

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN DE  
MINERALES SULFUROSOS DE HIERRO EN DIFERENTES MEDIOS ÁCIDOS**

**FABIÁN ANDRÉS FLÓREZ ROZO  
JAIRO ALONSO GAUTA GRANADOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2014**

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN DE  
MINERALES SULFUROSOS DE HIERRO EN DIFERENTES MEDIOS ÁCIDOS**

**FABIÁN ANDRÉS FLÓREZ ROZO  
JAIRO ALONSO GAUTA GRANADOS**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero  
Metalúrgico**

**Director**

**Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes**

**Codirectores**

**PhD. José Antonio Henao Martínez**

**MSc. Sait Khurama Velásquez**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2014**

## AGRADECIMIENTOS

Dedicamos este proyecto de grado en primer lugar a Dios y a nuestros padres. A Dios, porque es el gestor de nuestras capacidades y talentos; a nuestros padres, porque son los precursores del cumplimiento de las metas planteadas durante nuestras vidas. También, a nuestro director de proyecto prof. Dr. Ángel Meléndez por sus conocimientos y comprensión durante el transcurso de esta investigación. A nuestros co-directores PhD. José Henao, MSc. Sait Velásquez y auxiliares por su colaboración incondicional. Además al grupo de investigación GIMBA, el Laboratorio de Electroquímica y el Centro de Materiales y Nanociencias por prestarnos las instalaciones y materiales utilizados en el proyecto, y a todas aquellas personas que estuvieron involucradas de una u otra manera en el crecimiento personal y profesional de nuestras vidas. 😊

***Fabián Andrés Flórez Rozo - Jairo Alonso Gauta Granados***

## CONTENIDO

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN .....   | 15 |
| 1. ANTECEDENTES .....  | 18 |
| 1.1. Mecanismos de disolución.....   | 18 |
| 1.1.1. Productos de oxidación formados sobre la superficie de los minerales sulfurosos de hierro ..... | 19 |
| 2. OBJETIVOS.....  | 24 |
| 2.1. Objetivo general.....   | 24 |
| 2.2. Objetivos específicos.....  | 24 |
| 3. METODOLOGÍA .....   | 25 |
| 3.1. Trituración y molienda .....  | 25 |
| 3.2. Caracterización de las muestras.....  | 26 |
| 3.3. Preparación de electrodos de trabajo .....  | 26 |
| 3.4. Equipos y materiales .....  | 27 |
| 3.5. Preparación de soluciones .....   | 27 |
| 3.6. Experimentos electroquímicos.....   | 28 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....  | 30 |
| 4.1. Reactividad superficial de pirrotita.....   | 33 |
| 4.2. Estudio de los productos de la oxidación de minerales sulfurosos de hierro .....                  | 35 |
| 5. CONCLUSIONES .....  | 46 |
| 6. RECOMENDACIONES.....  | 47 |
| BIBLIOGRAFÍA.....  | 48 |
| ANEXOS.....  | 53 |

## LISTA DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1.</b> Minerales identificados en las muestras molidas por difracción de rayos X. .... | 31 |
|---|----|

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Patrones de difracción de rayos X de polvos de los minerales: a) pirrotita-A, b) pirrotita-F, c) calcopirita-A, d) arsenopirita y e) pirita.....30
- Figura 2.** Voltamperograma cíclico de pirrotita disperso en un electrodo de pasta de carbono en contacto con una solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  a pH 6.5 cuando el barrido es iniciado en dirección positiva a una velocidad de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Respuesta electroquímica de un electrodo de (G) pasta de carbono sin mineral en contacto con una solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  a pH 6.5 observado en la ampliación de la figura.....33
- Figura 3.** Voltamperogramas cíclicos iniciando el barrido en dirección positiva ( $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ) para a) calcopirita, b) arsenopirita, c) pirrotita-F y d) pirita dispersos en electrodos de pasta de carbono en contacto con una solución con una concentración total de iones sulfato 0.5 M (pH 3.96); inicio de la disolución del metal (ampliación inferior); zona de reducción de los productos de la oxidación formados en el barrido directo de los minerales sulfurosos de hierro (ampliación superior).....36
- Figura 4.** Voltamperograma cíclico sin agitación (línea continua) y con agitación (línea punteada) para a) pirrotita-A, b) pirita, c) calcopirita-A y d) arsenopirita, en contacto con una solución de una concentración total de iones sulfato 0.5 M a pH 0.55 (línea negra), pH 1.33 (línea azul), pH 2.1 (línea roja), pH 2.97 (línea gris) y pH 3.96 (línea verde). La magnitud de las curvas voltamperométricas a pH 0.55 fue dividida por el factor que se muestra en la figura.....38
- Figura 5.** Voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido para las superficies modificadas de i) pirrotita-F y ii) calcopirita dispersos en electrodo de pasta de carbono en un electrolito recién preparado 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 0.55). La superficie del electrodo fue modificada durante 180 s imponiendo un pulso de potencial de 0.8 V para pirrotita y 0.9 V para calcopirita. La superficie modificada del electrodo fue enjuagada con 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y sumergida en el electrolito recién

preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Corriente de pico anódica y catódica en función de la velocidad de barrido a) 20, b) 25, c) 50, d) 75, e) 100, f) 150, g) 200, h) 300, i) 350, j) 450, k) 500 para de i') pirrotita-F y ii') calcopirita. ....40

**Figura 6.** Voltamperogramas obtenido i) sin y ii) con peróxido de hidrogeno a 20 mVs<sup>-1</sup> para los superficies modificadas de a) calcopirita y b) pirrotita-F dispersos en electrodo de pasta de carbono en un electrolito recién preparado 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.55). La superficie del electrodo fue modificada durante 180 s imponiendo un pulso de potencial de 0.8 V para pirrotita y 0.9 V para calcopirita. La superficie modificada del electrodo fue enjuagada con 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y sumergida en el agente oxidante, dejándolo reaccionar durante 30 s, posteriormente la superficie fue enjuagada con 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> antes de iniciar el barrido. ....43

**Figura 7.** Voltamperograma cíclico de sulfato férrico disperso en un electrodo de pasta de carbono en contacto con una solución 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.55), caracterizado en dirección negativa, i) con agitación y (ii) sin agitación. ....44

**Figura 8.** i) Estudio de velocidades de barrido a) 20, b) 25, c) 50, d) 75, e) 100 y f) 150 mVs<sup>-1</sup>, para sulfato férrico disperso en un electrodo de pasta de carbono en contacto con una solución 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.55) iniciando el barrido en dirección negativa. ii) Dependencia de la corriente de pico con la velocidad de barrido.....45

## LISTA DE ANEXOS

|  |    |
|--|----|
| <b>Anexo A.</b> Análisis elemental de distintos minerales determinado por FRX. ....  | 53 |
| <b>Anexo B.</b> Picos de reducción obtenidos en el barrido inverso a diferentes potenciales de inversión, señalados en la Figura, obtenidos en 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 0.55).....   | 54 |
| <b>Anexo C.</b> Diagrama de Pourbaix para la especie cinéticamente más estable, a) Fe(OH) <sub>3</sub> ,y termodinámica más estable,b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,a 25°C, mostrando las fronteras de predominio para una concentración 10 <sup>-3</sup> M (líneas continuas) y en condiciones estándar (líneas punteadas). .... | 55 |
| <b>Anexo D.</b> Voltamperograma obtenido iniciando el barrido de potencial en (i) dirección positiva y (ii) después de aplicar un potencial constante de 0.85 V durante 180 segundos en una nueva solución iniciando el barrido en dirección negativa en 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 0.55).....                         | 56 |
| <b>Anexo E.</b> Potenciales de pico anódico y catódico en función a la velocidad de barrido para calcopirita (i), pirrotita-F (ii) y sulfato férrico (iii) en una solución 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 0.55).....   | 57 |

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN DE MINERALES SULFUROSOS DE HIERRO EN DIFERENTES MEDIOS ÁCIDOS\*

**AUTORES:** Flórez Rozo, Fabián Andrés. Gauta Granados, Jairo Alonso\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Arsenopirita; calcopirita; pirita; pirrotita; electrodo de pasta de carbono; voltamperometría cíclica; cronoamperometría; sulfato férrico; polisulfuros.

### DESCRIPCIÓN:

La oxidación de arsenopirita, calcopirita, pirita y pirrotita fue estudiada por métodos electroquímicos usando electrodos de pasta de carbono (CPE) en diferentes medios ácidos. La investigación se centró en identificar los productos que se forman una vez que los minerales sulfurosos empiezan a disolverse anódicamente, liberando hierro de la superficie mineral, ya que aunque existe una gran cantidad de estudios en la literatura también existe discrepancia en cuáles son los productos de la oxidación que indirectamente son detectados en el barrido inverso por voltamperometría cíclica en el intervalo de 0.3 V a 0.55 V vs Ag/AgCl(3.0 M). Para ello se realizaron estudios de potenciales de inversión, encontrando que los productos de la oxidación dependen del pH, clasificándose en dos grupos, aquellas especies que se encuentran débilmente unidas a la superficie de los minerales a  $\text{pH} > 0.55$  M, y especies fuertemente adheridas a la superficie a  $\text{pH} 0.55$  M. Con el propósito de estudiar mejor los productos de la oxidación a  $\text{pH} 0.55$  M, se impusieron pulsos de potencial constante mayores o iguales a 0.8 V para incrementar la cantidad de los productos de la oxidación, y posteriormente estudiarlos por voltamperometría en dirección negativa. La naturaleza química de los productos de la oxidación de calcopirita es diferente a los otros minerales sulfurosos de hierro; después de caracterizar posibles productos de la oxidación usando electrodos de grafito impregnado con parafina y CPE, se propone que los productos de la oxidación de calcopirita corresponden a superficies deficientes en hierro y cobre o polisulfuros, mientras que en pirita, arsenopirita y pirrotita el producto de la oxidación registrado en el intervalo de 0.3 V a 0.55 V es el sulfato férrico.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.  
Director. Prof. Dr. Ángel M. Meléndez Reyes  
Codirectores. PhD. José Antonio Henao Martínez; MSc. Sait Khurama Velásquez

## ABSTRACT

**TITLE:** ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE OXIDATION PRODUCTS OF IRON SULFIDE MINERALS IN ACID MEDIA\*

**AUTHORS:** Flórez Rozo, Fabián Andrés. Gauta Granados, Jairo Alonso\*\*

**KEY WORDS:** Arsenopyrite; chalcopyrite; pyrite; pyrrhotite; Carbon paste electrode; cyclic voltammetry; chronoamperometry; ferric sulfate; polysulfides.

### DESCRIPTION:

The oxidation of arsenopyrite, chalcopyrite, pyrite and pyrrhotite was studied by electrochemical methods using carbon paste electrodes (CPE) in different acidic media. The research was focused on identifying the products formed after that the sulfides minerals begin to dissolve anodically, releasing iron from the mineral surface, although there is a lot of studies in the literature, also there is disagreement on what are the oxidation products which indirectly are detected in the reverse scan by cyclic voltammetry in the range of 0.3 V to 0.55 V vs Ag / AgCl (3.0 M). Thus, reversal potential studies were performed, finding that the formation of oxidation products depend on pH, being classified in two groups, those species which are weakly bounded to the surface of minerals at pH > 0.55, and species strongly bonded to the surface at pH 0.55. In order to study better the oxidation products at pH 0.55, pulses of constant potential greater than or equal to 0.8 V were imposed to increase the amount of oxidation products, and later study them by voltammetry in negative direction. Characterization of possible oxidation products was performed using paraffin impregnated graphite electrodes and CPE, thereby is conclude that chemical nature of the oxidation products of chalcopyrite is different of the other iron-bearing minerals. It is proposed that the oxidation products of chalcopyrite correspond to metal-deficient layer or polysulfides, while for pyrite, pyrrhotite and arsenopyrite the oxidation product detected in the range of 0.3 V to 0.55 V is ferric sulfate.

