

00522
9



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

“Caracterización electroquímica
de pirita y calcopirita en medios
nutrientes Norris y 9K en presencia
de Ag^+ y Fe^{3+} ”

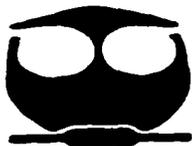
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA METALURGICA

P R E S E N T A :

NELLY GUTIERREZ ARENAS



MEXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION DISCONTINUA

Jurado Asignado

- Presidente:** Prof. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ.
Vocal: Prof. MARÍA ISABEL GRACIA MORA.
Secretario: Prof. ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN.
1er. Suplente: Prof. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ.
2do. Suplente: Prof. OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ.

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de Química.
Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
Laboratorio de Metalurgia Extractiva, 212. Edificio D.**

Asesor: Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.



Supervisor técnico: M. en M. Alfonso López Juárez.



Sustentante: Nelly Gutiérrez Arenas.



B

AGRADECIMIENTOS

- ☺ A la UNAM por permitirme la oportunidad de ser parte de ella.
- ☺ Al M. en M. Alfonso López Juárez por el tiempo dedicado, el apoyo técnico y bibliográfico a lo largo de todo el trabajo y la amistad brindada.
- ☺ A la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán por la orientación y todo el apoyo proporcionado.
- ☺ Al Dr. José Luz González Chávez por las recomendaciones y orientación en el desarrollo del trabajo.
- ☺ Al Lab. de Corrosión, especialmente al I. Q. M. Carlos Rodríguez por las facilidades para el uso del potencióstato Gill ACM.
- ☺ A Fundación ICA, por la beca otorgada durante el período marzo-junio, agosto-noviembre de 2001.
- ☺ A PROBETEL por la beca otorgada durante el período de enero a junio de 2003.
- ☺ Al PAPIIT por el financiamiento al Proyecto IN210000.

C

A Rosa María, mi mamá

y a mis hermanas:

Claudia y Rocio.

D

Índice	i
Resumen	iii
1. Introducción	1
2. Bases teóricas	4
2.1 Generalidades de los minerales	4
2.1.1 Calcopirita	4
2.1.2 Pirita	8
2.2 Biolixiviación de minerales	11
2.2.1 Definición	11
2.2.2 Microorganismos	12
2.2.3 Estado del arte	14
2.2.4 Mecanismos	15
2.3 Electroquímica de minerales	18
2.3.1 Propiedades de los sulfuros	18
2.3.2 Teoría de potencial mixto	23
2.4 Técnicas voltamperométricas	24
2.4.1 Voltamperometría	25
2.4.2 Condiciones	27
2.4.3 Celdas	28
3. Experimental	29
3.1 Reactivos	29
3.2 Materiales	30
3.2.1 Electroodos de trabajo	30
3.2.2 Preparación de medios de cultivo	31
3.2.3 Celda electroquímica	31
3.3 Equipos	32
3.4 Metodología	32
3.4.1 Selección de minerales	32
3.4.2 Elaboración de electrodos de minerales masivos	33
3.4.3 Preparación de la superficie de los electrodos	33
3.4.4 Preparación de los medios de cultivo	33
3.4.5 Pruebas preliminares	34
3.4.6 Pruebas electroquímicas	34
4. Resultados y discusión	38
4.1 Pruebas preliminares	38
4.1.1 Similitud de electrodos minerales	38
4.1.2 Reproducibilidad de resultados	40
4.1.3 Ruido electroquímico	42
4.1.4 Selección de condiciones de trabajo	43
4.1.4.1 Influencia de la agitación	43
4.1.4.2 Velocidad de barrido	44
4.1.4.3 Concentración de iones a adicionar	46
4.1.4.4 Otras condiciones de trabajo	48
4.2 Pruebas electroquímicas	49

4.2.1	Calcopirita	49
4.2.1.1	DVL Calcopirita en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas	49
4.2.1.2	DVL Calcopirita en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Ag(I)	52
4.2.1.3	DVL Calcopirita en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Fe(III)	54
4.2.1.4	DVL Calcopirita en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Ag(I) y Fe(III)	57
4.2.1.5	Determinación de potenciales de oxidación	60
4.2.2	Pirita	62
4.2.2.1	DVL Pirita en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas	62
4.2.2.2	DVL Pirita en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas con adición de Ag(I)	65
4.2.2.3	DVL Pirita en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas con adición de Fe(III)	67
4.2.2.4	DVL Pirita en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas con adición de Ag(I) y Fe(III)	68
4.2.2.5	Determinación de los potenciales de oxidación	71
4.2.3	Par galvánico calcopirita-pirita	73
4.2.3.1	DVL Par en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas	73
4.2.3.2	DVL Par en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas con adición de Ag(I)	76
4.2.3.3	DVL Par en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas con adición de Fe(III)	78
4.2.3.4	DVL Par en medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas con adición de Ag(I) y Fe(III)	80
4.2.3.5	Determinación de los potenciales de oxidación	82
4.2.4	Estudio comparativo del comportamiento electroquímico de los minerales	84
5.	Conclusiones	88
6.	Referencias	89
7.	Anexo	I

RESUMEN

El presente estudio forma parte de un proyecto general de biolixiviación de minerales. Con el objeto de estudiar las modificaciones causadas por los microorganismos sobre los minerales, primero es necesario hacer una caracterización en ausencia de éstos. Entre los estudios a realizar en el proyecto general se encuentra la acción catalítica de ion plata sobre la biolixiviación, por lo que también se hace la caracterización de los minerales en presencia de Ag^+ . Igualmente se realizan estudios en presencia de Fe^{3+} , debido a las propuestas de mecanismos reportadas en la literatura.

El objetivo de este trabajo es caracterizar los sulfuros minerales por medio de técnicas electroquímicas, las cuales aprovechan las propiedades conductoras de los minerales.

