguiente sección).

Proceso (C4):

Reacción inversa de ecuación (12)

Proceso (C5):

Corresponde a la reducción de oropimente en dos etapas:



4.2. Estudio electroquímico de rejalgar (As₂S₂) en el medio de cultivo (M2) en ausencia de *Thiobacillus ferrooxidans*

Lázaro *et al.* [15] tomaron en consideración los resultados obtenidos para oropimente, que les permitieron abordar con mayor facilidad el estudio de rejalgar en el medio (M2).

En la Fig. 10 se presentan dos voltamperogramas similares a los mostrados en la Fig. 9, sólo que ahora sobre CPE-rejalgar. La comparación de ambos voltamperogramas permitieron observar que los procesos en (C4I) y (C5I) corresponden a la reducción de las especies formadas en el barrido

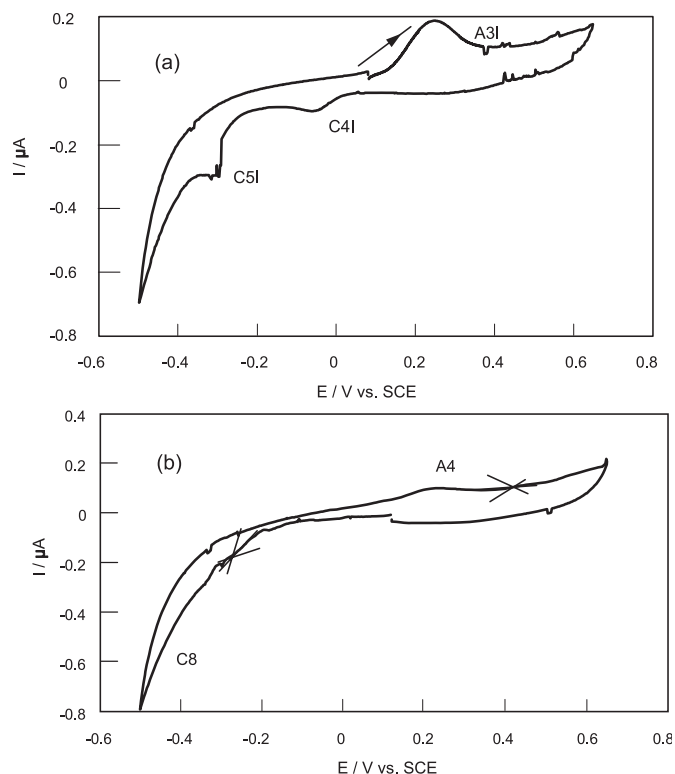
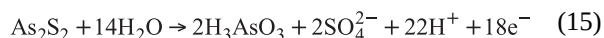


Fig. 10. Voltamperogramas típicos de CPE-As₂S₂ (50:50 % peso), en el medio de cultivo M2 a pH 1.8, ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Barrido de potencial iniciado en dirección: (a) anódica y (b) catódica [15].

directo (A3I). Mientras que el proceso (C8) corresponde a la reducción del rejalgar. Las reacciones asociadas con los procesos descritos, en los voltamperogramas de la Fig. 10, fueron discutidos de la siguiente manera [15]:

Procesos en (A3I):

Corresponden a la oxidación del rejalgar



y a la ya discutida oxidación del ácido arsenioso (H₃AsO₃) a ácido arsénico (H₃AsO₄), ecuación (12).

Proceso (C4I):

Reducción del ácido arsénico, inversa de Ecuación (12)

Proceso (C5I):

Reducción directa de rejalgar, ecuación (14)

Los resultados obtenidos para el voltamperograma anódico de rejalgar (Fig. 10a), son muy parecidos a los obtenidos para el oropimente (Fig. 9a). Este hecho puede estar asociado a que los potenciales termodinámicos para ambos minerales, están muy cercanos.

Los resultados discutidos por Lázaro *et al.* [15], sugieren que el rejalgar se oxida en dos etapas, la primera a ácido arse-

nioso (H_3AsO_3) y la segunda, es la oxidación del ácido arsenioso, en la interfase, a ácido arsénico (H_3AsO_4). Estos productos fueron los mismos que los obtenidos en la oxidación del oropimente. Por el contrario, los productos de reducción del As_2S_2 , fueron As^0 y $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$. Mientras que la reducción de As_2S_3 sucedió en dos etapas: la reducción de As_2S_3 a As_2S_2 seguida de la reducción de As_2S_2 a As^0 y $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$.

El estudio electroquímico de rejalgar y oropimente en medio ácido permitió conocer el mecanismo electroquímico para ambos minerales, los cuales fueron de gran utilidad para el estudio del mecanismo de arsenopirita, en el medio de cultivo (M2) que se discute a continuación.

4.3 Estudio electroquímico de arsenopirita (FeAsS) en el medio de cultivo (M2) en ausencia de *Thiobacillus ferrooxidans*

Una vez caracterizado el comportamiento electroquímico de rejalgar y oropimente, se procedió a realizar experimentos conducentes para encontrar el mecanismo de oxidación de arsenopirita en el medio de cultivo (M2).

En la Fig. 11 son mostrados dos voltamperogramas trazados sobre CPE-FeAsS en la dirección positiva (Fig. 11a) y negativa (Fig. 11b), a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . La comparación de los voltamperogramas de la Fig. 11, no se

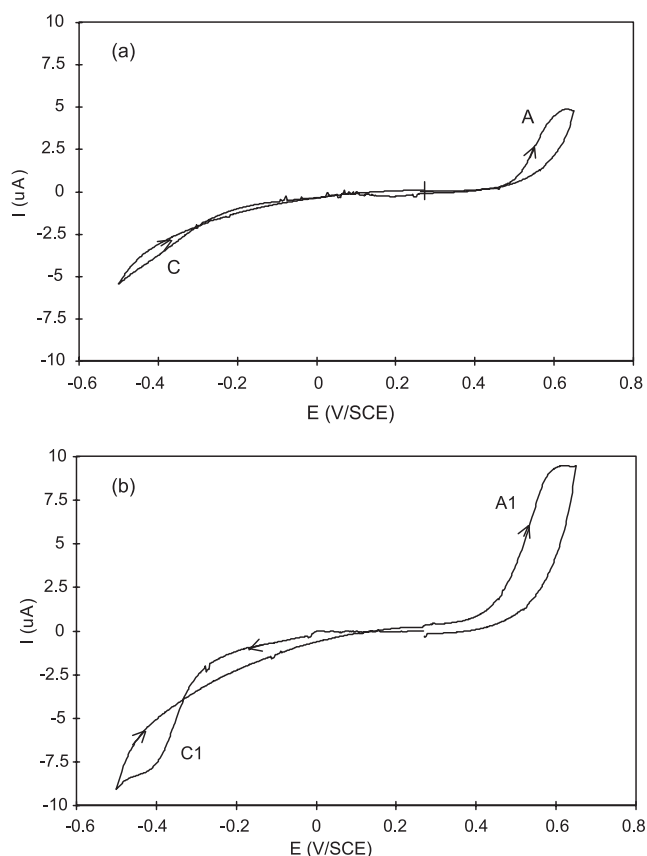


Fig. 11. Voltamperogramas típicos de CPE-FeAsS (50:50 % peso), en el medio de cultivo M2 a pH 1.8, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Barrido de potencial iniciado en dirección: (a) anódica y (b) catódica [14].

parecen a los obtenidos sobre oropimente y rejalgar, (Figs. 9 y 10), respectivamente. Sin embargo, Lázaro *et al.* [16], desarrollaron un estudio voltamperométrico comparativo sobre As_2S_2 y FeAsS en el medio (M2) en presencia de Fe(II), donde encontraron respuestas electroquímicas similares. Esto puso en evidencia que la FeAsS se oxida espontáneamente en el medio (M2) a As_2S_2 y Fe(II) a las condiciones de $\text{pH} = 1.8$. Estos resultados fueron de utilidad para entender la poca eficiencia de los procesos de biolixiviación de arsenopirita; a continuación se discute esto último.