---

\* Degree project

\*\* Faculty Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science.  
Director. Prof. Dr. Ángel M. Meléndez Reyes  
Codirectores. PhD. José Antonio Henao Martínez; MSc. Sait Khurama Velásquez.

## **PUBLICACIONES**

Una parte de los resultados contenidos en este escrito fueron presentados en:

J.A. Gauta-Granados, F.A. Florez-Rozo, A.M. Meléndez, J.A. Henao, An electrochemical study of metal-deficient layers formed during pyrrhotite oxidation in different acids. En: 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Querétaro, México, 2013.

Este trabajo ha sido considerado para ser laureado por la Universidad Industrial de Santander.

## INTRODUCCIÓN

Los minerales sulfurosos son la principal fuente de metales base. Actualmente, los métodos más empleados en la obtención de éstos son: hidrometalúrgicos y electrometalúrgicos, debido a su versatilidad, eficiencia ecológica relacionada con la emisión de gases tóxicos y materia volátil, y relativo bajo costo en comparación con los procesos pirometalúrgicos empleados tradicionalmente. Los aspectos más cuestionados a nivel científico en la rama hidrometalúrgica, es la generación de drenaje ácido de mina (DMA) y residuos sólidos durante el beneficio de los minerales. Por lo tanto, es de gran importancia estudiar el comportamiento de la reactividad de estos compuestos sulfurosos en diferentes medios acuosos con el fin de aportar ideas en la búsqueda de soluciones a la problemática mencionada.

La disolución del grupo de estos minerales ocurre por métodos no-oxidativos y oxidativos; en el primer método, el estado de oxidación de las especies solubles tanto en la solución como en el estado sólido del mineral se mantienen constante, mientras que en el segundo, el estado de oxidación de las especies presentes varían. En la lixiviación de minerales sulfurosos enriquecidos en hierro, la reactividad disminuye a causa de la formación de una capa superficial que actúa como pasivante en el proceso. Es decir, a medida que el hierro o los diferentes metales constituidos en el mineral difunden al seno de la solución, sobre la superficie reaccionante se forman especies químicamente estables e inestables dependiendo del medio expuesto que implican que la disolución sea deficiente.

Esta investigación está dirigida al estudio del comportamiento de la reactividad de los minerales, pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) por técnicas electroquímicas tales como cronoamperometría y voltamperometría cíclica utilizando electrodos de pasta de carbono – mineral (CPE, por sus siglas en inglés) como electrodos de prueba en diferentes medios acuosos, estos electrodos fueron elegidos por su sensibilidad en la reproducibilidad de resultados [1-2]. La caracterización cualitativa se efectuó

mediante técnicas tales como espectrometría de fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X. El trabajo fue realizado con el apoyo del grupo de investigación GIMBA (grupo de investigación en minerales, Biohidrometalurgia y medio ambiente) en las instalaciones del centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias.

## 1. ANTECEDENTES

Los minerales de hierro son los más abundantes de los sulfuros metálicos que existen en la naturaleza, entre ellos se encuentran pirrotita, calcopirita, pirita y arsenopirita. El mineral de pirrotita comprende una variedad de sulfuros de hierro de composición  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  con  $0 < x < 0.2$ , los cuales forman diferentes estructuras con vacancias de hierro ordenadas [3]; a medida que el hierro está en mayor proporción en el mineral se forman las siguientes fases: troilita ( $\text{FeS}$ ), pirrotita hexagonal ( $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ ) y pirrotita monoclinica ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ); el mineral de calcopirita es la fuente más abundante de contenido de cobre, se comporta como refractario en el proceso de extracción vía hidrometalúrgica. La estructura cristalina del hierro y cobre es tetraedral con el azufre; la pirita comúnmente está ubicada en la mayoría de yacimientos geológicos, es tratada y usada de igual manera como la arsenopirita para la extracción de oro. Los procesos empleados en la extracción de metales preciosos contenidos en sus matrices son convencionales y no convencionales. La arsenopirita es el mineral que contiene mayor contenido de arsénico entre los sulfuros metálicos.

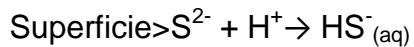
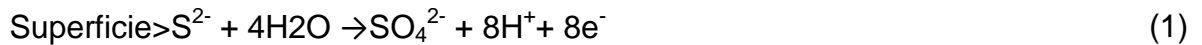
### 1.1. Mecanismos de disolución

La disolución o lixiviación del grupo de minerales sulfurosos puede ser favorecida por métodos oxidativos y no oxidativos; en los procesos de disolución oxidativa, las reacciones que ocurren son de oxidación y reducción, donde el sulfuro del mineral se oxida y el agente oxidante se reduce. Mientras que, el proceso no oxidativo no existe una variación en el estado de oxidación de las especies presentes, lo cual, implica que el fenómeno ocurra por medio de reacciones químicas.

### 1.1.1. Productos de oxidación formados sobre la superficie de los minerales sulfurados de hierro

- **Pirrotita**

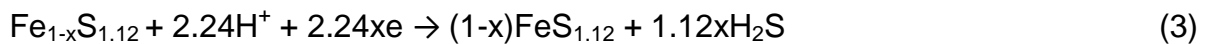
La característica más relevante de este mineral sulfurado cuando está expuesto a medios ácidos es la formación de una capa deficiente en hierro, al disolverse éste desde la matriz del mineral hacia el seno de la solución. Además, la estructura reaccionante se transforma proporcionalmente con el tiempo de lixiviación. Durante la disolución, dos procesos están presentes en la formación de esta capa. Primero, la disolución oxidativa controlada por difusión, se produce ácido y poca o nada liberación de H<sub>2</sub>S (1) desde la superficie del electrodo; posteriormente la disolución no oxidativa favorecida por reacción química, aumenta considerablemente la disolución de metal y liberación de H<sub>2</sub>S a la solución (2)(Thomas y col., 1998). [4]



Algunos autores han encontrado que los productos sólidos de la oxidación de pirrotita en medio ácidos son: hidróxidos de hierro, óxido-hidróxido férrico, óxido ferroso, azufre elemental, polisulfuros, y sulfuros de hierro [5, 6].

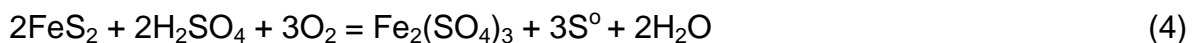
Roel cruz y col [7] estudiaron electroquímicamente la reactividad de pirrotita simulando condiciones ambientales en 0.1 M NaNO<sub>3</sub> a pH 6.5, con electrodos de pasta de carbono a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos de la investigación después de la alteración superficial indicaron que las especies oxidadas están constituidas por 3 capas: la más externa por precipitados de óxido-hidróxidos de hierro; la intermedia corresponde a azufre elemental; y la que está en contacto con el mineral sin reaccionar son sulfuros deficientes en metal.

Kuklinskii y col [8] investigaron las condiciones para la formación de la capa deficiente de metal sobre pirrotita hexagonal mediante electroquímica, SEM y XPS en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1 M HCl a temperaturas entre 20-30°C, encontrando que el mecanismo de crecimiento de la capa es controlado por difusión del hierro. El estudio voltamperométrico indicó que la velocidad de oxidación del mineral aumenta rápidamente a un potencial entre 0.5 y 1.1 V vs Ag/AgCl y la reducción de esta capa se obtiene en el intervalo entre -0.1 y 0.0 V vs Ag/AgCl. Se concluyó que a mayor tiempo de exposición al medio ácido, la cantidad de los productos de la capa deficiente de metal incrementa. Además, estos autores propusieron la siguiente reacción química de disolución del mineral con el propósito de obtener un resultado cuantitativo de las capas (3):



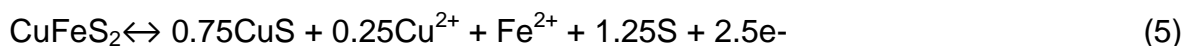
Smart y col [9] analizaron la influencia de los mecanismos de disolución (oxidativa y no-oxidativa) en pirrotita en 0.1 M HClO<sub>4</sub> a 40°C. Encontraron que las capas deficientes en hierro aumentan cuando la disolución es oxidativa, y el control de la reacción es por difusión.

F. Steger y E. Desjardins [10] estudiaron la oxidación de pirita y pirrotita en 58°C y 68% de humedad relativa por un periodo de cuatro semanas, encontrando que los productos de la oxidación superficiales corresponden a Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y goetita. Además, R. Carrillo-Pedroza y col. [11] encontraron termodinámicamente que al alterar la superficie de estos minerales con un agente oxidante (ozono) en medio ácido los productos de la oxidación estaban relacionados con la formación de sulfato férrico, según la ecuación:



- **Calcopirita**

La disolución de metales a partir de calcopirita es baja en soluciones acuosas, incluso en medios bastante ácidos [12]. Muchos investigadores han indicado la formación de una capa de cierto espesor que disminuye significativamente la liberación de cationes metálicos (5).



La mayoría de los investigadores han encontrado que los principales productos de oxidación de la capa son: polisulfuros, covelita, calcocita, azufre elemental y relaciones en proporción de azufre-hierro-cobre. D. Nava y col. [13-14] investigaron por técnicas electroquímicas los productos de la oxidación formados sobre la superficie de calcopirita en 1.7 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes pulsos potencioestáticos, encontrando que las especies formadas durante la disolución del mineral corresponden a una capa metaestable pasiva enriquecida en polisulfuros no estequiométrico y covelita, la cual controla el transporte de carga del interior al exterior del mineral.

Y. Mikhlin y col. [15] emplearon diferentes técnicas de caracterización en el estudio de calcopirita, tales como XPS, espectroscopia de Mossbauer y voltamperometría cíclica, en soluciones 1 M HCl, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.2 M Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y 1 M HCl + 0.4 M FeCl<sub>3</sub>. Ellos encontraron que tanto la oxidación como la reducción del mineral contribuyen a la formación de capas amorfas no estequiométricas. Además, encontraron que los productos de la oxidación fueron compuestos estables de hierro y cobre, y productos intermedios de azufre. De acuerdo a la literatura [16] los potenciales estándar teóricos de reducción para polisulfuros se encuentran aproximadamente en el intervalo (-0.740 hasta -0.684) V vs Ag/AgCl, 3.0 M, indicando que los polisulfuros pueden ser reducidos en diferentes potenciales.

- **Pirita**

Se ha establecido que el mecanismo de oxidación (ec. 6) de pirita es similar a minerales como pirrotita, calcopirita y pentlandita por su contenido de hierro en la estructura metálica. Los productos de la oxidación son hidróxidos de hierro, azufre elemental, polisulfuros y capas deficientes en metal.



(Buckely y Woods 1987) combinaron técnicas electroquímicas demostrando que la oxidación al exponer pirita al aire por unos minutos sus productos de reacción fue óxido-hidróxidos férrico. Además, polisulfuros como  $S_n^{2-}$  se formaron sobre una capa deficiente en hierro. También, Mycroft y col. [17] usando técnicas de XPS y espectroscopía Raman correlacionaron los anteriores resultados.

Recientemente, Antonijević y col. [18] investigaron la oxidación de pirita ( $FeS_2$ ) en distintas soluciones ácidas, con el propósito de conocer la influencia de los aniones sulfato, cloruro, fosfato y perclorato, encontrando que no hay diferencias significativas en el comportamiento de pirita en las soluciones investigadas considerando que la reactividad de pirrotita puede ser distinta a la de pirita [15].

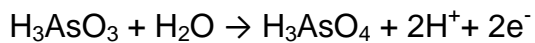
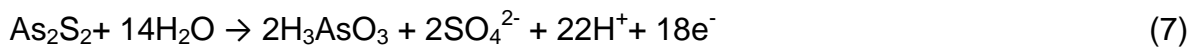
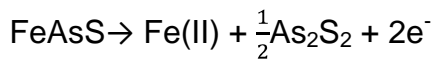
- **Arsenopirita**

De acuerdo a la literatura y a los reducidos estudios investigativos sobre la oxidación de arsenopirita existen varias etapas. Los productos iniciales de oxidación son realgar ( $As_2S_2$ ) y Fe(II) en medios ácidos. Posteriormente y una vez formado en la superficie del electrodo, el realgar es transformado a oropimente ( $As_2S_3$ ) a potenciales más positivos. Finalmente, el ion ferroso es convertido a ion férrico. Los óxido-hidróxido férrico son formados a partir de los iones férricos oxidados en la capa del segundo proceso.