El uso de estas técnicas se debe a la gran versatilidad que ofrecen para realizar estudios mecanísticos de procesos que involucran reacciones de óxido reducción y en la identificación de especies formadas sobre la superficie de los electrodos.

En este trabajo se examina el comportamiento electroquímico de electrodos elaborados de muestras masivas de calcopirita, pirita y par galvánico sintético, mediante la técnica de voltamperometría lineal en dos distintos medios de cultivo, en condiciones abióticas a distintos valores de pH y de temperatura, condiciones semejantes a las utilizadas en los sistemas reales de biolixiviación.

Los resultados muestran una clara influencia de la composición del medio de cultivo, del pH de los sistemas y de la temperatura de trabajo, en el comportamiento electroquímico de los electrodos masivos.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Casi todos los metales a excepción del oro, platino, plata y parcialmente el cobre, se encuentran en la corteza terrestre en forma de minerales, es decir, combinaciones químicas naturales del metal con otros elementos.

Las operaciones de metalurgia extractiva tienen en común las nociones de separación, es decir, obtener el concentrado mineral y el metal de interés. En la primera etapa de concentración, se prepara mecánicamente al mineral, mediante operaciones de trituración y molienda, para liberar las entidades mineralógicas valorizables. En la segunda etapa, una vez que se han liberado suficientemente las especies minerales, éstas se separan de la ganga para obtener uno o más concentrados, sin alterar la naturaleza de los minerales, basándose en las características de las diversas partículas (densidad, color, forma, propiedades magnéticas, propiedades superficiales, propiedades químicas, radioactividad, etc.). Finalmente se evacúan los estériles o ganga y se transportan las pulpas para su posterior tratamiento, ya sea por vía seca a alta temperatura (pirometalurgia) o por vía húmeda (hidrometalurgia).

Los principales minerales de cobre, plomo, zinc y níquel existen como sulfuros y éstos son extraídos de dichos minerales a través de métodos pirometalúrgicos. En esos procesos, el azufre es convertido a dióxido de azufre que a en algunos casos transformado en ácido sulfúrico para cumplir con las leyes atmosféricas de emisión de contaminantes¹. Los requerimientos medioambientales son cada vez más enérgicos sobre este tipo de procesos y ello ha obligado a realizar esfuerzos para desarrollar rutas hidrometalúrgicas para el tratamiento de sulfuros y evitar la producción de SO_2 .

Los procesos hidrometalúrgicos involucran la oxidación de los sulfuros a azufre o a sulfato usando como agentes oxidantes de especies reducidas de azufre, microorganismos, O_2 , $Fe(III)$, $Cu(II)$ o por oxidación anódica directa en un electrolito.

La oxidación de sulfuros en estas condiciones puede ser considerada como una reacción electroquímica teniendo la disolución anódica del sulfuro, y por consiguiente, esto puede ser estudiado por técnicas electroquímicas.

La conductividad eléctrica de los sulfuros minerales los lleva a participar en procesos de transferencia de carga análogos a los involucrados en la corrosión de metales en contacto con electrolitos en solución. Muchos procesos electroquímicos son importantes en la transformación de sulfuros en la naturaleza y en varias etapas en la recuperación de metales a partir de sulfuros minerales, por ejemplo, la extracción de metales por una variedad de técnicas de lixiviación. Estudios electroquímicos de estos sistemas enfatizan en el entendimiento de los mecanismos de los procesos anódicos involucrados, tales como los cambios de fase de los sulfuros y la disolución de metales en lixiviación².

De los sulfuros minerales de cobre, la calcopirita, es el más común y la principal fuente comercial de dicho metal. La lixiviación química para concentrados de calcopirita puede clasificarse de acuerdo al tipo de lixivante utilizado, los lixiviantes más comunes son: cloruros, nitratos, aminas y sulfatos. El proceso basado en sulfato usualmente emplea sulfato férrico, presión de oxígeno o bacterias³.

Una ruta de oxidación de la calcopirita catalizada por ciertos iones parece acelerar considerablemente la velocidad de lixiviación de ésta^{4,5}.

Un factor importante en los procesos hidrometalúrgicos es, además, la presencia de microorganismos oxidantes de hierro y azufre.

Otro mecanismo que contribuye a la disolución de los concentrados sulfurados que se da en las condiciones de trabajo en los sistemas de biolixiviación es el que se produce por las interacciones galvánicas generadas al poner en contacto sólidos semiconductores (las distintas fases minerales presentes) con un electrolito conductor (el medio nutritivo).

Muchos de los sulfuros de cobre, hierro, plomo, plata y níquel tienen resistividades suficientemente bajas, comparables con las de algunos metales (10^{-8} - 10^{-7} Ωm), para permitir la aplicación de técnicas electroquímicas desarrolladas en el estudio de electrodos metálicos, para medir potenciales de circuito abierto y cinéticas de electrodo a densidades de corriente de interés práctico⁶.

Aunque desde 1830 fue sugerido que los minerales presentaban un potencial y que actuaban como los metales en la formación de pares galvánicos, ha sido hasta últimas fechas que las reacciones de oxidación de los minerales sulfurados han tenido una atención mayor desde el punto de vista electroquímico⁷.

Los sulfuros de cobre son los que más han sido estudiados por presentar la posibilidad de utilizar métodos hidrometalúrgicos para la producción del metal; los resultados de extensivos estudios químicos han sido confirmados por experimentos electroquímicos⁸.

Capítulo 2

BASES TEÓRICAS

2.1 Generalidades de los minerales

2.1.1 Calcopirita

2.1.1.1 Propiedades químicas^{9, 10}:

Fórmula química: CuFeS_2

Clase: Sulfuros

Composición química: 34.6 % Cu, 30.4 % Fe, 35.0 % S.

Sulfuros de Fe, Zn, Ni, Co y Sn pueden entrar a la estructura a altas temperaturas.