4.4. Interacción electrostática de la Arsenopirita y del *Thiobacillus ferrooxidans* en el medio de cultivo ácido (M2)

La oxidación biológica de arsenopirita, utilizando *Th. ferrooxidans*, ha sido extensivamente empleada como herramienta científica para optimizar la recuperación de oro a partir de minerales refractarios; y también, para prevenir el control de la contaminación del drenaje de roca ácida. No obstante, de la cantidad de trabajos desarrollados, el entendimiento acerca de los mecanismos que ocurren durante la oxidación biológica de este mineral es escaso. Por lo que se requiere de un estudio que permita entender la interacción bacteria/mineral/solución.

En trabajos recientes, se ha demostrado que la adhesión de la bacteria a la superficie del mineral no sólo depende de las propiedades bioquímicas del microorganismo, sino que además, depende de las propiedades fisicoquímicas de las interfases bacteria/mineral/solución [16]. Por lo tanto, una de las propiedades más importantes a ser considerada es la interacción electrostática.

En esta recopilación se discute acerca de la interacción electrostática entre las interfases bacteria/solución y mineral/solución. Lázaro *et al.* [16] y Cruz *et al.* [17], abordaron este estudio a través de la movilidad electroforética, como un indicador del estado electrostático de cada interfase.

En la Fig. 12, se discute la movilidad electroforética del *Th. ferrooxidans* y de la arsenopirita en el medio de cultivo (M2) como función del pH. Se observó que las *Th. ferrooxidans* en el medio (M2), exhibieron muy poca movilidad electroforética aún a $\text{pH} > 2.5$. Además, la superficie de la bacteria siempre tuvo una carga negativa, en el intervalo de pH estudiado. La arsenopirita y la bacteria presentaron un punto isoelectrónico a un $\text{pH} > 2.5$. Los resultados obtenidos a través de la movilidad electroforética para la arsenopirita y bacteria en el medio de cultivo (M2), sugieren que a $\text{pH} < 2.5$ existe una interacción electrostática entre ambos, bacteria-mineral. De esta manera, a las condiciones de $\text{pH} = 1.8$ (condiciones óptimas del medio (M2)), la adhesión de la bacteria a la arsenopirita debería ser favorecida, por una interacción electrostática. Sin embargo, experimentos obtenidos sobre FeAsS con *Th. ferrooxidans* en el medio (M2), presentaron cinéticas de disolución del mineral muy lentas, indicando la poca eficiencia en la adhesión de la bacteria, sobre la superficie del mineral. En otras comunicaciones, Lázaro *et al.* [18], y Cruz *et al.* [14], informaron que la oxidación espontánea de FeAsS a As_2S_2 y

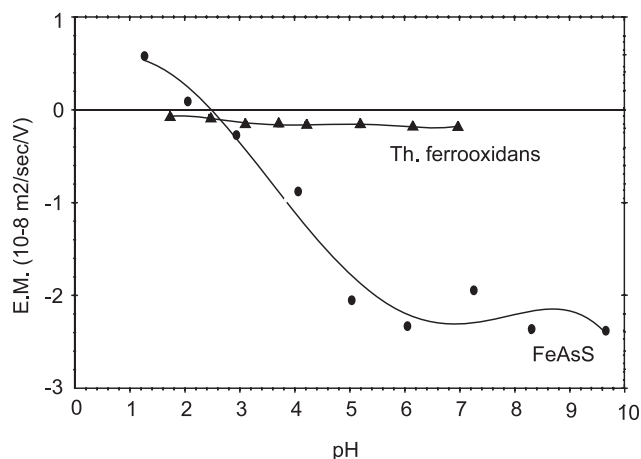


Fig. 12. Movilidad electroforética de thiobacillus ferrooxidans y arsenopirita como función del pH en el medio (M2) a pH 1.8 [16, 17].

Fe(II), en el medio de cultivo (M2), es la responsable de la poca eficiencia del proceso de biolixiviación, debido a que la adhesión de la bacteria (*Th. ferrooxidans*), es poco eficiente. Además, explicaron lo anterior por dos razones: la primera, por que no existe interacción electrostática entre el rejalgar y la bacteria; y la segunda, porque la bacteria se alimenta del Fe (II) en el seno de la solución, desfavoreciendo la adhesión del *Th. ferrooxidans*, sobre la superficie del mineral.

Considerando esto último, Lázaro *et al.* [16] desarrollaron un reactor dividido (propiedad de Servicios Industriales Peñoles S. A. de C. V.), donde en uno de los compartimentos la FeAsS (en el medio (M2) y Fe(III)/Fe(II), en ausencia de *Th. ferrooxidans*), se oxida hasta As^{III}, SO₄²⁻ y Fe(II)); mientras que en el otro lado del reactor, el Fe(II) (liberado por la oxidación arsenopirita y por la reducción del oxidante), es oxidado nuevamente a Fe(III) por medio de *Th. ferrooxidans* en el medio (M2).

A través del estudio sistemático empleando técnicas electroquímicas comunes, aunado al empleo de los CPE-mineral, como electrodos de prueba, fue posible innovar un desarrollo tecnológico para la lixiviación de arsenopirita. De esta manera, se pone en evidencia la potencialidad de llevar a cabo estudios fundamentales a través de las metodologías que en esta revisión se han presentado.

5. Estudio comparativo del comportamiento electroquímico de calcopirita, calcocita y bornita en ácido sulfúrico

La calcopirita (CuFeS₂) es el mineral más abundante de cobre y por lo tanto, la fuente más importante para la extracción de este metal. Tradicionalmente, la recuperación de cobre ha sido llevada a cabo usando procesos pirometalúrgicos. Recientemente se ha buscado desarrollar procesos hidrometalúrgicos que eviten la producción de SO₂(g). El ácido sulfúrico

es la alternativa más simple y por lo tanto, diversos estudios de disolución oxidativa (empleando Fe(III) y O₂), han sido conducidos en este medio. Sin embargo, la formación de una película de Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}, o bien de azufre elemental, hacen que el proceso de lixiviación sea lento. Por lo tanto, algunos investigadores han buscado una ruta alternativa donde la CuFeS₂ es reducida a Cu₂S, empleando Cu(II) y Fe(II); y el Fe(III) (producido en la reducción de calcopirita), oxida a la calcocita hasta S⁰ y Cu(II) [4]. Sin embargo, la discusión acerca del mecanismo de reducción de la calcopirita es escasa. Por ejemplo, Biegler y Horne [5], Warren *et al.* [19], han indicado que la reducción de calcopirita forma bornita (como intermediario), antes de la formación de calcocita. De esta manera, en esta revisión se muestra un resumen del estudio electroquímico, desarrollado por Arce y González [20], sobre calcocita y bornita en soluciones de ácido sulfúrico, con el propósito de identificar a los posibles intermediarios durante la reducción y oxidación de calcopirita.

5.1 Estudio voltamperométrico de la calcocita

En la Fig. 13, se muestran dos voltamperogramas obtenidos sobre CPE-calcocita (80:20 % peso), en 1.0 M H₂SO₄. El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva y negativa (Fig. 13a,b), respectivamente. La velocidad de barrido fue de 20 mV s⁻¹.