Y. Mikhlin y col. [19] estudiaron arsenopirita en tres diferentes ácidos: clorhídrico (HCl), sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y nítrico ( $HNO_3$ ), empleando técnicas de caracterización XPS y voltamperometría cíclica. Determinaron que la pasivación es debido a

capas no estequiométricas deficiente en hierro y arsénico, y a la baja movilidad de sus átomos.

R. Cruz y col. [20] investigaron arsenopirita por técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría mediante el uso de electrodos de trabajo de pasta de carbono-mineral en soluciones ácidas. El proceso de oxidación se divide en dos etapas: la primera involucra la formación de ion ferroso Fe(II) y realgar  $As_2S_2$  (ec. 7); y la segunda, la formación de ion férrico Fe(III) y  $H_3AsO_4$  (ec. 8). Además, no detectaron azufre elemental como producto de la oxidación.



## HIPÓTESIS

Es posible identificar la naturaleza química de algunos de los productos de la oxidación en medios ácidos de los minerales sulfurosos de hierro arsenopirita, calcopirita, pirita y pirrotita caracterizándolos en reducción por voltamperometría cíclica.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo general**

Identificar los productos de la oxidación de distintos minerales sulfurosos de hierro en medios ácidos.

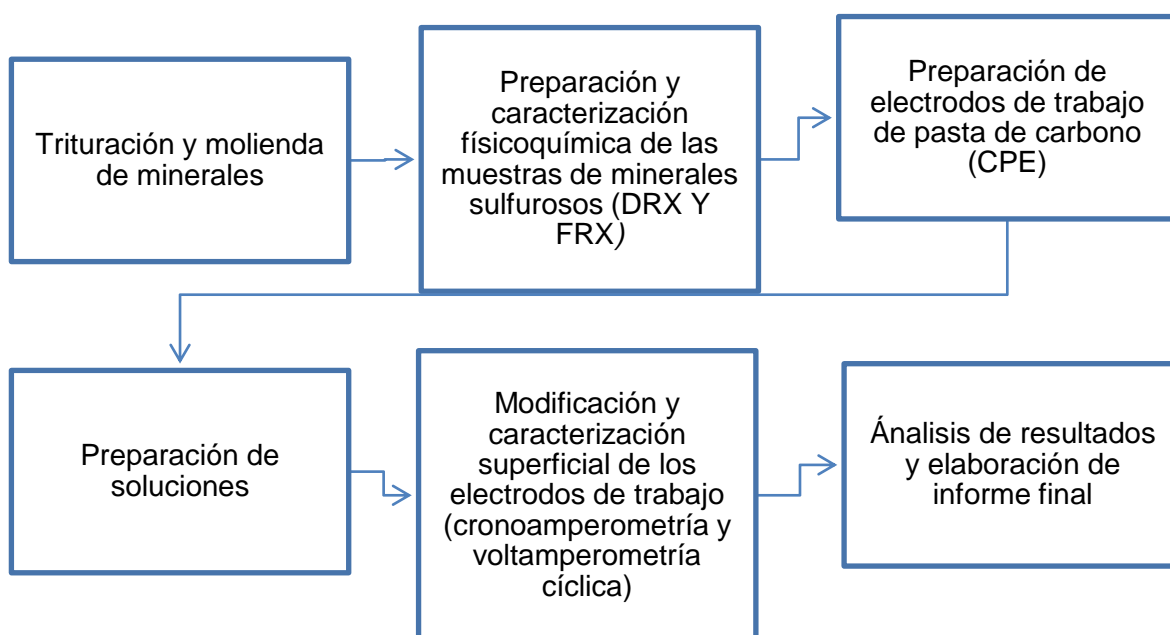
### **2.2. Objetivos específicos**

- Identificar y determinar cualitativamente los minerales presentes en muestras molidas de arsenopirita, calcopirita, pirita, y pirrotita.
- Encontrar las condiciones experimentales para formar electroquímicamente los productos de la oxidación de minerales de hierro.
- Caracterizar los productos de la oxidación por técnicas electroquímicas.

### 3. METODOLOGÍA

El procedimiento experimental se desarrolló con base en la figura 6, donde se muestran las etapas para el desarrollo del proyecto.

**Figura 1. Diagrama de flujo experimental para el desarrollo del proyecto**



Fuente: Autor

#### 3.1. Trituración y molienda

Las muestras de minerales sulfurosos obtenidas de México, fueron molidas por un mortero de ágata, y reducidas a tamaños de partículas aproximadas a 100  $\mu\text{m}$  clasificadas mediante un tamiz de la serie Tayler de la empresa Pinzuar Ltda. Para una muestra molida y clasificada de pirrotita fue necesario conservarla en

atmosfera inerte, en la presencia de argón (Ar), dentro de un desecador para evitar su oxidación.

### **3.2. Caracterización de las muestras**

La difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X se realizó en el laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander. Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a tamaño de 38  $\mu\text{m}$  (malla 400). El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. La caracterización se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8. El rango de medición fue de 2.5-70° en  $2\theta$ . La radiación usada fue Cu-K ( $\alpha_1$ ).

### **3.3. Preparación de electrodos de trabajo**

- a) CPE: Los electrodos fueron realizados mediante la mezcla manual (0.6 g mineral, 0.4g grafito y 0.467mL aceite de silicón) en un mortero de ágata durante 1 hora. El grafito usado fue en polvo (Alfa Aesar, 99.99955% de pureza). Inicialmente se agregó el mineral sulfuroso de hierro al grafito en el mortero de ágata, después de 10 minutos de mezclado, se agregó el aceite de silicón a la mezcla grafito-mineral. Una vez homogenizada la pasta de carbono durante 1 hora, ésta fue introducida en una jeringa de 1 mL de capacidad y área superficial de 0.0314  $\text{cm}^2$ . El contacto eléctrico con la pasta de carbono para realizar las pruebas electroquímicas fue alambre #12 de cobre. Antes de cada medida, la superficie del electrodo fue renovada, empujando un exceso de pasta de carbono fuera de la jeringa y alisada con una hoja de papel en una superficie plana y lisa.
- b) PIGE: El electrodo de grafito impregnado con parafina, fue preparado con impregnación de una barra de grafito de alta pureza (Alfa Aesar,

99.99955% de pureza), 5 mm de diámetro, en parafina fundida por 2 horas. Las muestras de los minerales sulfurosos de hierro fueron depositadas mecánicamente, presionando y frotando uniformemente el PIGE sobre una pequeña cantidad de la muestra pulveriza dispersa sobre un vidrio. Después de cada medida, la superficie del electrodo fue limpiada y pulida sobre una hoja de papel.

### **3.4. Equipos y materiales**

Para las pruebas electroquímicas, se usó un potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N utilizando para las mediciones el software NOVA 1.10. El volumen contenido en la celda durante las pruebas cronoamperométricas y voltamperométricas fueron 60 mL para las dos técnicas. Se burbujeó la solución con nitrógeno durante 25 min para eliminar la mayor cantidad de oxígeno contenido en el electrolito. Se empleó como contraelectrodo barras de grafito de alta pureza, y electrodo de referencia de Ag/AgCl, 3.0 M (0.210 V vs NHE).

### **3.5. Preparación de soluciones**

Se prepararon diferentes soluciones de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  y una solución de nitrato de sodio 0.1 M  $NaNO_3$ , utilizando vasos precipitados de Schott Duran de 50, 100 y 500 mL, pipetas de 2, 5, 10 y 25 mL, micropipeta de capacidad de 1000  $\mu$ L y vasos aforados de 100, 500 y 1000 mL. Primero se agregó 400mL de agua desionizada a un vaso precipitado, luego se midió la cantidad de ácido sulfúrico al 96% pureza (27,790 mL) para pH 0.55 en las pipetas y micropipeta, después se mezcló el ácido en el agua. Por último, la solución se cambió a un vaso y se aforó a 1000mL para obtener la concentración requerida. Para el caso del ácido sulfúrico a diferentes concentraciones se realizó una etapa adicional anterior al aforo. Estas concentraciones fueron: 0.5, 0.05,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  M, equivalentes a pH 0.55, 1.33, 2.1, 2.97 y 3.96 respectivamente. Para los diferentes

pH la fuerza total iónica se mantuvo constante a 0.5 M ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) agregando sulfato de sodio a una solución de ácido sulfúrico en un vaso de 100 mL en las siguientes cantidades: 3.844 g para el pH 0.55 y 4.228 gramos para los otros pH, para que la solución solo estuviera influenciada por el pH. Se usó agua desionizada de alta pureza ( $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ).

Para la solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  nitrato de sodio, inicialmente se pesó 4,271 g de nitrato de sodio de 99.5% de pureza equivalente a la concentración de 0.1 M, se agregó al agua desionizada, se mezcló, se ajustó el pH a 6.5 adicionando solución de hidróxido de sodio (NaOH) y finalmente, se aforó la solución a 1000mL para obtener la concentración requerida.

Para la modificación superficial de los productos de la oxidación de los minerales sulfurosos de hierro se usó una solución de peróxido de hidrogeno al 4% como agente oxidante.

### **3.6. Experimentos electroquímicos**

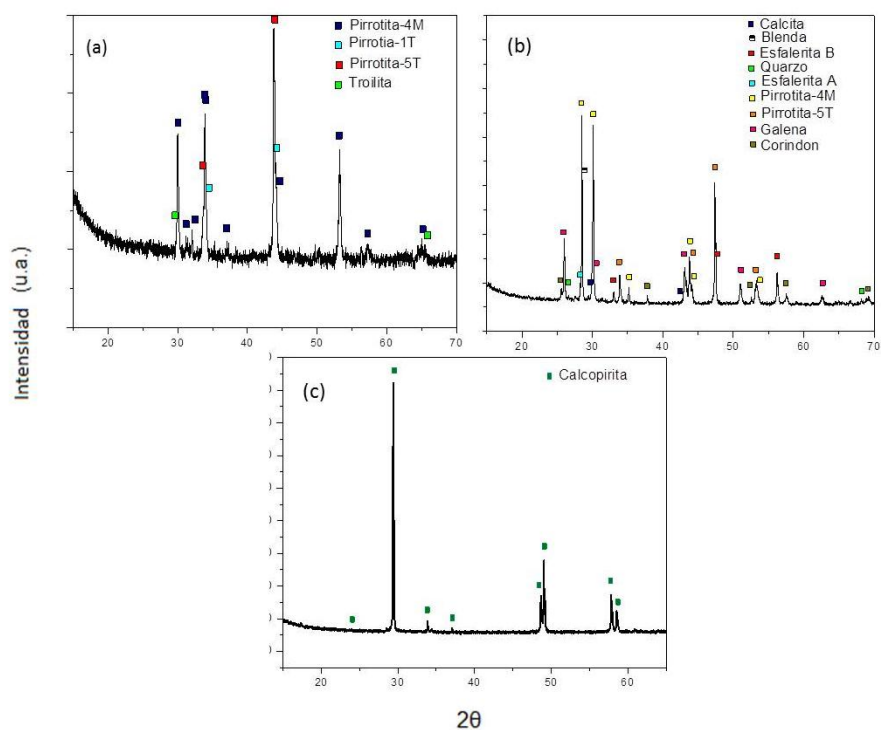
Los resultados fueron realizados a temperatura ambiente en una celda electroquímica de tres electrodos: un contraelectrodo de grafito de alta pureza (Alfa Aesar, 99.99955% de pureza), electrodo de trabajo (pasta de carbono-mineral) y electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3.0 M), ( $E=0.210\text{V}/\text{NHE}$ ). Todas las mediciones de voltamperometría y cronoamperometría se realizaron a partir del potencial de circuito abierto (OCP, siglas en inglés). Las mediciones empezaron después de un tiempo de reposo en la solución de 30 segundos. La velocidad de barrido impuesta durante la investigación fue  $20 \text{ mVs}^{-1}$  en dirección negativa y positiva. Además, se realizó un estudio de velocidades de barrido en los diferentes minerales y sulfato férrico desde  $20 \text{ mVs}^{-1}$  hasta  $500 \text{ mVs}^{-1}$ . En la modificación superficial de los minerales sulfurosos, se impuso un potencial constante de 0.8 V para pirita, pirrotita y arsenopirita y 0.9 V para calcopirita durante un tiempo de 180 segundos que fue obtenido de los análisis voltamperométricos de potenciales de

inversión. Además, se realizó un estudio electroquímico usando peróxido de hidrógeno (4%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como agente oxidante. Los electrodos de pasta de carbono fueron sumergidos durante 30 segundos en la solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con el fin de alterar sus productos de la oxidación.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