2.1.1.2 Cristalografía^{9, 10}:

Sistema: Tetragonal

Clase: $42m$

Grupo espacial: $I42d$

$a = 5.25 \text{ \AA}$, $c = 10.32 \text{ \AA}$; $Z = 4$

Líneas de DRX(intensidades) d's: 3.03(10)-1.855(10)-1.586(10)-1.205(8)-1.074(8)

Hábito: Los cristales son pseudotetraedros, irregulares, en forma diseminada. La mayoría de las veces se le encuentra en forma masiva. De presentar cristales aparecen muy maclados y aplanados con hábito piramidal.

2.1.1.3 Propiedades físicas^{9, 10}:

Color: Amarillo latón verdusco, frecuentemente con pátina bronceada o iridiscente.

Raya: Negro verdosa.

Brillo: Metálico.

Dureza: 3.5 a 4.0 mohs.

2. Bases teóricas

Densidad:	4.1 – 4.3 g/cm ³ .
Clivaje:	No presenta. Es frágil.
Exfoliación:	Imperfecta.
Otras propiedades:	Semiconductor.

2.1.1.4 Propiedades ópticas^{9, 10}:

Color (muestra monomineral):	En aire: amarillo. En aceite: amarillo muy pálido. El color varía en presencia de otros minerales.
Birreflectancia / pleocroísmo:	Pronunciada en muestras pleocroicas originadas a altas temperaturas. De otra forma, débil a muy débil.
Anisotropía (nícoles cruzados):	Débil a muy débil, se observa mejor en aceite (usando iluminación intensa). Colores azules grisáceos a amarillos verdosos.
Reflexiones internas:	No presenta.
% de reflectancia (en aire):	42.5 a 44.0.
Texturas:	Presenta a menudo maclas polisintéticas.

2.1.1.5 Génesis^{9, 10}:

- ⊗ Pegmatítico neumatolítico.
- ⊗ Hidrotermal de alta temperatura.
- ⊗ Exhalativo sedimentario.
- ⊗ En depósitos de metamorfismo de contacto.
- ⊗ Como constituyente primario de rocas ígneas básicas (ortomagmático).

2.1.1.6 Minerales asociados^{9, 10}:

Un amplio rango de minerales, entre ellos pirotitita, galena, esfalerita, pirita, cubanita, estannita, arsenopirita.

2.1.1.7 Diagnóstico:^{9, 10}

Su color es característico, pero sólo en superficies pulidas frescas. Los granos pequeños pueden confundirse con oro. Decrépita al soplete, se descompone paulatinamente en HNO_3 formando azufre. Se distingue de la pirita por menor dureza y raya verdosa. La millerita es de color más claro y pardo. La cubanita es isotrópica y tiene un tinte café. La pirita no está tan intensamente coloreada.

2.1.1.8 Importancia práctica:

La calcopirita (CuFeS_2), es el mineral de cobre más importante ya que aproximadamente el 90% del cobre en el mundo se obtiene a partir de sulfuros minerales¹¹, de los cuales la calcopirita, CuFeS_2 , es el mineral más importante, llamado sulfuro primario de cobre¹². Los sulfuros secundarios de los que también se extrae cobre son la covelita (CuS), calcocita (Cu_2S) y la bornita (Cu_5FeS_4)¹³. Todas estas especies mineralógicas se encuentran asociadas en mayor o menor proporción con pirita.

2.1.1.9 Disolución y comportamiento electroquímico:

Desde el punto de vista industrial, la biolixiviación de la calcopirita presenta mayor interés debido a que su ataque hidrometalúrgico es muy difícil. Este problema está directamente relacionado al mecanismo de ataque el cual es un proceso electroquímico^{3, 14}.

De acuerdo a Teranishi¹⁵ los cristales naturales de calcopirita tienen el comportamiento típico de un semiconductor. Su conductividad a temperatura ambiente varía entre 8 y 20 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Para una configuración iónica Cu^+ , Fe^{3+} , $(\text{S}^{2-})_2$, el cobre sustituido por el hierro proporciona un defecto negativo y el hierro por el cobre un defecto positivo. Cabe esperar entonces que una calcopirita rica en hierro sea relativamente conductora, tipo n, y una calcopirita rica en cobre resistiva o tipo p. Un hecho que apoya esto es que las muestras de yacimientos ricos en hierro

tienen menor resistividad que aquellas provenientes de yacimientos ricos en cobre¹⁶.

Se ha demostrado que la oxidación de la calcopirita por efecto del ion férrico en soluciones ácidas produce azufre elemental, el cual tiende a cubrir las partículas de sólido y de este modo interfiere con el transporte de electrones y el flujo de reactivos y productos entre la fase sólida y la solución³, deteniendo así el proceso de disolución.

En ácidos fuertes se ha establecido que la relación de azufre a sulfato formado por oxidación anódica de calcopirita es alrededor de 6:1, pero la influencia del potencial de electrodo y del pH del electrolito no es clara¹⁷.

Aunque no ha sido posible evitar o reducir la formación de azufre o, en su defecto, oxidarlo más rápidamente a través de ciertos microorganismos, se siguen realizando estudios para prevenir, remover o modificar el recubrimiento de azufre en la superficie de la calcopirita. Estos estudios contemplan: a) una molienda por fricción a partículas más pequeñas para obtener una mayor área superficial; b) remolienda de los residuos de lixiviación para volver a exponer la superficie de la calcopirita a la solución lixivante y por consiguiente a los microorganismos; c) el uso de agentes catalíticos para alterar la química del azufre elemental formado¹⁶, y d) el uso de microorganismos extremos. Los dos primeros métodos físicos han tenido éxito pero tienen aplicaciones muy limitadas debido al alto costo asociado a la conminución del material. En el último caso también aplicado con éxito, el mayor costo está asociado a la temperatura.