Las reacciones involucradas durante la oxidación de la calcocita cuando el barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva (procesos en a1), fueron dependientes del potencial [20], las cuales se resumen a continuación:

Procesos a₁:

A E ≤ 0.200 V, la calcocita se oxida a djurlita (Cu_{1.92}S)

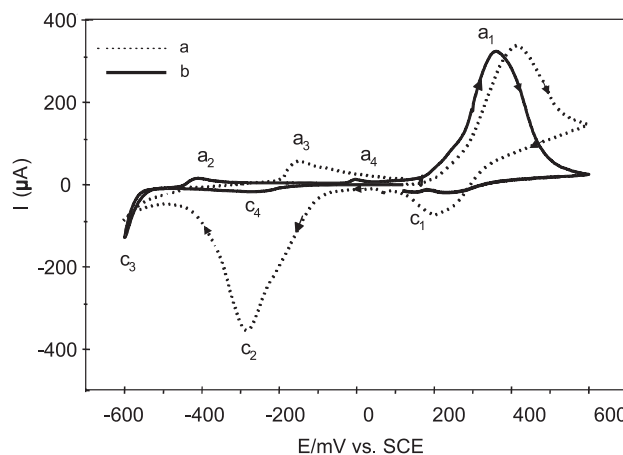
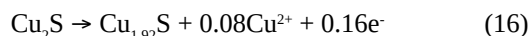


Fig. 13. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-calcocita (80:20% peso) en 1.0 M H₂SO₄, (v = 20 mV s⁻¹). El barrido de potencial fue iniciado en dirección: (a) positiva y (b) negativa [20].

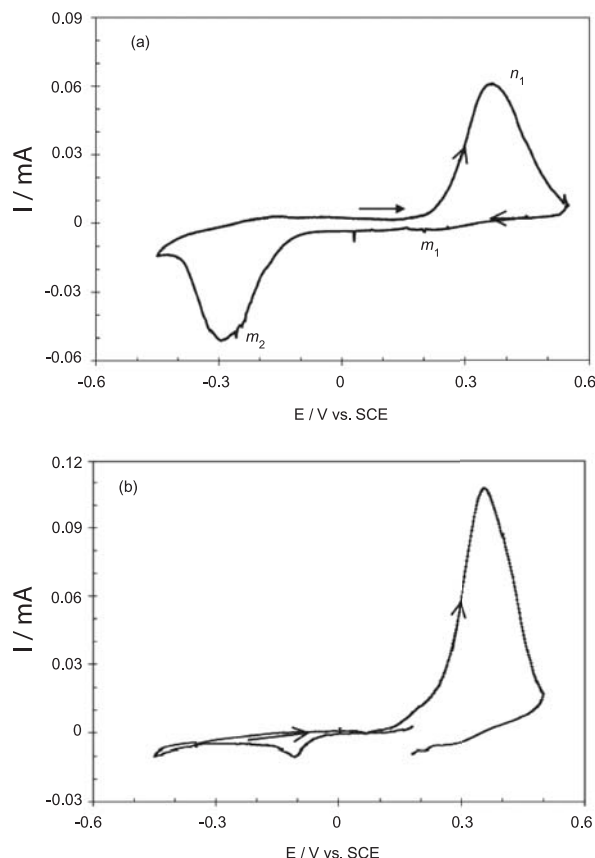
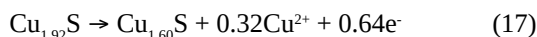
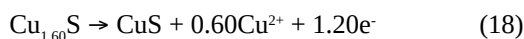


Fig. 14. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-bornita (80:20% peso) en 1.0 M H_2SO_4 , ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección: (a) positiva y (b) negativa [20].

A $0.200 \leq E \leq 0.350 \text{ V}$, la djurlita se oxida a digenita ($\text{Cu}_{1.60}\text{S}$)



A $E \geq 0.350 \text{ V}$, la digenita es oxidada a covelita (CuS)

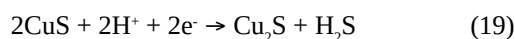


Mientras que las reacciones asociadas con la reducción de los productos formados anódicamente (cuando el barrido fue iniciado positivamente), son:

Proceso c_1 :

Inversa de ecuación (17)

Proceso c_2 : reducción de covelita a calcocita

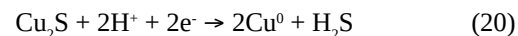


Los procesos catódicos asociados a la reducción de calcocita (cuando el barrido de potencial fue iniciado catódicamente), son:

Proceso c_4 : la digenita formada a OCP es reducida a djurlita

Inversa de ecuación (17)

Proceso c_3 :



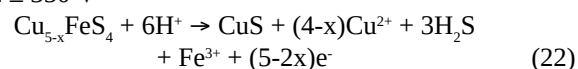
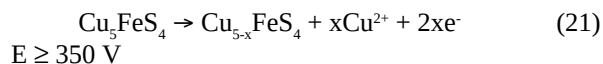
En resumen, se observó que la oxidación de calcocita forma diferentes intermediarios antes de llegar a covelita. A continuación se muestra un estudio similar al de calcocita, pero ahora sobre bornita, (Cu_5FeS_4).

5.2. Estudio voltamperométrico de la bornita (Cu_5FeS_4)

En la Fig. 14a-b se muestran dos voltamperogramas obtenidos sobre CPE-bornita (80:20% peso) en 1.0 M H_2SO_4 , cuando el barrido de potencial inició en la dirección positiva y negativa, respectivamente.

La comparación de los voltamperogramas mostrados en las Fig. 14 permitieron distinguir que los procesos asociados a, m_2 y m_1 , corresponden a los productos de oxidación formados en el barrido anódico, proceso (n_1). La identificación apropiada de los procesos mostrados en la Fig. 14, fue discutida a detalle por Arce y González [20], tomando esta discusión, a continuación se describen los procesos que toman lugar durante la oxidación de la bornita:

Proceso n_1 : $E 0.250 \leq E \leq 350 \text{ V}$

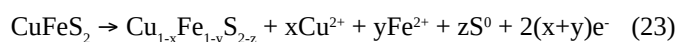


Mientras que el proceso catódico m_2 , corresponde a la reducción de covelita a calcocita, (ecuación 19).

5.3 Estudio voltamperométrico de la calcopirita

En las Figs. 15 y 16 se muestran algunos voltamperogramas trazados sobre CPE-calcopirita, cuyo barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva y negativa, respectivamente. La velocidad de barrido fue de 30 mV s^{-1} , en 1.0 M H_2SO_4 [7, 20].

En los voltamperogramas mostrados en la Fig. 15, se muestra el efecto del límite de potencial catódico (E_{λ^-}), sobre el proceso de oxidación (y_1). Es importante mencionar que a medida que el límite catódico es incrementado, el pico (y_1) en el barrido inverso, se hace más ancho. Además, es importante hacer notar que el proceso (x_1), está desplazado aproximadamente 60 mV del proceso (y_1). Lázaro *et al.* [7] y Arce y González [20], proponen que la oxidación de calcopirita forma un sulfuro cobre y hierro no estequiométrico:



Mientras que el proceso (x_1), corresponde a la reducción de este sulfuro no estequiométrico (inversa de ecuación 23).

Por otro lado, la reducción de calcopirita ocurre a través de los procesos (x_2) y (x_3) (Fig. 16). El producto final después de haber alcanzado el proceso en (x_3), presenta un pre-pico (y_2) que antecede al proceso (y_1), (Fig. 16). Este proceso (y_2) presenta un comportamiento similar al mostrado durante la oxidación de calcocita, (Fig. 13a). De esta manera, Arce y González [20] informaron que la reducción de calcopirita forma calcocita y no bornita como ha sido reportado por otros investigadores [5, 19].

A través del estudio voltamperométrico trazado por Arce y González [20] fue posible establecer que la reducción de calcopirita, produce calcocita y no bornita. Además, estos mismos autores mostraron que la oxidación de calcopirita forma un sulfuro de cobre y hierro no estequiométrico ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$), y no covelita como también había sido informado por otro autores.