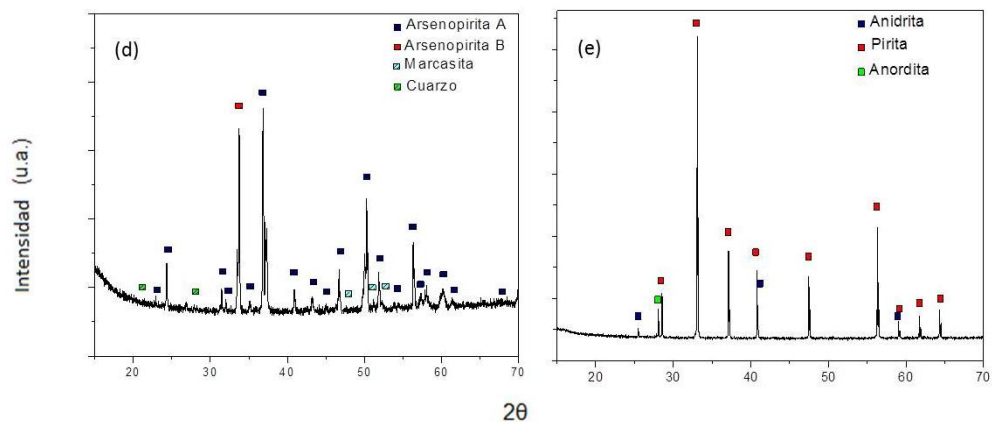
Con el fin de identificar los especímenes minerales estudiados, estos fueron caracterizados por difracción de rayos X. Las muestras corresponden a minerales sulfurosos que contienen hierro, en la mayoría de los casos de alta pureza, y de acuerdo a los patrones de difracción (Figura 1), los análisis de fluorescencia de rayos X (Anexo A) y los archivos PDF (Tabla 1), estas fueron identificadas como pirrotita, arsenopirita, pirita y calcopirita. En el caso de los especímenes pirrotita-A y calcopirita-A, estas corresponden a muestras que después de trituradas y molidas fueron conservadas en una atmósfera de aire seco durante 10 años.

**Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los minerales: a) pirrotita-A, b) pirrotita-F, c) calcopirita-A, d) arsenopirita y e) pirita.**



Fuente: autor

**Figura 1. (Continuación)**



Fuente: autor

**Tabla 1. Minerales identificados en las muestras molidas por difracción de rayos X.**

| Mineral predominante | Etiqueta    | Fórmula    | Número del archivo PDF | Otros minerales presentes | Número del archivo PDF |
|----------------------|-------------|------------|------------------------|---------------------------|------------------------|
| Pirrotita 4M         | Pirrotita-A | $Fe_7 S_8$ | 000-24-0079            | Troilita                  | 000-89-4076            |
|                      |             |            |                        | Pirrotita 5T              | 000-29-0724            |
|                      |             |            |                        | Pirrotita 1T              | 000-75-0600            |
| Pirrotita 4M         | Pirrotita-F | $Fe_7 S_8$ | 000-29-0723            | Calcita                   | 000-83-0578            |
|                      |             |            |                        | Blenda                    | 000-65-0309            |
|                      |             |            |                        | Esfalerita A              | 000-89-3061            |

**Tabla 1. (Continuación)**

| Mineral predominante | Etiqueta      | Fórmula                        | Número del archivo PDF | Otros minerales presentes | Número del archivo PDF |
|----------------------|---------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|
| Pirrotita 4M         | Pirrotita-F   | Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> | 000-29-0723            | Esfalerita B              | 000-03-0524            |
|                      |               |                                |                        | Cuarzo                    | 000-78-1252            |
|                      |               |                                |                        | Galena                    | 000-78-1057            |
|                      |               |                                |                        | Pirrotita 5T              | 000-29-0724            |
|                      |               |                                |                        | Corindón                  | 000-89-7716            |
| Calcopirita          | Calcopirita-A | Cu Fe S <sub>2</sub>           | 000-37-0471            |                           |                        |
| Arsenopirita A       | Arsenopirita  | Fe As S                        | 000-14-0218            | Marcasita                 | 000-02-1342            |
|                      |               |                                |                        | Arsenopirita B            | 000-89-2853            |
|                      |               |                                |                        | Cuarzo                    | 000-83-2467            |
| Pirita               | Pirita        | Fe S <sub>2</sub>              | 000-26-0801            | Anidrita                  | 000-72-0503            |
|                      |               |                                |                        | Anordita                  | 000-41-1481            |

Fuente: autor

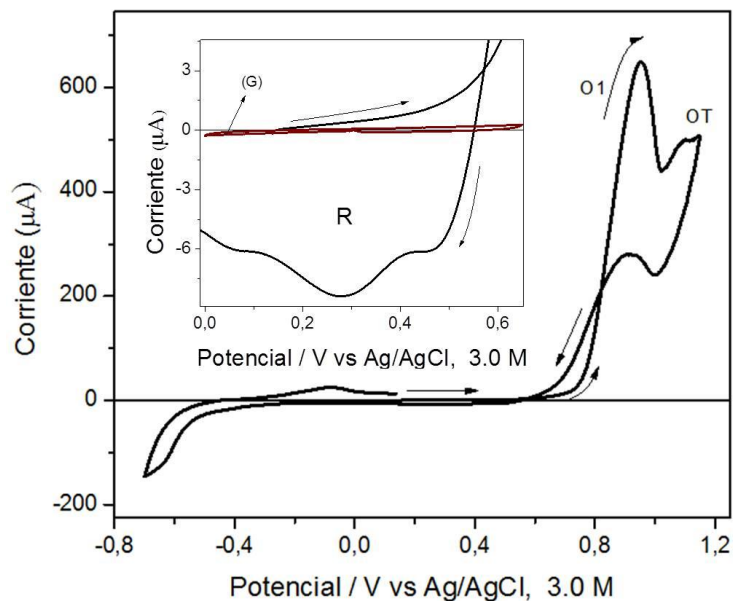
En el caso de las muestras de pirrotita (Tabla 1) se observa que hay más de una forma cristalina de este mineral, según lo que se informa en la literatura [21] es común encontrar especímenes con más de un tipo de pirrotita, por lo que es difícil obtener un mineral de un solo tipo de pirrotita que sea de alta pureza. Sin embargo, la pirrotita que cristaliza en la forma 4M [21] se encuentra en todas las muestras estudiadas y además la forma monoclinica es predominante.

#### 4.1. Reactividad superficial de pirrotita

De acuerdo a Cruz y col. [7, 22], el uso de una solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  a pH 6.5 ofrece un excelente medio para caracterizar la reactividad de minerales sulfuros de hierro, debido a que este electrolito no interfiere con las reacciones electroquímicas de los sulfuros. Por ello se eligió este medio para caracterizar la reactividad de una muestra de pirrotita cuya superficie ha estado expuesta al medio ambiente por 10 años.

La Figura 2 presenta la respuesta voltamperométrica de la pirrotita-A cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva, a partir del potencial de circuito abierto (OCP), a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . En el barrido directo se observan dos procesos de oxidación O1 y OT y al invertir el barrido se observa un pico de oxidación en la región en donde se presenta el proceso O1.

**Figura 2. Voltamperograma cíclico de pirrotita disperso en un electrodo de pasta de carbono en contacto con una solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  a pH 6.5 cuando el barrido es iniciado en dirección positiva a una velocidad de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Respuesta electroquímica de un electrodo de (G) pasta de carbono sin mineral en contacto con una solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  a pH 6.5 observado en la ampliación de la figura.**



Fuente: autor

La corriente de oxidación comienza a incrementarse en el potencial de 0.75 V, de acuerdo a la literatura [7] este aumento de corriente corresponde a la disolución de hierro (ec. 9), el cual difunde desde la matriz del mineral a la interfase electrodo/electrolito y posteriormente al seno de la solución, disminuyendo así la cantidad de hierro en la superficie del mineral.



La corriente de oxidación alcanza un máximo en 0.95 V y posteriormente disminuye por la pasivación de la superficie debido a la formación de azufre elemental (ec. 10)



Después del pico de oxidación O1 se registra el pico OT, el cual corresponde a un proceso transpasivo. En el barrido inverso y a corrientes negativas se registran los picos de reducción en la zona denominada R, los cuales corresponden a la reducción de las especies oxidadas en el barrido directo, lo cual es comprobado porque estos picos no se registran cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa (no se muestra la figura). De acuerdo a Cruz y col. [7] los procesos de reducción a potenciales mayores que 0.6 V están asociados a la ec. (11).

A pesar que la muestra de pirrotita-A antes caracterizada fue molida y preservada durante 10 años, el comportamiento electroquímico es muy similar al reportado por Cruz y col. [7] usando un CPE-pirrotita en contacto con 0.1 M NaNO<sub>3</sub> a pH 6.5. Esto indica que aunque la superficie de la pirrotita aquí caracterizada contiene productos de oxidación resultado de su exposición al medio ambiente por un tiempo largo, estos pueden ser similares a los formados durante la exposición superficial después de 1 día, que de acuerdo a Smart [23] son óxido-hidróxidos de hierro, los cuales electroquímicamente en estos medios son poco reactivos. Así

mismo, la reactividad para las otras muestras envejecidas es similar, aunque se presentaron algunas variaciones en la magnitud de la corriente que no son significativas.

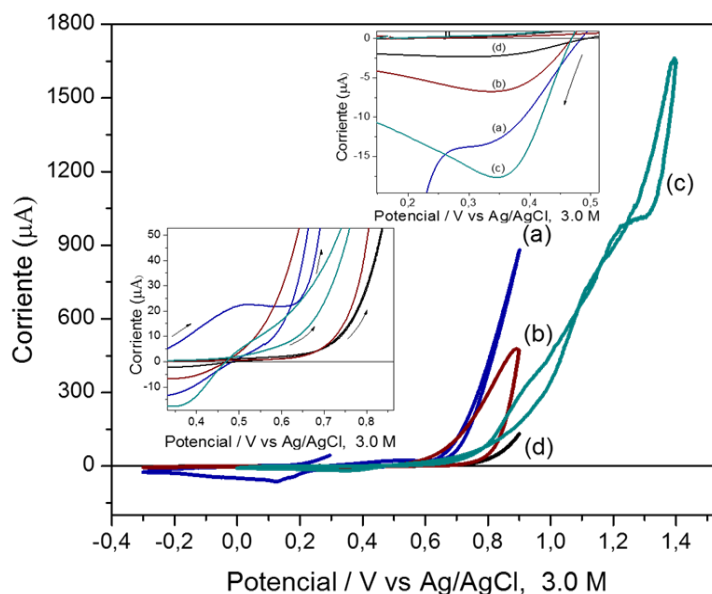
Usando diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica se ha encontrado que los productos de las primeras etapas de la oxidación de minerales sulfurosos de hierro son polisulfuros, azufre elemental, además de óxido-hidróxidos de hierro [9,14,15,17]. Una manera de estudiar la naturaleza química de los productos de la oxidación es reduciéndolos usando por ejemplo la voltamperometría cíclica. A pesar que hay una gran cantidad de estudios sobre la oxidación de minerales sulfurosos de hierro [24], se puede encontrar que para diferentes condiciones experimentales (concentración, pH, intervalos de potencial, entre otras) varios autores atribuyen las señales de reducción del barrido inverso al mismo producto de la oxidación, o en otros casos hay desacuerdos en la identificación de los productos de oxidación a un mismo pH.