Una ruta de oxidación de la calcopirita catalizada por ciertos iones parece acelerar considerablemente la velocidad de lixiviación de ésta. Estudios previos han reportado el uso de diversos cationes como agentes catalíticos en la biolixiviación de calcopirita^{18, 19, 20}. De dichos estudios se concluyó que uno de los cationes que más incrementa la velocidad de disolución de la calcopirita a 35°C es la plata, Ag⁺. El efecto catalítico de la plata ha sido atribuido a la

formación de una película conductora de Ag_2S sobre la superficie de la calcopirita. Esta película neutraliza el efecto de la capa pasiva facilitando la reacción catódica²¹.

También se ha demostrado el efecto catalítico de la plata sobre la lixiviación de calcopirita en medios ácidos en presencia de Fe(III) ^{22, 23}, esto es, la adición de iones plata en este tipo de sistemas acelera de manera notable la velocidad de la oxidación de dicho mineral.

2.1.2 Pirita

2.1.2.1 Propiedades químicas^{24, 25, 26:}

Fórmula química: FeS_2
Clase: Sulfuros
Composición química: Contiene el 46.4% de Fe y el 53.6% de azufre. Puede contener pequeñas cantidades de Ni, Co, As, Au y Cu. El arsénico, antimonio y níquel pueden entrar en la red formándose, en el caso de este último, una serie cuyos términos son la bravoita $(\text{NiFe})\text{S}$ y la vaesita NiS_2 .

2.1.2.2 Cristalografía^{24, 25, 26:}

Sistema: Cúbico. Isométrico.
Clase: $2/m\bar{3}$
Grupo espacial: $\text{Pa}\bar{3}$
 $a = 5.42 \text{ \AA}; \quad Z = 4.$
Líneas de DRX(intensidades) d's: 2.70(7) - 2.42(6) - 2.21(5) - 1.917(4) - 1.632(10).
Hábito: Es uno de los minerales que cristalizan con mayor facilidad. Son típicos los cubos más o

menos equidimensionales, el octaedro y el pentagonododecaedro (o piritoedro).

2.1.2.3 *Propiedades físicas*^{24, 25, 26}:

- Color: Amarillo latón pálido; puede ser oscuro debido a la pátina.
Raya: Verdosa a pardo negra.
Brillo: Fuertemente metálico, esplendente.
Dureza: 6.0 a 6.5 mohs (no es frecuente una dureza tan alta en un sulfuro).
Densidad: 4.5 a 5.1g/cm³.
Clivaje: No presenta. Es frágil.
Otras: Fácilmente se limonitiza. Es paramagnético y termómetro geológico.

2.1.2.4 *Propiedades ópticas*^{24, 25, 26}:

- Color (muestra monomineral): En aire: amarillo blancuzco. En aceite: igual que en el aire. El color varía en presencia de otros minerales.
Birreflectancia / pleocroísmo: No presenta.
Anisotropía (nícoles cruzados): Débil pero se distingue, variando entre verde azulado y rojo anaranjado. Depende de la calidad del pulido y de la textura del mineral.
Reflexiones internas: No presenta.
% de reflectancia (en aire): 54.1 a 54.8.
Texturas: Principalmente aparece en cristales idiomórficos. Son comunes la zonación y la textura celular. También desarrolla agregados esféricos, llamados a menudo framboidales.

2.1.2.5 *Génesis*^{24, 25, 26}:

Es el más frecuente de los sulfuros, pudiéndose formar en ambientes muy variados:

- ⊗ En segregación magmática.
- ⊗ Accesorio en rocas ígneas.
- ⊗ Metamorfismo de contacto.
- ⊗ Depósitos vulcano - sedimentarios masivos.
- ⊗ Metamorfismo de contacto.
- ⊗ Hidrotermal de baja temperatura.
- ⊗ Sedimentario.

2.1.2.6 *Minerales asociados*^{24, 25, 26}:

Galena, estalerita, pirrotita, calcopirita, arsenopirita, marcasita, sulfosales de Pb.

2.1.2.7 *Diagnóstico*^{24, 25, 26}:

Se distingue por su color, reflectancia alta y resistencia al pulido. Es el sulfuro más duro.

2.1.2.8 *Importancia práctica*:

Directamente se emplea para extraer azufre para producción de ácido sulfúrico y sulfato ferroso. Se beneficia frecuentemente por el cobre o el oro asociados a ella. Por su elevado contenido de azufre sólo se emplea como mena de hierro en países que no poseen óxidos de este metal²⁶. También se utiliza la piritita como cátodo en baterías de alta densidad de energía, como material para aplicaciones en energía solar, como ánodo depolarizador para la producción de H₂ y en la desulfuración de carbón con alto contenido de azufre^{27, 28}.

2.1.2.9 Disolución y comportamiento electroquímico:

En la metalurgia extractiva, el interés que existe en el estudio del comportamiento electroquímico de la pirita en medio acuoso es debido al papel fundamental que tiene en la extracción de Au y Ag de minerales refractarios, normalmente contenidos en matrices piríticas y en la producción de aguas ácidas a partir del material marginal de los procesos de concentración de minerales, desechos mineros²⁹.

La pirita presenta muchas variaciones en conductividad eléctrica ya que es un típico semiconductor intrínseco con gran efecto de impurezas como cobre y arsénico³⁰.

La formación de pares galvánicos entre pirita y otro sulfuro mineral puede resultar en un incremento en la velocidad de oxidación de estos minerales a causa de la reducción de oxígeno sobre la pirita que proporciona una facilidad relativa en el proceso catódico³¹.

En soluciones ácidas se presenta la formación de una película pasiva sobre la superficie de la pirita limitando la velocidad de disolución²⁸.