Los resultados experimentales mostrados por Arce y González [20] corroboran el mecanismo propuesto por Hiroyoshi *et al.* [4], quienes propusieron un mecanismo para la recuperación de cobre empleando Cu (II) y Fe (II), como agentes reductores. Estos autores sugieren que la CuFeS_2 se reduce a Cu_2S , mientras que el Fe (III), producido en la reducción de calcopirita puede oxidar a la calcocita hasta S^0 y Cu (II). De esta manera, Arce y González [20] corroboran que el mecanismo propuesto Hiroyoshi *et al.* [4] es atinado. Además, es importante mencionar que la recuperación de cobre por esta ruta es muy prometedora.

6. Estudio electroquímico de diferentes minerales de plata

La extracción de plata a partir de minerales ha sido conducida (en los últimos 100 años), a través del empleo de oxígeno en presencia de cianuro a pH's alcalinos [21]. Sin embargo, existen todavía muchas dudas acerca de los mecanismos involucrados durante la lixiviación de minerales que contienen plata. La investigación de tales mecanismos ha sido desarrollada por la ruta química y electroquímica. No obstante, se ha discutido poco, a propósito de las diferencias que existen entre minerales de diferentes orígenes, donde la plata puede estar contenida en diferentes fases (diferentes soluciones sólidas). En esta revisión se resume un estudio electroquímico sobre dos muestras de minerales que contienen plata de diferentes orígenes (Las Torres y Real del Monte), y se discute por qué las diferentes fases de plata son refractarias a la lixiviación por cianuración [22].

En la Tabla I [22], se muestra el contenido de los metales presentes en 4 diferentes minerales (Las Torres, Real del Monte, Fresnillo y Echo Bay). Es importante mencionar que las dos muestras de interés en esta revisión son Las Torres y Real del Monte. El contenido de plata en Las Torres es muy similar a Real del Monte, pero el contenido de hierro en las Torres es mucho mayor que en Real del Monte. Estudios de

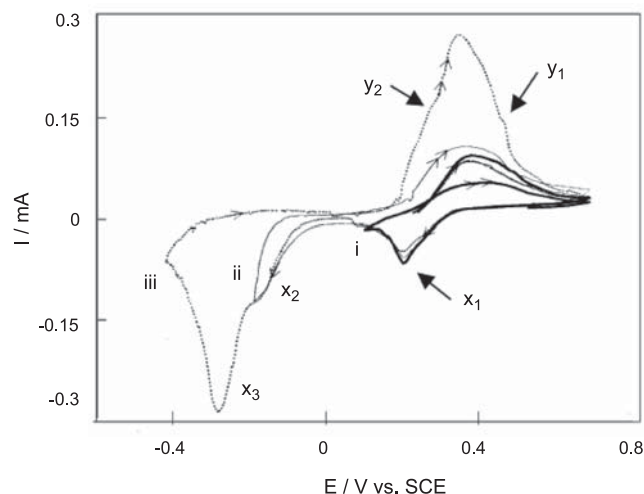


Fig. 15. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-calcopirita (80:20% peso) en 2.0 M H_2SO_4 ($\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del potencial de circuito abierto de 0.200 V, hasta $E_{\lambda} + 0.7 \text{ V}$ vs SCE, después el barrido de potencial se invirtió hasta E_{λ}^- , y el potencial fue invertido nuevamente hasta $E_{\lambda} + 0.7 \text{ V}$. En esta Figura se muestran, dos ciclos voltamperométricos: una flecha indica el primer ciclo, dos flechas el segundo. Los E_{λ} fueron modificados: (i) 0.1, (ii) -0.2 y (iii) -0.42 V [7, 20].

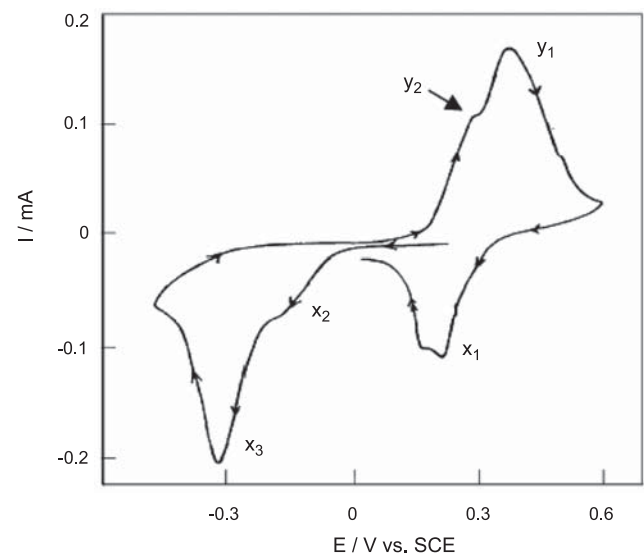


Fig. 16. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-calcopirita (80:20% peso) en 2.0 M H_2SO_4 ($\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa [7, 20].

SEM-EDX, mostraron una gran diferencia en las fases de plata entre Real del Monte y Las Torres. Para el concentrado de Real del Monte, sólo se observó acantita (Ag_2S). En el caso de Las Torres, las fases de plata encontradas fueron cuatro (aguilarita (Ag_4SeS) 80.4%, freibergita ($\text{Cu, Ag, Zn, Fe}_{12}\text{Sb}_{13}$) 4.3%, polibasita ($9\text{Ag}_2\text{S.Sb}_2\text{S}_3$) 3.9% y hessita (Ag_2Te) 1.4% en abundancia relativa). Dado que los dos concentrados en estudio (Real del Monte y Las Torres), contienen plata en diferentes fases minerales, y pirita en diferentes canti-

Tabla I. Porcentaje de metal (%) presente en cada concentrado y mineral de plata [22].

Metal	Las Torres	Real del Monte ²⁴	Fresnillo	Echo Bay
Plata	1.23	1.20	n.a	86.27
Cobre	0.93	0.27	0.62	0.87
Plomo	0.47	0.92	n.a	0.0
Hierro**	37.95	21.40	47.80	2.54
Zinc	0.66	0.47	n.a	0.0
Oro	80.80*	7.25*	n.a	0.0

* g Au/ton mineral; n.a no analizada. ** El hierro se encuentra en forma de pirita.

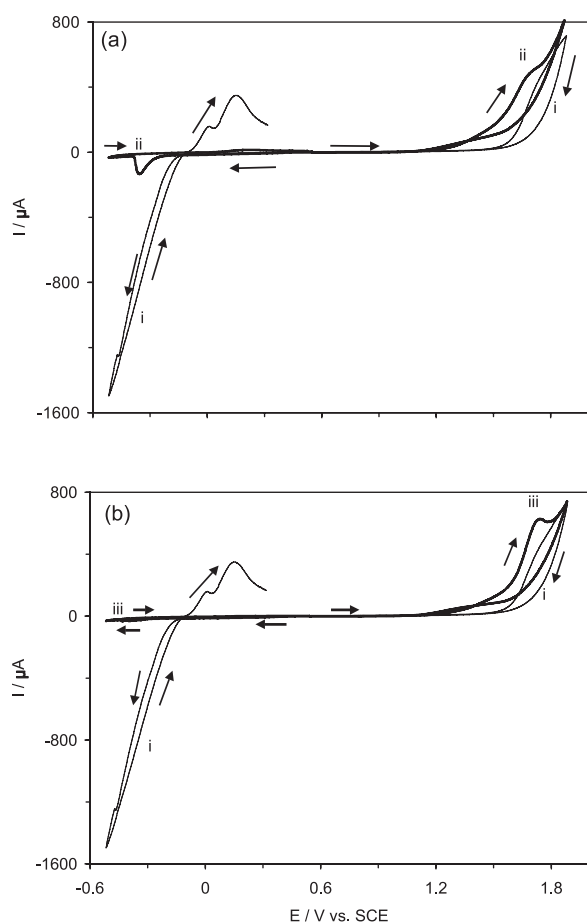


Fig. 17. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-mineral (70:30 peso) en 0.3 M NaCN a pH = 10.60, ($\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva a partir del potencial de circuito abierto. (a ii) Real del Monte, (b iii) Las Torres. Línea fina, Acanthita (i en a y b) [22].

dades, la investigación electroquímica tomó como modelos de comparación dos concentrados altamente puros (Echo Bay 98% Ag_2S y Fresnillo 97% pirita). Por razones prácticas de nomenclatura, en el texto se llamará acanthita al mineral de Echo Bay y pirita al mineral de Fresnillo.