#### **4.2. Estudio de los productos de la oxidación de minerales sulfurosos de hierro**

Con el objetivo de identificar de manera indirecta los productos de oxidación, a través de su reducción, se estudiaron cuatro minerales sulfurosos de hierro a diferentes condiciones de pH manteniendo una concentración constante de los iones sulfato en 0.5 M. La Figura 3, muestra el comportamiento voltamperométrico de los minerales sulfurosos de hierro a pH 3.96 iniciando el barrido en dirección positiva e invirtiendo el potencial en 0.9 V, excepto para la pirrotita-F, el cual fue 1.4 V. El potencial donde inicia la disolución anódica en los minerales de calcopirita, pirrotita-F, arsenopirita, y piritase encuentra en el intervalo entre 0.65 V y 0.77 V. De esta manera, la energía necesaria para la disolución de los minerales de hierro se incrementa en el siguiente orden

calcopirita < pirrotita-F < arsenopirita < pirita. Aunque el potencial de inversión que se presenta para la pirrotita-F es mayor que para los otros minerales de hierro; en el barrido inverso y a corrientes negativas se registra para todos los minerales un pico de reducción a 0.35 V. En el Anexo B se muestra que para un mismo pH, independientemente del potencial de inversión positivo, el pico de reducción antes descrito se registra en el mismo intervalo de potencial.

**Figura 3. Voltamperogramas cíclicos iniciando el barrido en dirección positiva ( $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ) para a) calcopirita, b) arsenopirita, c) pirrotita-F y d) pirita dispersos en electrodos de pasta de carbono en contacto con una solución con una concentración total de iones sulfato 0.5 M (pH 3.96); inicio de la disolución del metal (ampliación inferior); zona de reducción de los productos de la oxidación formados en el barrido directo de los minerales sulfurosos de hierro (ampliación superior).**



Fuente: autor

Los resultados hasta aquí obtenidos sugieren que la naturaleza química de estos productos puede ser semejante dada la presencia de hierro en estos minerales; sin embargo, también podría ocurrir que los productos de la oxidación de los minerales sean diferentes. De acuerdo a la literatura los productos de la oxidación superficial de los minerales de hierro aquí estudiados en medio ácido son óxido-

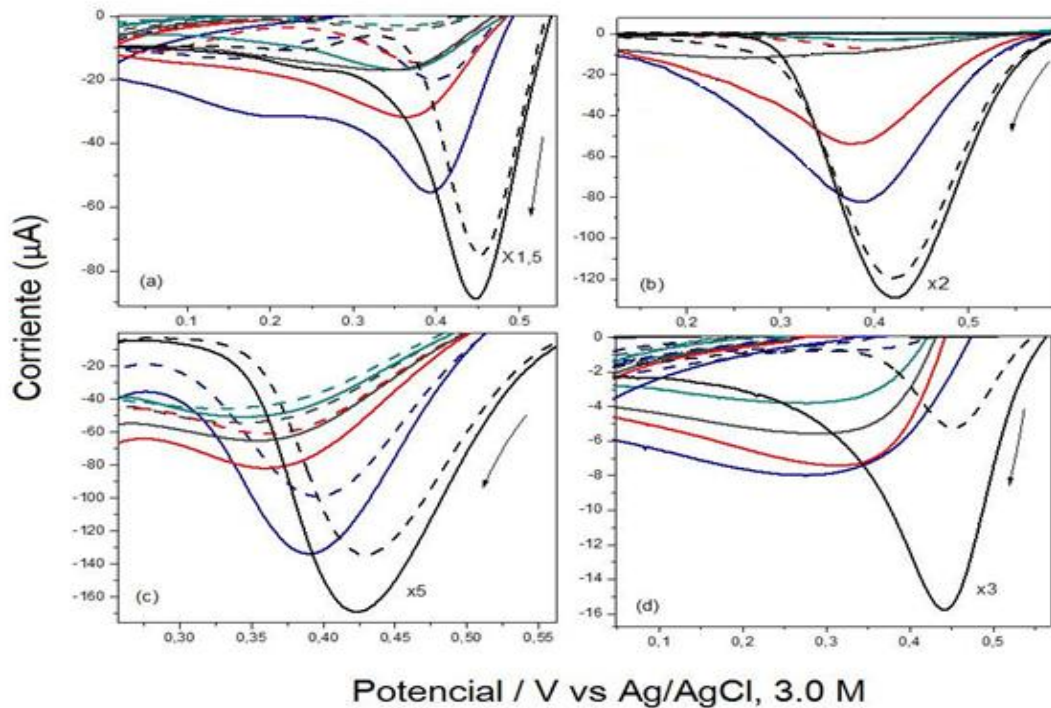
hidróxidos de hierro, azufre elemental, polisulfuros o sulfuros deficientes en metal (hierro y/o cobre), mientras que los productos solubles pueden ser distintas especies de azufre (tiosulfato, sulfato, entre otros) y iones metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), aunque voltamperométricamente el pico de reducción mencionado en el párrafo anterior se ha atribuido a distintos óxido-hidróxidos de hierro (hidróxido férrico, goetita, hematita) [7,23,25] y polisulfuros [4,7,14,17,23,25,26,27,28], ya que generalmente los minerales se han estudiado individualmente y existe desacuerdo en identificar el producto de oxidación que se forma en el barrido directo, un estudio comparativo de los diferentes minerales de hierro a diferente pH podría esclarecer la naturaleza del producto formado. Así, se estudiaron estos minerales sulfurosos a diferente pH manteniendo constante la concentración total de iones sulfato en 0.5 M (fuerza iónica constante), buscando que el comportamiento electroquímico de éstos sólo dependa de la acidez de la solución.

La Figura 4 muestra la zona de reducción de los productos de la oxidación del barrido directo para a) pirrotita-A, b) pirita, c) calcopirita-A y d) arsenopirita a pH 0.55, 1.33, 2.10, 2.97 y 3.96. Independientemente del mineral estudiado, el potencial del máximo del pico de reducción del barrido inverso se desplaza hacia potenciales más positivos a medida que el pH es más ácido. Lo anterior sugiere que los productos de la oxidación pueden ser diferentes dependiendo del pH; además, se observa que la cantidad de los productos de la oxidación aumenta a medida que la acidez es mayor.

Con el fin de saber más sobre la naturaleza química de los productos reducidos en el barrido inverso, se agitó la solución. En la Figura 4 se muestran las respuestas voltamperométricas en la zona de reducción para los minerales calcopirita-A, pirrotita-A, pirita y arsenopirita; para los últimos tres minerales los picos disminuyen significativamente con la agitación si el pH > 0.55, excepto a pH 1.33 para la pirrotita-A en la cual la corriente disminuye 2/3, mientras que para la calcopirita-A la magnitud de la corriente es similar independientemente de la

agitación de la solución, esto sugiere que la naturaleza química del producto de la oxidación de calcopirita es distinto de los otros minerales.

**Figura 4.** Voltamperograma cíclico sin agitación (línea continua) y con agitación (línea punteada) para a) pirrotita-A, b) pirita, c) calcopirita-A y d) arsenopirita, en contacto con una solución de una concentración total de iones sulfato 0.5 M a pH 0.55 (línea negra), pH 1.33 (línea azul), pH 2.1 (línea roja), pH 2.97 (línea gris) y pH 3.96 (línea verde). La magnitud de las curvas voltamperométricas a pH 0.55 fue dividida por el factor que se muestra en la figura.



Fuente: autor

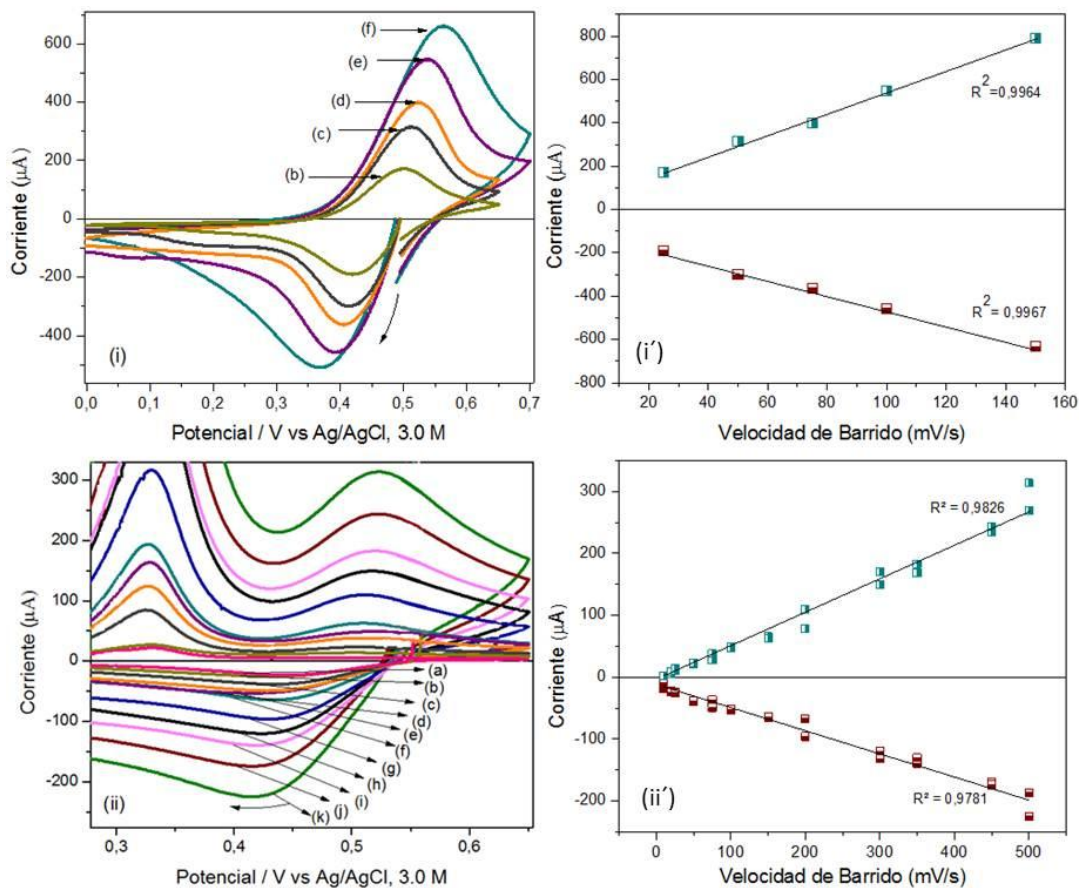
Hamilton y Woods [29] identificaron por voltamperometría que los productos de la oxidación formados en pirrotita y pirita a pH 4.6 es  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , mientras que B. Almeida, F. Giannetti. [27] atribuyen esta señal voltamperométrica a un polisulfuro. De acuerdo a los resultados de la Figura 4, los productos de la oxidación son removidos de la interfase al agitar por eso en el barrido inverso la señal desaparece. Esto indica que el producto de la oxidación se encuentra débilmente unido a la superficie mineral y por tanto estos resultados sugieren que

el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  podría ser la especie química que se reduce en el barrido inverso, ya que este precipitado es débilmente adsorbido en la superficie del mineral por lo que la agitación podría removerlo fácilmente de la interfase. Sin embargo, la posición de los picos de reducción no tiene una dependencia que siga la ecuación de Nernst, ya que los desplazamientos de potencial por cada unidad de pH deberían ser mayores (Anexo C). Otra posibilidad es que el  $\text{Fe}^{2+}$  que se libera de la superficie del mineral es oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  en el barrido directo, y debido a la gran cantidad de iones sulfato, el  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  puede precipitar sobre la superficie del mineral, esto debido a que es insoluble en ácido sulfúrico [30]. Por consiguiente, se necesitan más estudios para comprobar la identidad del producto de oxidación, ya que ambos compuestos se forman durante la oxidación de distintos minerales sulfurosos de hierro [11].