2.2 Biolixiviación

2.2.1 Definición

La biolixiviación se define como la extracción de los valores metálicos contenidos en carbones, suelos, sedimentos o minerales debida a la lixiviación de éstos asistida por microorganismos. La biolixiviación de sulfuros metálicos se lleva a cabo por bacterias tales como *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* y especies termófilas de *Sulfobacillus acidianus* y *sulfolobus*, para lixiviar el metal de interés, por ejemplo, cobre o zinc de sus minerales, a través de la (re)generación de iones Fe(III) y la oxidación de azufre. La biolixiviación consiste en poner el valor metálico de interés en solución durante la oxidación,

tales soluciones son manejadas para una máxima recuperación del metal y el residuo sólido es desechado. El proceso también se aplica como método de pretratamiento de biooxidación para eliminar las impurezas que interfieren con el método convencional de extracción. La solución se desecha y el metal de interés se recupera a partir del sólido parcialmente degradado.

2.2.2 Microorganismos empleados en hidrometalurgia³²

Los microorganismos pueden clasificarse de acuerdo al intervalo de temperatura en el que se desarrollan mejor. Los microorganismos importantes en biohidrometalurgia comprenden tres grupos:

- ◆ Mesófilos (20 a 40°C) de los géneros *Thiobacillus* y *Leptospirillum*.
- ◆ Termófilos moderados (40 a 55°C) del género *Sulfobacillus*.
- ◆ Termófilos extremos (más de 55°C) de los géneros *Sulfolobus acidanus*, *Metallosphaera* y *Sulfurococcus*.

2.2.2.1 Microorganismos mesófilos:

Thiobacillus ferrooxidans (Tf). Esta es la bacteria predominante en la oxidación de sulfuros minerales y es la que se desarrolla en medio más ácido. Tiene una forma de bastoncillo con un tamaño de célula de 0.3 a 0.5 μm de diámetro y de 1.0 a 1.7 μm de longitud. Sus fuentes de energía son el Fe^{2+} y el azufre reducido; oxida prácticamente todos los minerales sulfurados conocidos. Crece en un intervalo de pH de 1.0 a 6.0, siendo el pH óptimo para alcanzar la máxima velocidad de crecimiento entre 2.0 y 2.5. Sobrevive en un intervalo de temperatura de 2°C a 40°C; pero el más favorable es de 28°C a 35°C. El Tf prolifera en cuestión de horas, dividiéndose en dos bastoncillos idénticos. Éstos, a su vez, aumentan de tamaño y vuelven a dividirse y así continúa la proliferación en forma exponencial. Normalmente, en un sistema en actividad, las poblaciones bacterianas alcanzan cifras de 10^9 a 10^{10} células por mL de pulpa. Sin embargo, incluso con esta elevada densidad no hay pruebas de su

presencia a simple vista³³. Generalmente estas bacterias crecen en ambientes de calor y acidez tan adversas que no se produce contaminación por otros microorganismos.

Leptospirillum ferrooxidans (Lf). Estas células tienen forma de espiral de diferentes longitudes, son fácilmente diferenciables de la *Tf*. Son ligeramente más delgadas y tienen un movimiento mucho más frecuente realizado con un largo flagelo polar. Su fuente de energía es el Fe^{2+} . Esta bacteria crece en medios donde hay pirita, pero la carencia de la capacidad de oxidar al azufre restringe su crecimiento en algunos otros minerales sulfurados, incluyendo a los concentrados de calcopirita.

Thiobacillus thiooxidans (Tt). Se parece a la *Tf* por el medio ácido en el que se desarrolla y en su morfología, aunque en ésta los bastoncillos usualmente poseen un flagelo polar dando una movilidad mayor en comparación con la *Tf*; su crecimiento óptimo es a una temperatura de alrededor de 30°C. Esta bacteria se diferencia también de la *Tf* porque no presenta la capacidad para oxidar al hierro.

2.2.2.2 Microorganismos termófilos moderados:

Sulfobacillus thermosulfidooxidans. Estas bacterias han sido aisladas de medios geotérmicos de menas de minerales sulfurados y sobre los depósitos de carbón en el Este de Europa. Estas especies de bacterias pueden tener una variedad de formas, con tamaños de 0.8 a 6.0 μm . Las bacterias son generalmente más pequeñas cuando crecen autotróficamente en Fe^{2+} , en ausencia de extractos de levaduras. La temperatura óptima de crecimiento de estas bacterias asociada con la oxidación de Fe^{2+} está generalmente entre los 45°C y 50°C, aunque están activas dentro de un amplio rango de temperatura.

2.2.2.3 *Microorganismos termófilos extremos:*

Sulfolobus acidocaldarius. Su morfología es de forma esférica, extremadamente termofílica y oxida al hierro y/o al azufre. Su temperatura óptima de crecimiento en medio rico en Fe^{2+} es de alrededor de 70°C. A partir de esta bacteria se adaptaron algunos cultivos para que su crecimiento sólo fuera heterotrófico y para que no pudiera oxidar al hierro o al azufre. Para el crecimiento de la bacteria *Sulfolobus acidocaldarius* en medio que contenga azufre, la temperatura óptima es de 65°C a 80°C.

Sulfolobus brierleyi. Para el crecimiento de esta bacteria se requiere la presencia de extractos de levadura en medios que contengan minerales piritosos y/o Fe^{2+} en la solución. La oxidación de minerales es más lenta que cuando se está en contacto con la especie anterior. La capacidad de crecimiento autotrófico de esta bacteria ha sido desarrollada adaptándola en un medio que contiene azufre, pero se ha llegado a encontrar que la agitación inhibe el crecimiento de bacterias.

2.2.3 Estado del "arte"³⁴

Las primeras aplicaciones comerciales de la tecnología de procesos de biolixiviación fueron para tratar minerales de bajo contenido metálico (específicamente cobre y uranio) en terreros (dump). Recientes aplicaciones de esta tecnología utilizan biolixiviación en montones (heap). Actualmente se encuentran en operación once plantas de biolixiviación de cobre en montones y una más *in situ*. Hallazgos en investigación sobre el mejoramiento en la actividad bacteriana son ahora aplicados en operaciones comerciales.