En la Fig. 17, se presentan voltamperogramas obtenidos sobre la muestra de Real del Monte (Fig. 17(a) ii) y Las Torres (Fig. 17(b) iii), con respecto a acanthita (Fig. 17(a) i y 17(b) i). En la Fig. 18, las mismas comparaciones fueron realizadas pero con pirita. En el barrido directo sobre ambos concentrados (Fig. 17(a) ii y Fig. 17(b) iii), la oxidación comienza a potenciales menores que 1200 mV vs SCE. Esto es similar a lo mostrado para la oxidación de pirita (Fig. 18(a) i) y es menor que el potencial en donde la acanthita comienza a oxidarse (Fig. 17(a) i y Fig. 17(b) i). En ambos minerales de Real del Monte y Las Torres, no se alcanzó a distinguir a los procesos de oxidación de las especies de plata; este hecho es debido a que estos procesos se encuentran ocultos por la oxidación masiva de pirita contenida en ambos concentrados. No obstante en el barrido inverso (para Real del Monte) se detectó un proceso de reducción a -300 mV vs SCE (Fig. 17(a) ii); mientras que este mismo proceso catódico es muy difícil de distinguir para Las Torres (Fig. 17(b) iii). Para ambos concentrados (Real del Monte y Las Torres), los procesos de oxidación son similares a los obtenidos sobre pirita (Fig. 18), sólo que las corrientes para ambos son ligeramente menores debido a las más bajas cantidades de sulfuro de hierro contenido en ambos concentrados.

En la Fig. 19, se muestra una amplificación de la zona catódica de la Fig. 18. Cuando el barrido de potencial es aplicado, la aparición de un pequeño pico I (Fig. 19) fue asociado con la reducción de algún producto de oxidación de pirita en la interface. Este pico I es además, observado en los concentrados de Real del Monte y Las Torres (Fig. 19 ii y iii). Luna-Sánchez *et al.* [22], discutieron que el proceso I corresponde a la reducción de especies de hierro formadas durante el barrido directo en ambos concentrados. Sin embargo, un segundo pico II (Fig. 19 ii y iii) es formado a potenciales más negativos. El proceso II, Luna-Sánchez *et al.* [22], lo atribuyeron a la reducción de iones plata, liberados en el barrido directo. Con respecto a Las Torres (Fig. 19 iii), la cantidad de plata liberada, durante el barrido directo fue menor que el obtenido por Real del Monte, (Fig. 19 ii), significando que una cantidad menor de la plata contenida en Las Torres, ha sido electroquímicamente oxidada. Con estos resultados y con otros donde se realizaron estudios de (E_{λ}^+), en ambos minerales (Las Torres y Real del Monte), Luna-Sánchez *et al.* [22], concluyeron que la plata contenida en el concentrado de Las Torres (Ag_4SeS , $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_{13}$, $9\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ y Ag_2Te), es poco susceptible de ser oxidada (plata refractaria); mientras que la plata contenida en Real del Monte (Ag_2S), es más activa a la oxidación electroquímica. La escasa extracción de plata en el concentrado de Las Torres, es debida a una oxidación más compleja de freibergita, polibasita y hessita [22].

Luna-Sánchez *et al.* [22], desarrollaron estudios de lixiviación (cianuración en presencia de O_2 , durante 8 horas, en ambos concentrados: Las Torres y Real del Monte), donde la oxidación es favorecida en Real del Monte que en Las Torres. Estos resultados mostraron congruencia con los obtenidos electroquímicamente sobre CPE-mineral. De esta manera estos mismos autores mostraron la conveniencia del empleo

de las técnicas electroquímicas y del uso de los CPE-mineral, para una rápida evaluación de las propiedades refractarias de diferentes minerales que contienen plata.

7. Estudio del mecanismo de disolución anódica de un concentrado complejo de cinc

En la actualidad, la explotación de algunos yacimientos mineros ricos en un solo mineral ha sido exhaustiva alrededor de todo el mundo; y por lo tanto, se tienen muchas minas complejas (no explotadas), donde los diferentes minerales se encuentran en similares concentraciones. Considerando que los procesos de flotación no son selectivos a cada mineral, sobre todo cuando los diferentes minerales se encuentran en concentraciones similares, los concentrados de flotación suelen contener a los diferentes sulfuros metálicos de la mina explotada. El procesamiento de concentrados complejos, por la ruta pirometalúrgica, no es rentable, y por lo tanto, este tipo de minas no son explotadas. Considerando lo anterior, la ruta hidrometalúrgica para el procesamiento de concentrados complejos puede ser de gran utilidad [2].

A continuación se muestra un estudio de la disolución anódica de un concentrado complejo de cinc proveniente de un proceso de flotación (63.4% ZnS, 20.1% FeS₂, 5% CuFeS₂, 0.33% PbS, 0.45% Cu₁₂Sb₄S₁₃ y 0.4% FeAsS), en H₂SO₄ 1.7 M [23]. Es importante mencionar que para encontrar el mecanismo de disolución de este concentrado complejo se empleó una estrategia electroquímica más elaborada que la presentada en los estudios mostrados anteriormente. Esta estrategia (empleando una combinación de técnicas electroquímicas comunes) permitió distinguir cómo los diferentes metales contenidos en este concentrado complejo son susceptibles de ser oxidados como función del potencial.

En la Fig. 20, se muestran dos voltamperogramas trazados sobre CPE-concentrado de cinc en 1.7 M de H₂SO₄ como electrolito. El barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa (Fig. 20a) y positiva (Fig. 20b), a partir del potencial de circuito abierto (-6 mV vs SCE), sin agitación de electrolito, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

La comparación de los voltamperogramas de la Fig. 20, indicaron que los procesos (C₁'), (C₂'), (C₃') y (C₄'), están asociados con la reducción de los productos de oxidación de los diferentes minerales (A₁') presentes en el concentrado. Para obtener más información al respecto, Nava *et al.* [23], realizaron experimentos de cronoamperometría, imponiendo un pulso de potencial anódico constante, E_{ap1} , durante 180 s. El intervalo de estudio fue $375 \leq E_{ap1} \leq 975 \text{ mV}$.