Por otro lado, a pH 0.55 la corriente del pico de reducción permanece casi inalterada con y sin agitación, con excepción de la arsenopirita que su magnitud es un tercio de la que se presenta sin agitación, indicando que los productos de la oxidación de los minerales de hierro a pH 0.55 son de naturaleza diferente a los que se forman en condiciones menos ácidas, o que la solubilidad de la especie que se forma es menor a un pH muy ácido. Los estudios electroquímicos hasta aquí presentados por voltamperometría cíclica tienen una limitación debido a la competición entre la velocidad de formación de los productos y la velocidad de polarización del electrodo. Por lo tanto, se realizó la aplicación de pulsos constantes de potencial a los minerales dispersos en el electrodo con el fin de formar una mayor cantidad de productos de la oxidación sobre la superficie del electrodo (Anexo D). Después de aplicar cada pulso de potencial, el electrodo modificado fue introducido en una nueva solución 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con el propósito de caracterizar los productos superficiales por voltamperometría cíclica. De este modo, la Figura 5 muestra la respuesta voltamperométrica de la pirrotita-F y calcopirita a diferentes velocidades de barrido cuando éste se inicia en la dirección negativa. En ambos minerales la corriente aumenta conforme aumenta la

velocidad de barrido y al pico de reducción en cada mineral le corresponde un pico de oxidación en el barrido inverso. Además, en el caso de la calcopirita se registra un segundo pico de reducción que no se muestra en la figura y al que también le corresponde un pico de oxidación a potenciales cercanos a 0.33 V.

**Figura 5. Voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido para las superficies modificadas de i) pirrotita-F y ii) calcopirita dispersos en electrodo de pasta de carbono en un electrolito recién preparado 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.55). La superficie del electrodo fue modificada durante 180 s imponiendo un pulso de potencial de 0.8 V para pirrotita y 0.9 V para calcopirita. La superficie modificada del electrodo fue enjuagada con 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y sumergida en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Corriente de pico anódica y catódica en función de la velocidad de barrido a) 20, b) 25, c) 50, d) 75, e) 100, f) 150, g) 200, h) 300, i) 350, j) 450, k) 500 para de i') pirrotita-F y ii') calcopirita.**



Fuente: autor

La separación entre los picos catódico y anódico en la pirrotita-F aumenta a medida que la velocidad se incrementa, mientras que para calcopirita la separación entre los picos no cambia significativamente con la velocidad de barrido (Figura 5 y Anexo E). La dependencia de la corriente de pico con la velocidad de barrido es útil para saber más acerca de la naturaleza de los procesos involucrados durante la reducción u oxidación de una especie química [31]. En la Figura 5i',ii' se muestra la corriente de pico en función a la velocidad de barrido para los dos minerales, en la cual se observa que existe una dependencia lineal con la velocidad de barrido; es importante señalar que no hay linealidad de las corrientes de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

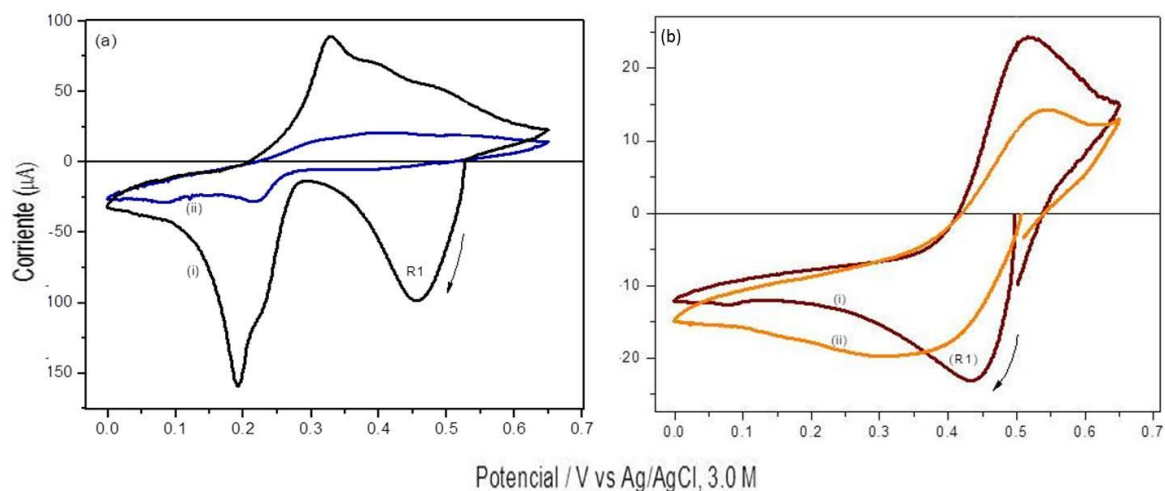
Según Nava y col. [14] el proceso que controla la disolución de la calcopirita es reversible y monoelectrónico, debido a que la separación entre picos anódico y catódico a una velocidad de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  es  $0.060 \text{ V}$ . Además Mycroft y col. [17] encontró en pirita el mismo comportamiento de reversibilidad a una velocidad de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Sin embargo, en el Anexo E se muestra que la separación entre picos varía en el intervalo entre  $0.047 \text{ V}$  y  $0.105 \text{ V}$ , por lo que es cuestionable que el proceso sea monoelectrónico. Es importante indicar, que para la pirrotita-F a velocidades superiores a  $150 \text{ mVs}^{-1}$  los picos de reducción muestran un proceso adicional a potenciales más negativos que R1 y se traslapa con el pico de reducción estudiado, lo que sugiere que a altas velocidades de barrido los procesos son más complejos. Los resultados obtenidos para la pirrotita-F son similares a los obtenidos en pirita y arsenopirita, mientras que difieren de los de calcopirita, lo que implica que la naturaleza de los productos de la oxidación de estos minerales es diferente

Con el fin de identificar los productos de la oxidación de la pirrotita-F y calcopirita, se realizó un estudio voltamperométrico en dirección negativa para distintos sólidos que podrían corresponder a estos: hematita, goetita, covelita, calcocita, jarosita y azufre elemental. Sin embargo, la reducción de todos estos minerales se encuentra a potenciales más negativos que el potencial del máximo del pico R1

o la magnitud de la corriente es muy pequeño comparativamente con la respuesta de los minerales de hierro estudiados. Para probar si los polisulfuros pueden corresponder a los productos de la oxidación buscados, se impusieron pulsos anódicos como se describió antes para producir una capa de este producto sobre el electrodo y posteriormente esta superficie se sumergió en  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 4 %, para finalmente caracterizar las superficies de pirrotita-F y calcopirita por voltamperometría cíclica.

La Figura 6 muestra que la respuesta voltamperométrica para calcopirita disminuye drásticamente, lo que sugiere que el producto de la oxidación puede atribuirse a algún polisulfuro, debido a que se sabe que al reaccionar con peróxido de hidrógeno el polisulfuro es degradado a azufre elemental [30], lo que explica la disminución del pico de oxidación. En el caso de la pirrotita, la respuesta disminuye ligeramente y la zona de reducción muestra un proceso adicional; sin embargo, el comportamiento electroquímico es similar mostrando que el ataque con peróxido no altera significativamente el producto formado en el pulso potencioestático de oxidación.

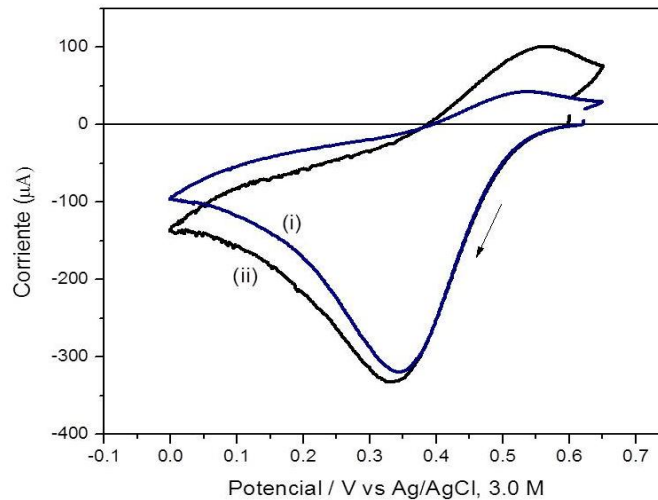
**Figura 6. Voltamperogramas obtenido i) sin y ii) con peróxido de hidrogeno a  $20 \text{ mVs}^{-1}$  para los superficies modificadas de a) calcopirita y b) pirrotita-F dispersos en electrodo de pasta de carbono en un electrolito recién preparado  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (pH 0.55). La superficie del electrodo fue modificada durante 180 s imponiendo un pulso de potencial de  $0.8 \text{ V}$  para pirrotita y  $0.9 \text{ V}$  para calcopirita. La superficie modificada del electrodo fue enjuagada con  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y sumergida en el agente oxidante, dejándolo reaccionar durante 30 s, posteriormente la superficie fue enjuagada con  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  antes de iniciar el barrido.**



Fuente: autor

Un posible producto de la oxidación de pirita, arsenopirita y pirrotita es el sulfato férrico, el cual ha sido poco informado en la literatura [32], aunque por tener un medio de ácido sulfúrico es posible su formación a los potenciales de oxidación estudiados. Por lo tanto, se caracterizó este sólido por voltamperometría en la dirección de la reducción, en la Figura 7 se muestra que el comportamiento electroquímico con y sin agitación es similar al que se obtiene para los productos de la oxidación de los minerales de hierro.

**Figura 7. Voltamperograma cíclico de sulfato férrico disperso en un electrodo de pasta de carbono en contacto con una solución 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.55), caracterizado en dirección negativa, i) con agitación y (ii) sin agitación.**

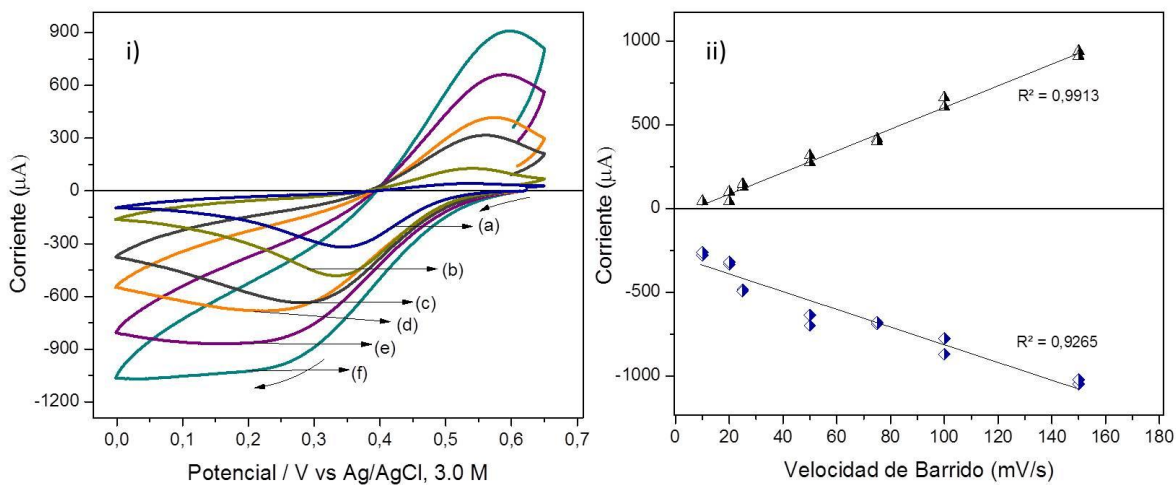


Fuente: autor

Con el propósito de confirmar que el producto de la oxidación buscado es el sulfato férrico, se realizó un estudio de velocidades de barrido (Figura 8), encontrando que el proceso redox es similar que el encontrado para el producto de la oxidación de pirita, arsenopirita y pirrotita, tanto en la dependencia de los potenciales de pico con la velocidad de barrido (Anexo E) como con la separación de picos anódico y catódico. Por lo tanto, la gran concentración de ácido sulfúrico en la interfase y la generación de Fe<sup>3+</sup> durante la oxidación de los minerales de hierro ocasiona la precipitación de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en la superficie de los minerales, lo que lleva a que este sólido pueda reducirse a Fe(II) y reoxidarse a Fe(III) de acuerdo a la ec. (12)



Figura 8. i) Estudio de velocidades de barrido a) 20, b) 25, c) 50, d) 75, e) 100 y f) 150 mVs<sup>-1</sup>, para sulfato férrico disperso en un electrodo de pasta de carbono en contacto con una solución 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.55) iniciando el barrido en dirección negativa. ii) Dependencia de la corriente de pico con la velocidad de barrido.