En un futuro cercano, la biolixiviación de concentrados de calcopirita en tanques agitados puede ser una realidad comercial. Una planta piloto en un período de un año, en Australia, ha demostrado la viabilidad técnica y comercial del uso de bacterias termófilas en la solubilización y recuperación de

cobre a partir de un concentrado sulfurado finamente molido a través del proceso de "biolixiviación, extracción por solventes y electrodeposición".

2.2.4 Mecanismos de biolixiviación

Hasta la fecha existe una controversia generalizada acerca del papel que desempeñan los microorganismos en los procesos biohidrometalúrgicos. De una exhaustiva revisión realizada por M. Boon³⁵ se puede decir que los modelos que a la fecha se proponen son básicamente dos. Algunos autores plantean un mecanismo de ataque de los microorganismos enzimático o directo³⁶. Otros plantean el mecanismo de ataque indirecto que supone que el proceso se lleva a cabo por medio de una reacción química sobre la superficie del mineral a través de un agente oxidante, que en la mayoría de los casos es Fe(III). El papel de los microorganismos, en este ataque, es sólo el de oxidar el Fe(II) a Fe(III)^{37,38}, es decir, reciclar el oxidante.

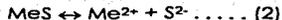
2.2.4.1 Mecanismo de ataque directo

En el mecanismo de ataque directo se considera que la bacteria está asociada íntimamente con la superficie del sustrato sólido y que el sulfuro es biológicamente oxidado³⁷. Sin embargo, el mecanismo específico, enzimático o electroquímico, por el cual ocurre esta oxidación no ha sido totalmente develado. En este caso se considera como un pre-requisito indispensable un contacto entre la bacteria y la superficie del mineral.

Así, los compuestos de azufre inorgánico son oxidados a sulfatos en varias etapas intermedias catalizadas por la acción de los microorganismos presentes:



Donde el proceso está controlado por el siguiente equilibrio:



Esta reacción se encuentra muy desplazada hacia la izquierda, por ello a medida que los microorganismos oxidan los sulfuros a sulfatos, la reacción anterior se desplaza hacia la derecha según el principio de Le Chatelier.

2.2.4.2 Mecanismo de ataque indirecto

En contraparte, en el mecanismo indirecto se considera que el sulfuro es oxidado químicamente por acción de algún agente oxidante, comúnmente Fe(III), y la función de los microorganismos es sólo la de (re)generar a ésta especie. En este caso no es necesario un contacto físico entre la bacteria y el sustrato sólido.

La reacción de oxidación química puede ser completa, en cuyo caso se producen Fe(II) y iones sulfato.

La reacción de oxidación puede también ser incompleta, en este caso se producen S⁰ y Fe(II).

La tabla 2.1 contiene algunos ejemplos de las reacciones de oxidación para el caso de la calcopirita de acuerdo a los mecanismos anteriormente descritos.

Mecanismo	Estequiometría	Reacción
Directo	$\text{CuFeS}_2 + 17/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	Biológica
Indirecto	$\text{CuFeS}_2 + 16\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 17\text{Fe}^{2+} + 16\text{H}^+$	Química
completo	$17\text{Fe}^{2+} + 17/4\text{O}_2 + 17\text{H}^+ \rightarrow 17\text{Fe}^{3+} + 17/2\text{H}_2\text{O}$	Biológica
	$\text{CuFeS}_2 + 4\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{S}^0 + 5\text{Fe}^{2+}$	Química
Indirecto	$5\text{Fe}^{2+} + 5/4\text{O}_2 + 5\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + 5/2\text{H}_2\text{O}$	Biológica
incompleto	$2\text{S}^0 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$	Biológica

Tabla 2.1. Algunas reacciones de los mecanismos de oxidación de calcopirita³⁵.

2.2.4.3 Mecanismo mixto o cooperativo

Recientemente se ha propuesto un mecanismo en el que la lixiviación se lleva a cabo de una forma simbiótica, esto es, el proceso en el cual las

bacterias adheridas atacan la superficie del mineral, mientras que las bacterias libres contribuyen al ataque indirecto de éste³⁸.

2.2.4.4 Nuevos mecanismos de ataque indirecto

Estudios más recientes proponen dos mecanismos de ataque indirecto de biolixiviación: mecanismo de ataque indirecto vía tiosulfato y mecanismo de ataque indirecto vía polisulfuro³⁷.

a) Mecanismo de ataque indirecto vía tiosulfato.

En el mecanismo de ataque vía tiosulfato se propone que es el Fe(III) contenido en el exopolímero extracelular el que ataca de forma indirecta al sulfuro según las siguientes reacciones:

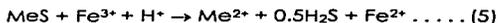


En este mecanismo se propone que, una vez que la bacteria está adherida a la superficie del mineral, el ion férrico contenido en la capa del exopolímero extracelular comienza a atacar al sulfuro metálico de forma indirecta, según (3), produciendo ion ferroso y tiosulfato. Este último reacciona con el ion férrico generando otros productos intermedios como los tetratiónatos, tritiónatos, hasta llegar al sulfato de acuerdo a (4).

Siguiendo este mecanismo, los sulfuros que se degradan a través de esta ruta son la pirita, FeS_2 , la molibdenita, MoS_2 , y la tungstenita, WS_2 . El ion Fe(III) es el agente oxidante exclusivamente.

b) Mecanismo de ataque indirecto vía polisulfuro.

En el segundo caso se propone que, de acuerdo al enlace que presenta el mineral, los protones pueden atacar primeramente la red cristalina según las reacciones:





donde ($n \geq 2$).

Según este mecanismo el papel que las bacterias desempeñan durante la biolixiviación es el de producir ácido sulfúrico, abasteciendo al medio de protones para la hidrólisis del mineral y manteniendo el pH del sistema en un valor tal que los iones Fe(III) puedan estar presentes en solución para realizar el ataque químico del mineral. Dentro de los minerales que son susceptibles de disolverse a través de este mecanismo están la calcopirita, CuFeS_2 ; la esfalerita, ZnS y la galena, PbS .