En la Fig. 21, se muestra la curva Q_a vs E_{ap1} , construida a partir de la integración de la carga de los cronoamperogramas a cada potencial de electrólisis, E_{ap1} . En esta Fig. 21, son mostradas cuatro zonas de potencial donde la variación de Q_a presenta una tendencia similar como función de E_{ap1} . La primera zona, se encuentra comprendida en el intervalo $375 \leq E_{ap1} < 575 \text{ mV}$, la segunda a $575 \leq E_{ap1} \leq 715 \text{ mV}$, la tercera a $715 \leq E_{ap1} \leq 855 \text{ mV}$ y la cuarta a $E_{ap1} > 885 \text{ mV}$. En esta última,

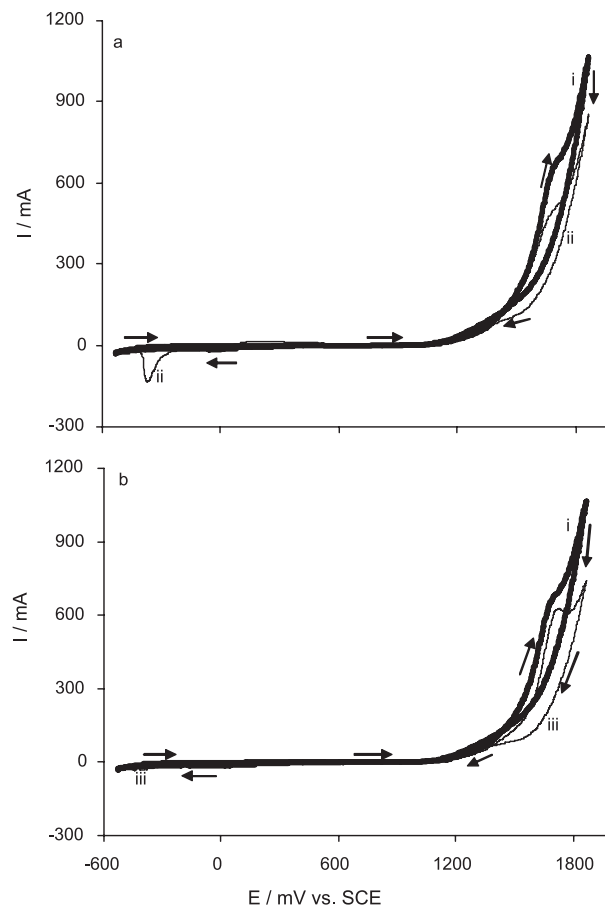


Fig. 18. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-mineral (70:30% peso) en 0.3 M NaCN a pH = 10.60, ($\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva a partir del potencial de circuito abierto. (a ii) Real del Monte, (b iii) Las Torres. Pirita (i en a y b). [22].

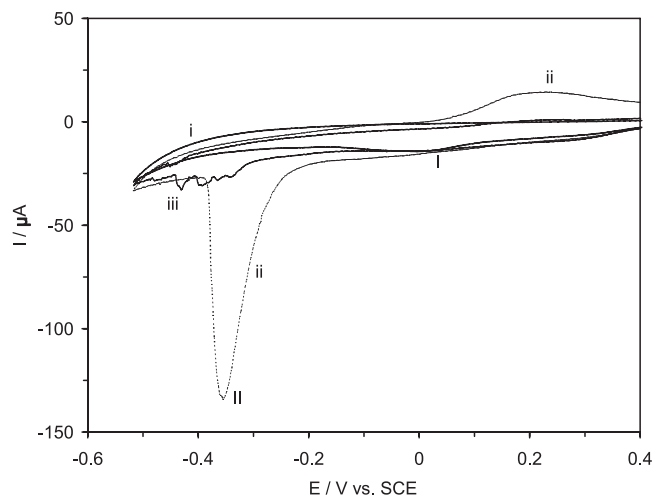


Fig. 19. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-mineral (70:30% peso) en 0.3 M NaCN a pH = 10.60, ($\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva a partir del potencial de circuito abierto. (i) Pirita, (ii) Real del Monte y (iii) Las Torres. Zona catódica ampliada de la Fig. 18 [22].

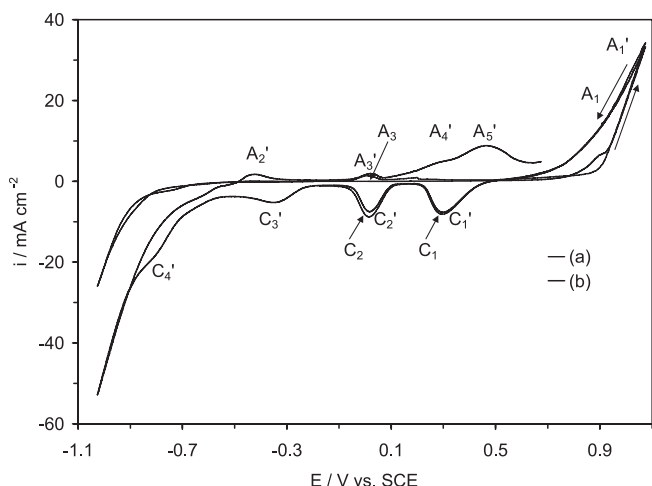


Fig. 20. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado complejo de cinc (80:20% peso) en 1.7 M H_2SO_4 , ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial inició a partir del potencial de circuito abierto (-21 mV) en dirección: (a) negativa, (b) positiva [23].

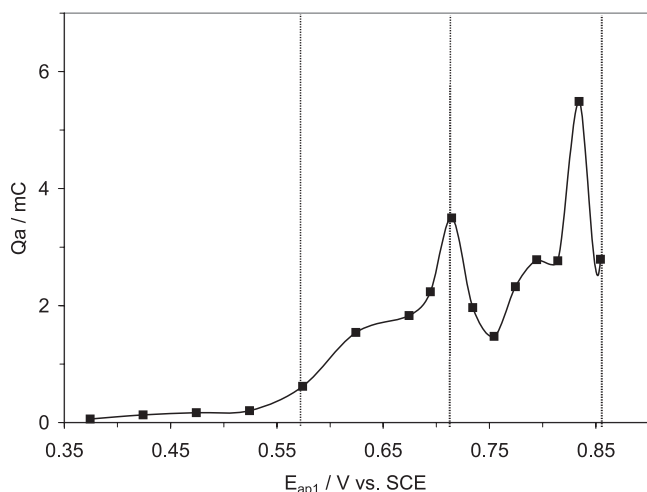


Fig. 21. Cargas anódicas (Q_a) como función del pulso de potencial anódico (E_{ap1}), evaluadas a partir de los pulsos potenciales aplicados sobre CPE-concentrado complejo de cinc (80:20% peso) en 1.7 M H_2SO_4 [23].

se presenta un cambio abrupto en la carga respecto a las otras tres zonas de potencial. Llama la atención que la electro-disolución del concentrado es progresiva y se ve favorecida como función de E_{ap1} .

Estos mismos autores discutieron que estas tendencias corresponden a la oxidación de los diferentes minerales presentes en el concentrado. Para comprobar esto, también analizaron los diferentes metales contenidos en el electrolito, y la superficie modificada del CPE-concentrado complejo de cinc, después de cada pulso de potencial, E_{ap1} , impuesto al CPE-concentrado de cinc.

Para el análisis de los diferentes metales contenidos en el licor (después de la imposición de E_{ap1} sobre el CPE-concentrado de cinc), Nava *et al.* [23], emplearon la técnica de redisolución anódica, utilizando electrodos de película fina de mercurio. Los detalles de esta técnica son descritos en Nava *et al.* [23].

De las voltamperometrías de redisolución anódica, estos autores evaluaron las corrientes de los picos asociados a Zn, Cd, Pb y Cu. La magnitud de las corrientes de los picos de redisolución anódicos (I_{pra}), para cada metal, fue graficada como función del pulso de oxidación, E_{ap1} , (Fig. 22).

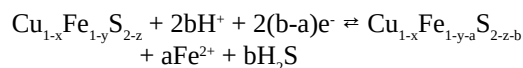
De la Fig. 22 (b), fue posible distinguir que la electrodisolución de cinc fue progresiva en todo el dominio del pulso de potencial estudiado, $375 \leq E_{ap1} \leq 925 \text{ mV vs SCE}$. El comportamiento de la disolución de plomo, fue similar a la obtenida para cinc, sólo que las I_{pra} fueron menores. Finalmente, a $E_{ap1} \geq 855 \text{ mV vs SCE}$ la redisolución anódica de Cu creció abruptamente con E_{ap1} , Fig. 22 (a). La detección de cadmio en el licor comenzó a darse a partir de $E_{ap1} > 755 \text{ mV vs SCE}$, Fig. 22 (b). Es importante mencionar que el concentrado complejo de cinc, contenía $\pm 0.01\%$ de cadmio como solución sólida (Zn, Cd)S.