Fuente: autor

## 5. CONCLUSIONES

El comportamiento electroquímico de los minerales sulfurosos de hierro arsenopirita, calcopirita, pirita y pirrotita, fueron estudiados con el fin de identificar la naturaleza química de algunos productos de la oxidación en medios ácidos que pueden ser detectados indirectamente a través de su reducción en el intervalo de potencial de 0.3 a 0.5 V vs Ag/AgCl(3.0 M). De esta manera, se comprobó que los productos de la oxidación identificados voltamperométricamente por otros autores en ácido sulfúrico a pH ~ 0 han sido erróneos al basarse sólo en estudios termodinámicos, o por los resultados de otras técnicas de caracterización sin haber validado esto electroquímicamente con los posibles productos que han sido propuestos.

El sulfato de hierro(III),  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , se forma durante la oxidación de pirita, arsenopirita y pirrotita, mientras que en el caso de la calcopirita aunque se detecta un pico en el intervalo de potencial de 0.3 a 0.5 V vs Ag/AgCl(3.0 M), el producto de la oxidación puede corresponder a un polisulfuro, como ha sido propuesto por algunos autores, descartando la formación de algún sulfuro de cobre como ha sido informado en algunas ocasiones en la literatura.

## 6. RECOMENDACIONES

- Con el fin de profundizar más en el estudio de los productos superficiales de la oxidación de minerales sulfurosos de hierro en medios ácidos, se recomienda utilizar electrodos masivos para evitar la presencia de carbono y así poder usar XPS o espectroscopía Raman.
- Con el propósito de obtener mayor información acerca de los productos de la oxidación de los minerales sulfurosos de hierro en otros medios ácidos, es de interés estudiar la influencia de diferentes aniones tales como nitrato, perclorato y cloruro.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Nava e I. González. Los electrodos de pasta de carbono en el estudio electroquímico de minerales metálicos. En: Soc. Quím. Méx. Septiembre-Octubre, 2005. vol. 28, no. 5, p. 2-18.
- [2] G. Wolfgang, K. Jürgen, K. Ljubov, V. Juri y B. Khjena. Fundamentals and Limitations for the Application of the Carbon Paste Electroactive Electrode in the Electroanalysis of Solids. En: Electroanalysis. Abril, 1993. vol. 5, no. 3, p. 243-250.
- [3] H. Wang. A review on process related characteristics of pyrrhotite. En: Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. Julio-diciembre 2005. vol 26, no.3-4, p. 1-41.
- [4] T. Joan, W. Skinner y R. Smart. A mechanism to explain sudden changes in rates and products for pyrrhotite dissolution in acid solution. Enero 2001. En: Geochimica y Cosmochimica Acta. vol. 65, no.1, p. 1-12.
- [5] A. Buckley y N. Woods. X-ray photoelectron spectroscopy y of oxidized pyrrhotite surfaces: I. Exposure to air. En: Aplic. Surf.Sci. Mayo 1995. vol. 22-23. No. 1, p. 280-287.
- [6] A. Buckley y N. Woods. X-ray photoelectron spectroscopy of oxidized pyrrhotite surfaces: I. Exposure to aqueous solutions. En: Appl. Surf. Sci. Febrero-marzo 1985. vol 20, no. 4, p. 472-480.
- [7] R. Cruz, I. González y M. Monroy. Electrochemical characterization of pyrrhotite reactivity under simulated weathering conditions. En: Applied Geochemistry. Enero 2005. vol 20, no., p. 109-121.

- [8]A. Kuklinskii, Y. Mikhlin, G. Pashkov, V. Kargin y I. Asanov. Conditions for the Formation of a Nonequilibrium Nonstoichiometric Layer on Pyrrhotite in Acid Solutions. Diciembre 2001. En: Russian Journal of Electrochemistry. vol. 37, no. 12, p. 1269-1276.
- [9] T. Joan, J. Colin, W. Skinner, R. Smart. The role of surface sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions. Mayo 1998. En: Geochimica y Cosmochimica Acta. vol. 62, no. 9, p. 1555–1565.
- [10] F. Steger y E. Desjardins. Oxidation of sulfide minerals, 4. pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. Noviembre 1977. En: Chemical Geology. vol. 23, no. 1-4, p. 225-237.
- [11] R. Carrillo, M. Soria, E. Salinas, A. Martínez, T. Pecina, y A. Dávalos. Recent Researches in Metallurgical Engineering - From Extraction to Forming. Oxidative Hydrometallurgy of Sulphide Minerals, capítulo 2. 2 ed. In Tech. 2012. p. 1-19.
- [12] I. González, G. Bahenay E. Arce. A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acidic solution. Electrochemical, p.1.
- [13] D. Nava, I. González, L. Dietmar y J. Ramos. Surface characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry of products formed during the potentiostatic reduction of chalcopyrite. Mayo 2008. En: Electrochimica Acta. vol. 53, vol. 14, p. 4889-4899.
- [14] D. Nava e I. González. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid. Julio 2006. En: Electrochimica Acta. vol. 51, no. 25, p. 5295-5303.

- [15] Y. Mikhlin, A. Kuklinskiy, N. Pavlenko, V. Varnek, I. Asanov, A. Okotrub, G. Selyutin y L. Solovyev. Spectroscopic and XRD studies of the air degradation of acid-reacted pyrrhotites. En: *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Diciembre 2002. vol 66, no. 23, p. 4057-4067.
- [16] M. Bouroushian. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Alemania: Springer, 2010. p. 59-64.
- [17] R. Mycroft, G. Bancroft, N. McIntyre, J. Lorimerel. Hill. Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. Octubre 1990. En: *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. vol. 292, no.1-2, p. 139-152.
- [18] M. Antonijević, M. Dimitrijević, S. Šerbula, V. Dimitrijević, G. Bogdanović y S. Milić. Influence of inorganic anions on electrochemical behaviour of pyrite. Julio 2005. En: *Electrochimica Acta*. vol. 50, no. 20, p. 4160-4167.
- [19] Y. Mikhlin, D. Shipin, A. Kuklinskiyel. Asanov. Electrochemical reactions of arsenopyrite in acidic solutions. *Electrochemistry in mineral processing VI*. Electrochemical society. Doyle M. 2003, p. 120-130.
- [20] T. Güle, C. Hiçyılmaz, G. Gökağaç y Z. Ekmekçi. Redox Behavior of Chalcopyrite. Septiembre-Diciembre 2008. En: *International Journal of Natural and Engineering Sciences*. vol. 3, no. 1, p. 83-89.
- [21] K. Cornelis y H. Cornelius. *Manual de mineralogía de Dana*, vol 2. España: editorial Reverté, J. Aguilar Peris. 2003. p. 1-396.
- [22] R. Cruz, V. Bertrand, M. Monroy e I. González. Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite an pyritic concentrates: a multi-tool approach. Junio 2001. En: *Applied Geochemistry*. vol. 16, no. 7-8, p. 803-819.

- [23] F.Jones. Compositional and structural alteration of pyrrhotite surfaces in solution: XPS and XRD studies. Septiembre 1991. En: Applied Surface Science. vol. 55, no. 1, p. 65-85.
- [24] Y. Mikhlin. Reactivity of pyrrhotite surfaces: An electrochemical study. Octubre 2000.En: Phys. Chem. Chem. Phys. vol. 2, no. 24, p. 5672-5677.
- [25] Y. Mikhlin, V. Varnek, I. Asanov, Y. Tomashevich, A. Okotrub, A. Livshits, G. Selyutin, G. Pashkov. Reactivity of pyrrhotite ( $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ ) surfaces: Spectroscopic studies. Agosto 2000. En: Phys. Chem. Chem. Phys.vol 2, no. 19, p. 4393-4398.
- [26] Y. Mikhlin, Y. Tomashevich, I. Asanov, A. Okotrub, V. Varnek y D. Vyalikh. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surfacelayers of chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) reacted in acidic solutions. Octubre 2003. En: Applied Surface Science. vol. 225, no. 1-4, p. 395-409.
- [27] B. Almeida y F. Giannetti. The electrochemical behavior of pyrite/pyrrhotite mixtures. Agosto 2003. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. vol. 553, p. 27-34.
- [28] Y. Mikhlin, A. Kuklinskii, G. Pashkov y F. Asanov. Pyrrhotite Electrooxidation in Acid Solutions. Diciembre 2001. En: Russian Journal of Electrochemistry, vol. 37, no, 12, p. 1277-1282.
- [29] C. Hamiltony R. Woods. An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry. Febrero 1981.En: Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. vol. 118, p. 327-343.
- [30] M. Letcher. Developments and Applications in Solubility. Royal society of chemistry. 2007, p. 267-269.
- [31] J. Bard y R. Faulkner. Electrochemical methods. Fundamentals and applications, vol 2.EstadosUnidos: Jhon Willey, 2001, p. 833.

[32] D. Nava. Estudio del mecanismo de la disolución electroquímica de la calcopirita y cambios en su reactividad, cuando se encuentra... Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias de química. México D.F. Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. Departamento de química. 2008. 215 p.