2.3 Comportamiento electroquímico de los minerales

El uso de energía eléctrica para obtener metales de sus minerales, recuperarlos de soluciones de lixiviación y refinarlos, coloca a la electroquímica como una parte extremadamente importante dentro del contexto de la metalurgia extractiva.

2.3.1 Propiedades de los sulfuros

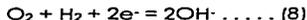
Muchos de los minerales tratados por procesos hidrometalúrgicos tienen la capacidad de conducir corriente eléctrica, y el papel del fenómeno electroquímico en las reacciones de óxido-reducción de disolución está bien establecido.

El estudio de la electroquímica de sulfuros minerales ha adquirido creciente importancia en los procesos de extracción y beneficio de minerales. Las rutas hidrometalúrgicas típicamente involucran la oxidación de los iones sulfuro a S^0 o SO_4^{2-} mediante agentes oxidantes tales como O_2 o Fe^{3+} . Este proceso, conocido como disolución oxidativa, puede ser considerado como una reacción electroquímica involucrando la reducción catódica del oxidante

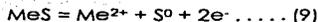
y la oxidación anódica del sulfuro. La idea de que las interacciones sobre la superficie de los sulfuros pudieran ser debidas a un mecanismo electroquímico fue propuesta primero por Salamy y Nixon³⁹. En años recientes ha habido un creciente interés en el estudio de las propiedades electroquímicas de los minerales sulfurados en medio acuoso.

Los semiconductores son mejor caracterizados en términos de bandas de energía y niveles de energía de los electrones. En un mineral, la combinación de orbitales atómicos n de un tipo determinado originará una serie de orbitales moleculares de energías espaciadas que constituyen la banda de energía. En un semiconductor (calcopirita), con una distribución electrónica en bandas semiocupadas, algunos electrones pueden excitarse térmicamente desde la banda casi completa a la banda casi vacante. El número de electrones excitados aumentará con la temperatura, por lo que la conductividad de un semiconductor se incrementará con el aumento de la temperatura³⁹. Dependiendo de si son predominantes los electrones, en la banda semivacía, o las vacantes en la banda semiocupada, se habla de semiconducción tipo n o tipo p respectivamente.

Otro aspecto importante de la electroquímica dentro de la metalurgia extractiva se debe a las interacciones que se generan al poner en contacto dos o más minerales conductores o semiconductores (sulfuros metálicos) y se presentan en un medio que facilita la transferencia de carga (electrolito). Dichas interacciones, resultado de sus reactividades electroquímicas, se llaman interacciones galvánicas. Cuando dos minerales sulfurados establecen contacto en un medio lixiviante, se origina una celda galvánica; el mineral con el más alto valor de potencial electroquímico en el par redox será sometido a oxidación, mientras que el más noble (menos activo) estará protegido catódicamente. La reacción de reducción catódica puede ser representada como:



Mientras que la oxidación anódica del mineral con el más bajo potencial está dada por:



En sistemas de lixiviación que contienen más de un mineral, se llevan a cabo interacciones galvánicas.

Los minerales sulfurados pueden arreglarse en una serie galvánica de acuerdo a su actividad electroquímica. Dependiendo de la naturaleza, tipo y cantidad de impurezas presentes en el mineral, el potencial de reposo, E_0 , puede variar de muestra a muestra, y de esta forma se pueden esperar cambios en la posición para un mineral dado en la serie galvánica.

La pirita y la calcopirita como son los minerales más nobles en esta serie, son muy difíciles de oxidar en un medio ácido. La fuerza motriz para el proceso de disolución galvánica es la diferencia de potencial (ΔE) existente en el par, mientras que la velocidad de oxidación anódica es la que proporciona la corriente que fluye en el circuito. Basados en la serie galvánica, es posible predecir el comportamiento de la disolución selectiva de un mineral sulfurado en una combinación binaria o múltiple. Por ejemplo, en un sistema calcopirita-pirita, se esperaría que la calcopirita sea lixiviada selectivamente en preferencia sobre la pirita debido a que se comporta anódicamente. A continuación se presenta la serie electromotriz de algunos minerales sulfurados:

Mineral	Fórmula química	E_0 , V (Vs ENH)
Pirita	FeS_2	0.63
Calcopirita	CuFeS_2	0.52
Calcocita	Cu_2S	0.44
Covelita	CuS	0.42
Galena	PbS	0.28
Esferalerita	ZnS	-0.24

Tabla 2.2. Potencial de reposo de algunos minerales sulfurados ⁴⁹.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En muchos sistemas de procesamiento mineral, especialmente en lixiviación y flotación, pueden ocurrir interacciones galvánicas y en la opinión de Majima y Peters⁴⁰: "El efecto galvánico es uno de los factores electroquímicos que gobiernan la disolución de sulfuros minerales en sistemas hidrometalúrgicos".

La interacción galvánica entre el par calcopirita-pirita causa la disolución de la calcopirita más rápidamente que la pirita.

El resultado de la influencia galvánica es el cambio de las velocidades de reacción tanto anódica como catódica que ocurren en la superficie del mineral. La velocidad de oxidación de ciertos sulfuros es ampliamente incrementada por la presencia de marcasita y pirita. Se ha demostrado que la velocidad de la disolución de la calcopirita es acelerada en la presencia de la pirita, molibdenita y estibnita, pero es retardada por la presencia de la galena. En un estudio de interacciones galvánicas entre Cu y calcopirita, Hiskey y Wadsworth³² demostraron la rápida conversión de calcopirita a calcocita. Efectos similares fueron observados durante la reducción de calcopirita por Fe^0 , Cu^0 y Pb^0 en soluciones ácidas.

Las interacciones electroquímicas en la biolixiviación de minerales sulfurados complejos podrían tener la ventaja de lograr una disolución selectiva del mineral deseado. El ataque preferencial de la bacteria sobre minerales puede acelerar los procesos de disolución.