De los resultados obtenidos, a través del análisis en el licor resultante, provenientes de la oxidación anódica del CPE-concentrado de cinc, Nava *et al.* [23] distinguieron a los diferentes metales que dejan el concentrado complejo, como función del potencial de oxidación E_{ap1} .

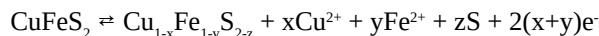
Con el propósito de complementar el estudio de la disolución anódica del concentrado de cinc, estos autores caracterizaron la superficie modificada de CPE-concentrado de cinc, después de su oxidación a cada E_{ap1} . La caracterización del estado superficial del electrodo modificado, se llevó a cabo en el electrolito fresco, libre de productos de disolución, (1.7 M H_2SO_4).

En este resumen, sólo se muestra la caracterización de los productos de oxidación formados en el intervalo de $575 \leq E_{ap1} \leq 715 \text{ mV}$. En los voltamperogramas trazados después de E_{ap1} de 675 y 715 mV vs SCE, (Fig. 23b-c), se detectó el par $(C_1)/(A_5)$, el cual no fue observado sobre concentrado fresco, (Fig. 23a). El par $(C_1)/(A_5)$ fue más importante conforme el pulso de potencial (E_{ap1}) fue mayor (Fig. 23c). Es importante mencionar que en los voltamperogramas obtenidos sobre la superficie modificada (Fig. 23b-c) también apareció un proceso de reducción (C_2).

Los picos $(C_1)/(A_5)$ están separados aproximadamente 60 mV, lo que sugiere una reacción rápida (Fig. 23b-c). Nava *et al.* [23] discuten que las reacciones en $(C_1)/(A_5)$, pueden estar asociadas con la reducción-oxidación de un polisulfuro de cobre y hierro no estequiométrico:

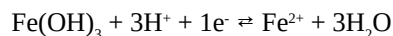


Esta reacción fue propuesta por Nava *et al.* [23], considerando que diversos investigadores [6-7, 20] han informado que la oxidación de calcopirita a $E > 575 \text{ mV vs SCE}$, forma un sulfuro de cobre y hierro no estequiométrico:



Además, la detección de cobre en el licor soporta esta discusión (Fig. 22a).

Estos mismos autores mostraron que el proceso de reducción (C_2) es la reducción de un hidróxido de hierro proveniente de la disolución anódica de la calcopirita:



Por otro lado, el análisis de los metales disueltos en el licor (Fig. 22), en el intervalo $575 \leq E_{\text{ap1}} \leq 715$ mV vs SCE, pone en evidencia que la oxidación de calcopirita, esfalerita y galena ocurre de manera simultánea, dado que además de cobre, también fue detectado cinc y plomo. De igual manera, se estudió la oxidación del concentrado complejo de cinc en todo el dominio de potencial estudiado, $375 \leq E_{\text{ap1}} \leq 925$ mV vs SCE. En la Tabla II [23] se resumen las reacciones electroquímicas que toman lugar durante la oxidación del concentrado complejo de cinc a potencial constante, E_{ap1} , en 1.7 M H_2SO_4 .

En resumen, la aplicación de una estrategia electroquímica más elaborada (empleando técnicas electroquímicas comunes y CPE-mineral como electrodos de prueba) permitió distinguir cómo los diferentes sulfuros metálicos, contenidos en el concentrado complejo de cinc, fueron oxidados como función del potencial. Los resultados obtenidos por Nava *et al.* [23], ponen en evidencia que la alternativa hidrometalúrgica para el procesamiento de estos concentrados complejos, puede ser aplicada para seleccionar agentes oxidantes químicos o biológicos que disuelvan selectivamente a los diferentes minerales contenidos en este concentrado, evitando productos que inhiban la lixiviación de estos concentrados.

El impacto de este trabajo puede representar un avance en el procesamiento de minerales, ya que muchas minas complejas (no explotadas) pudieran ser aprovechadas.

Conclusiones

En esta revisión se mostró la potencialidad de las técnicas electroquímicas y de los electrodos de pasta de carbono-mineral (CPE-mineral), en el estudio de los mecanismos de disolución de diferentes minerales (base, complejos y concentrados complejos). Los trabajos presentados en esta revisión fueron desarrollados por el grupo de electroquímica de la UAM-I en colaboración con el Instituto de Metalurgia de la UASLP y de la ESIQIE (IPN). Además, este manuscrito incluye una discusión sobre lo mencionado en la literatura a propósito de estos procesos y los equivalentes en disolución oxidativa. Sin pretender ser exhaustivos, la información aquí descrita ha sido organizada de tal manera que permita mostrar las diferentes estrategias utilizadas para estudiar un mineral en particular, las cuales dependen de la complejidad del comportamiento electroquímico de cada mineral. De esta manera, se pudieron resu-

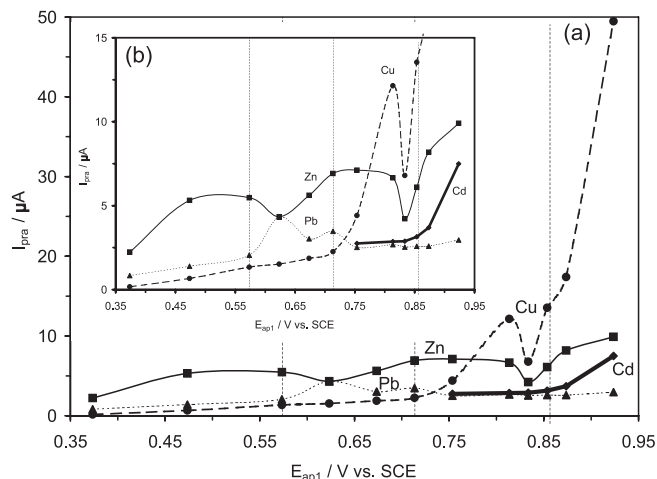


Fig. 22. (a) Corrientes de los picos de redisolución anódica (I_{pra}), obtenidas en el licor que contiene a los diferentes metales electrodisueltos (indicados en la figura) después de que el CPE-concentrado complejo de cinc (80:20% peso) fue oxidado a los diferentes potenciales, (E_{ap1}). (b) Es una ampliación de (a). Las I_{pra} fueron evaluadas de los voltamperogramas de pulso diferencial de redisolución anódica, utilizando electrodos de película fina de mercurio soportadas en disco de carbón vítreo [23].

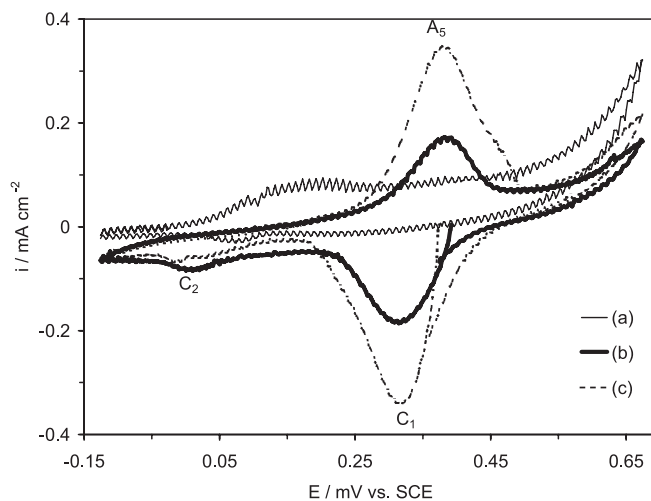


Fig. 23. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre la superficie modificada de CPE-concentrado complejo de cinc, en electrolito recién preparado, 1.7 M H_2SO_4 , ($v = 100$ mV s^{-1}). El electrodo modificado fue enjuagado con agua desionizada y sumergido en electrolito recién preparado, donde reposó 30 s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado complejo de cinc fue modificado por pulsos de potencial de oxidación, E_{ap1} , a: (b) 675, (c) 715 mV vs. SCE, por 180 s en cada E_{ap1} , y estos fueron comparados con uno obtenido sobre concentrado complejo de cinc fresco, (a). Todos los voltamperogramas fueron iniciados en la dirección negativa a partir del potencial de circuito abierto [23].