## ANEXOS

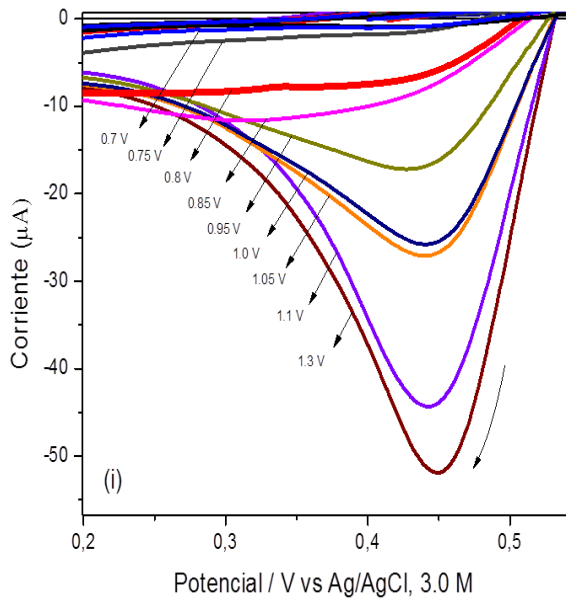
### Anexo A. Análisis elemental de distintos minerales determinado por FRX.

| Elemento  | CALCOPIRITA | ARSENOPIRITA | PIRROTITA-F | PIRROTITA-A<br>(conservada en<br>aire seco<br>durante 10<br>años) | PIRITA |
|-----------|-------------|--------------|-------------|---|--------|
| <b>Fe</b> | 26,64       | 31,94        | 53,93       | 49,52   | 39,35  |
| <b>S</b>  | 20,05       | 13,17        | 27,48       | 23,31   | 33,97  |
| <b>Pb</b> | <1          | <1           | <1          | <1  | <1     |
| <b>Cu</b> | 29,25       | <1           | <1          | <1  | <1     |
| <b>Ca</b> | 1,45        | <1           | <1          | <1  | <1     |
| <b>Si</b> | <1          | 1,18         | <1          |   | <1     |
| <b>Zn</b> | <1          | <1           | <1          | <1  | <1     |
| <b>Al</b> | <1          | <1           | <1          | <1  | <1     |
| <b>Mg</b> | <1          |              |             |   | <1     |
| <b>Co</b> | <1          |              |             |   |        |
| <b>As</b> | <1          | 40,98        | 1,22        | 2,59  |        |
| <b>Bi</b> | <1          |              | <1          |   | <1     |
| <b>Cl</b> | <1          |              | <1          | <1  | <1     |
| <b>Ag</b> | <1          |              | <1          |   |        |
| <b>Ni</b> | <1          | <1           |             |   |        |
| <b>Se</b> | <1          |              |             |   | <1     |
| <b>Mn</b> | <1          | <1           | <1          | <1  |        |
| <b>K</b>  |             | <1           | <1          |   | <1     |
| <b>Rb</b> |             | <1           |             |   |        |
| <b>P</b>  |             |              | <1          | <1  |        |
| <b>Na</b> |             |              |             |   | <1     |
| <b>Ti</b> |             |              |             |   | <1     |

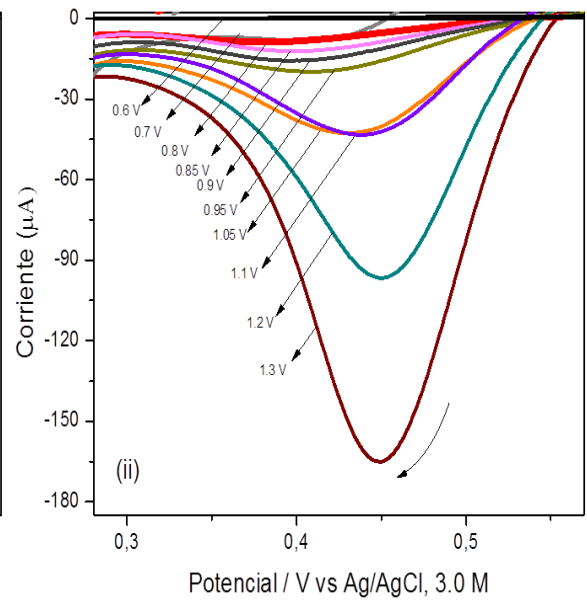
Fuente: autor

**Anexo B. Picos de reducción obtenidos en el barrido inverso a diferentes potenciales de inversión, señalados en la Figura, obtenidos en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.55).**

• **Pirrotita-F**

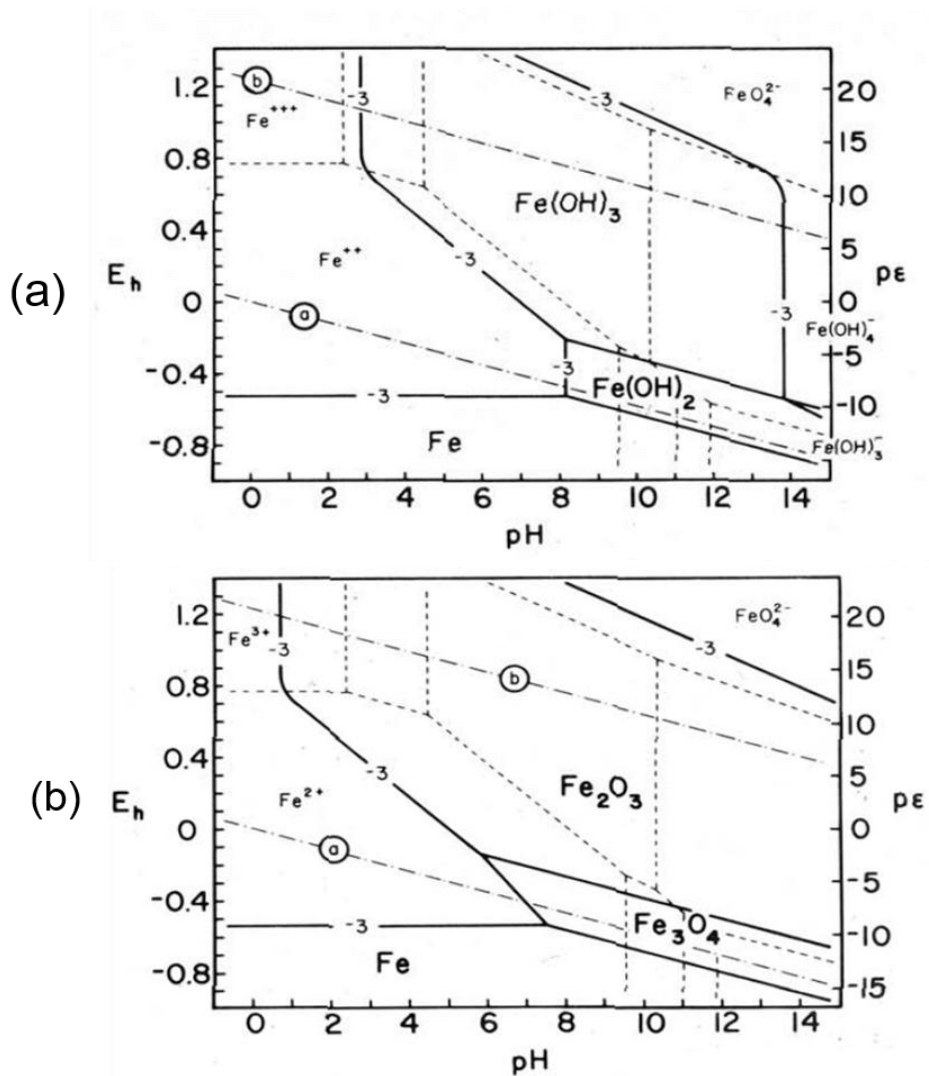


• **Calcopirita**



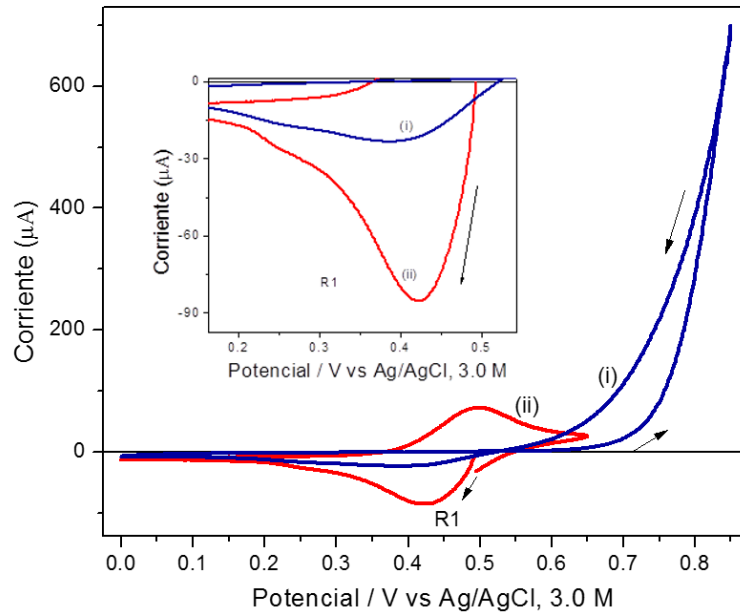
Fuente: autor

Anexo C. Diagrama de Pourbaix para la especie cinéticamente más estable, a)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , y termodinámica más estable, b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a  $25^\circ\text{C}$ , mostrando las fronteras de predominio para una concentración  $10^{-3}\text{ M}$  (líneas continuas) y en condiciones estándar (líneas punteadas).



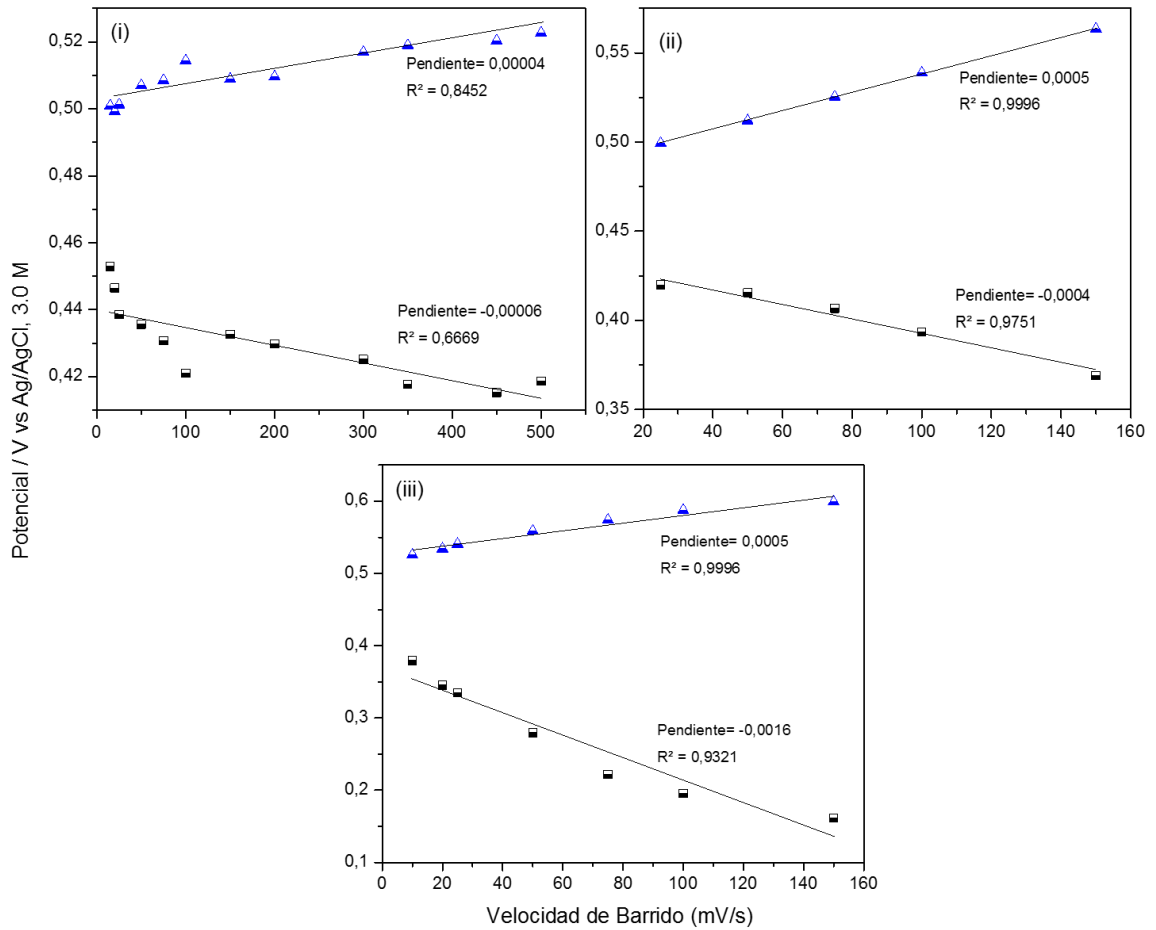
Fuente: D. Barnum. Potential-pH Diagrams. Octubre 1982. Journal of Chemical Education, vol 59, no. 10, p. 1-4.

Anexo D. Voltamperograma obtenido iniciando el barrido de potencial en (i) dirección positiva y (ii) después de aplicar un potencial constante de 0.85 V durante 180 segundos en una nueva solución iniciando el barrido en dirección negativa en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.55)..



Fuente: autor

**Anexo E. Potenciales de pico anódico y catódico en función a la velocidad de barrido para calcopirita (i), pirrotita-F (ii) y sulfato férrico (iii) en una solución 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.55).**



Fuente: autor