Tabla II. Reacciones electroquímicas que toman lugar durante la oxidación del concentrado de cinc a potencial constante, E_{ap1} , en 1.7 M H_2SO_4 [23].

Intervalo de potencial / (mV vs. SCE)	Reacciones Electroquímicas
$375 \leq E_{ap1} < 575$	$ZnS \rightarrow Zn^{2+} + S + 2e^-$ $PbS \rightarrow Pb^{2+} + S + 2e^-$
$575 \leq E_{ap1} < 715$	
$E_{ap1} \geq 575$	$ZnS + 4H_2O \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$ $PbS + 4H_2O \rightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$
$575 < E_{ap1} \leq 715$	$CuFeS_2 \rightleftharpoons Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} + xCu^{2+} + yFe^{2+} + zS + 2(x+y)e^-$ $Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ + 1e^-$
$715 \leq E_{ap1} \leq 855$	
$715 \leq E_{ap1} \leq 815$	Oxidación de calcopirita a sulfuro de cobre y hierro no estequiométrico
$835 \leq E_{ap1} \leq 855$	$CuFeS_2 \rightleftharpoons CuS + Fe^{2+} + 2S^0 + 2e^-$ y reacciones de oxidación de galena y esfalerita a $E_{ap1} \geq 715$.
$855 < E_{ap1} \leq 975$	
$855 < E_{ap1} \leq 875$	$FeS_2 \rightleftharpoons Fe_{1-x}S_{2-y} + xFe^{3+} + yS + 3xe^-$
$500 < E_{ap1} \leq 975$	$FeS_2 + 8H_2O \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 14e^-$ y reacciones de oxidación de galena, esfalerita y calcopirita a $E_{ap1} > 855$.

mir los diferentes mecanismos que se han propuesto con estas estrategias.

En el caso de la galena (PbS), se encontró que es oxidada a S^0 y Pb(II) a $0.50 \leq E \leq 0.60$ V vs SCE y que a $0.60 \leq E \leq 1.0$ V vs SCE el azufre es oxidado a $PbSO_{4(s)}$. Las especies insolubles de azufre, sobre la superficie de la galena, inhibieron la disolución de este mineral. Para la esfalerita (ZnS), se encontró que el contenido en hierro como solución sólida, dentro de la estructura de la misma, determina la cinética de

disolución química y electroquímica. Un estudio comparativo entre galena y esfalerita mostró que la oxidación hasta azufre elemental, en ambos minerales, es independiente del catión metálico, no obstante la cinética de disolución de galena es más rápida.

El estudio del mecanismo electroquímico de la calcopirita ($CuFeS_2$) mostrado por Arce y González [20] permitió identificar un polisulfuro de cobre y hierro no estequiométrico ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$) y S^0 como productos de oxidación en ácido sulfúrico; mientras que la reducción de calcopirita forma calcocita y no bornita como había sido reportado por otros autores. Estos últimos resultados corroboraron que el mecanismo propuesto por Hiroyoshi *et al.* [4], para la recuperación de cobre por una ruta hidrometalúrgica empleando Fe (II) y Cu (II) en H_2SO_4 , es muy prometedora.

A través del estudio electroquímico de FeAsS y de sus intermediarios de oxidación (As_2S_2 y As_2S_3), se encontró que la biolixiviación de FeAsS por *Th. ferrooxidans*, en un medio de cultivo ácido (M2), es poco eficiente debido a que el medio (M2) oxida a la FeAsS a As_2S_2 y Fe(II), desfavoreciendo la adhesión de la bacteria a la superficie del mineral. A partir de estos resultados se propuso un proceso industrial (propiedad de Servicios Industriales Peñoles S.A de C.V), que permite hacer una lixiviación asistida de FeAsS formando como productos As(III), SO_4^{2-} y Fe(II).

El estudio electroquímico de diferentes minerales que contienen plata, permitió predecir sus propiedades refractarias a la cianuración (lixiviación química), de una manera rápida y efectiva respecto a las técnicas tradicionales.

Finalmente, el estudio electroquímico mostrado sobre un concentrado complejo de cinc, (63.4% ZnS, 20.1% FeS_2 , 5% $CuFeS_2$, 0.33% PbS, 0.45% $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ y 0.4% FeAsS), mostró que los diferentes minerales son susceptibles de ser oxidados como función del potencial; siendo esto último, algo muy prometedor para el procesamiento hidrometalúrgico de minerales, ya que muchas minas complejas (no explotadas) pudieran ser aprovechadas.

Referencias

- Crundwell, F. K. *Hydrometallurgy* **1988**, 21, 155.
- Dutrizac, J. E. *Hydrometallurgy* **1992**, 29, 1.
- Kobayashi, M.; Dutrizac, J. E.; Toguri J. M. *Can. Metall. Quart.* **1990**, 29, 201.
- Hiroyoshi, N.; Masatoshi, A.; Hajime, M.; Masami, T.; Tsuyoshi, H. *Hydrometallurgy* **2002**, 63, 257.
- Biegler, T.; Horne, M. D. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 1363.
- Lu, Z. Y.; Jeffrey, M. I.; Lawson, F. *Hidrometallurgy* **2000**, 56, 145.
- Lázaro, I.; Martínez-Medina, N.; Rodriguez, I.; Arce, E.; González, I. *Hydrometallurgy* **1995**, 38, 277.
- Cisneros-González, I.; Oropeza-Guzmán, M. T. ; González, I. *Hydrometallurgy* **1999**, 53, 133.
- Ahlberg, E.; Asbjornsson, J. *Hydrometallurgy* **1994**, 36, 19.
- Nava, J. L.; Oropeza, M. T.; González, I. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 1513.
- Cisneros-González, I.; Oropeza-Guzmán, M. T.; González, I. *Electrochim. Acta* **2000**, 17, 2729.

12. Cisneros-González, I.; Oropeza-Guzmán, M. T.; González, I. In *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V*; Woods, R.; Doyle, F. M., Eds.; The Electrochemistry Society; N.J., 2000; p 249.
13. Cisneros-González, I. *Estudio electroquímico de esfalerita y Galena*; Tesis de Doctorado; UAM-I, México, 2001.
14. Cruz, R.; Lázaro, I.; Rodríguez, J. M.; Monroy, M.; González, I. *Hydrometallurgy* **1997**, 46, 303.
15. Lázaro, I.; González, I.; Cruz, R.; Monroy, M. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 12, 4128.
16. Lázaro, I.; Cruz, R.; Rodríguez, J. M.; González, I.; Monroy, M. in *International Biohydrometallurgy Symposium IBS97 BIO-MINE 97*; AMF, Ed.; Sydney, 1997; p. M2.2.1.
17. Cruz, R.; Lázaro, I.; González, I.; Monroy, M. *Miner. Eng.*, **2005**, 18, 1024.
18. Lázaro, I.; Cruz, R.; González, I.; Monroy, M. *Int. J. Miner. Process.* **1997**, 50, 63.
19. Warren, G. W.; Sohn, H. J.; Wadsworth, M. E.; Wang, T. G. *Hydrometallurgy* **1985**, 14, 133.
20. Arce, E.; González, I. *Int. J. Miner. Process.* **2002**, 67, 17.
21. Luna-Sánchez, R. M.; Lapidus, G. T. *Hydrometallurgy* **2000**, 56, 171.
22. Luna-Sánchez, R. M.; González, I.; Lapidus, G. T. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, 32, 1157.
23. Nava, J. L.; Oropeza, M. T.; González, I. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, B387.