Los siguientes son factores que influyen en la velocidad de disolución debido a las interacciones galvánicas entre los minerales sulfurados en un sistema de biolixiviación:

- ① Diferencia en los E_0 , así como la corriente galvánica existente entre las combinaciones.
- ② Las áreas superficiales relativas entre ánodo y cátodo (un ánodo más pequeño en contacto con un cátodo más grande facilita el incremento en la disolución anódica).

- ③ Distancia entre electrodos.
- ④ Naturaleza y duración del contacto.
- ⑤ Conductividades de los electrodos y el electrolito.
- ⑥ Propiedades del electrolito como pH, sales disueltas, presencia o ausencia de O_2 , otros pares redox, etc.
- ⑦ Presencia o ausencia de otros microorganismos.

El potencial de reposo a circuito abierto de la calcopirita en solución acuosa ha sido reportado con variaciones significativas con el tiempo después de inmersión. Este potencial a circuito abierto también tiene dependencia con el tiempo durante el que es expuesto a la atmósfera y con el pH del electrolito en donde es medido. Sin embargo, en solución ácida de sulfato, el efecto de la oxidación atmosférica es menos evidente a causa de que los productos de oxidación atmosférica son parcialmente disueltos antes de iniciarse el barrido de potencial, y/o por las altas corrientes de reducción de la calcopirita⁴¹.

Además del potencial de reposo, E_0 , del mineral sulfurado, el potencial de oxidación (E_{ox}) en el sistema lixiviante es igualmente importante. Una diferencia grande entre E_{ox} y E_0 del mineral de mayor presencia incrementa la disolución del mineral. Los dos parámetros más importantes que gobiernan una reacción de biolixiviación son el E_{ox} y el pH, puesto que estas variables también influyen en la actividad de la bacteria. La energía que aprovecha la bacteria está en forma de electrones.

El criterio electroquímico importante para acelerar la lixiviación será por consiguiente el establecimiento de un valor óptimo de E_{ox} , tanto para la actividad bacteriana como para la oxidación del mineral deseado.

2.3.2 Teoría del potencial mixto

El potencial mixto, E_m , también llamado potencial de par galvánico, es el potencial de un espécimen (o especímenes en un par galvánico) cuando ocurren dos o más reacciones electroquímicas⁴².

La adición de las densidades de corriente de múltiples reacciones parciales a una superficie, resultando en un potencial mixto, fue propuesta primero por Wagner y Traud⁴³.

La teoría del potencial mixto consiste de dos simples hipótesis⁴⁴:

1. Cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción.
2. La acumulación de carga eléctrica durante una reacción electroquímica puede ser no neta.

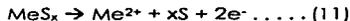
La segunda hipótesis es meramente una reformulación de la ley de conservación de carga. Esto es, un metal inmerso en un electrolito no puede acumular espontáneamente carga eléctrica. Por lo tanto, durante la corrosión de una muestra metálica eléctricamente aislada, la velocidad total de oxidación es igual a la velocidad total de reducción.

La teoría del potencial mixto junto con las ecuaciones cinéticas, constituye las bases de la teoría moderna de cinéticas de electrodo.

El modelo de potencial mixto, desarrollado para describir procesos de corrosión, recientemente ha ganado aceptación en investigaciones sobre lixiviación y flotación. La aplicación del modelo del potencial mixto para cinéticas de lixiviación asume que el potencial a través de la interfase del lado del sólido permanece constante, pero que la diferencia de potencial aplicado aparece a través de la capa de Helmholtz. La reacción de disolución es predicha considerando un coeficiente de transferencia de carga de 0.5 para una reacción ideal de un solo electrón. Sin embargo, muchos sulfuros minerales son semiconductores, y el modelo semiconductor asume que el potencial

aplicado aparece a través de la región del espacio de carga con un coeficiente de transferencia de carga de 1.0 para el caso ideal⁴⁵.

Las reacciones anódicas típicas cuando un sulfuro mineral, a E_m , reacciona en presencia de un oxidante son⁴³:



2.4 Técnicas Voltamperométricas⁴⁶⁻⁴⁹

Históricamente la voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía, descubierta por Heyrovsky en 1922, en donde el electrodo de trabajo era un electrodo de gotas de mercurio. Fue utilizada ampliamente con fines analíticos hasta los años 60, cayendo en desuso debido a no poder determinar sustancias por debajo de 10^{-5} M. El resurgimiento de las técnicas voltamperométricas a partir de los 70 y sobre todo en los 80, se debe fundamentalmente al desarrollo de amplificadores y la incorporación de otros modificadores instrumentales, llegando a determinar concentraciones del orden de 10^{-12} M.

Las distintas técnicas voltamperométricas que se utilizan, se caracterizan por la forma de aplicar el potencial al electrodo de trabajo y por el material usado en su construcción. Dependiendo del programa de potencial empleado, las técnicas voltamperométricas se dividen en: técnicas de corriente continua y técnicas pulsadas. Entre las primeras se encuentra la polarografía clásica (DC Polarography y Sampled DC Polarography), la voltamperometría de barrido lineal (Linear sweep voltammetry, LSV) y la voltamperometría de barrido cíclico (Cyclic sweep voltammetry, CSV). Entre las técnicas de pulso podemos citar: la polarografía o voltamperometría normal de pulsos (Normal Pulse Voltammetry, NPV), la polarografía o voltamperometría diferencial de pulsos (Differential Pulse

Voltammetry, DPV) y la voltamperometría de onda cuadrada (Square Wave Voltammetry, SWV).

Polarografía Siempre que el electrodo de trabajo sea de mercurio y además trabajar en condiciones dinámicas (DME, SMDE).

Voltamperometría Cuando el electrodo de trabajo sea sólido o si es de Hg, la superficie de trabajo permanece constante a lo largo de todo el proceso redox (HMDE).

2.4.1 Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la cual la corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo se mide en función del potencial aplicado al mismo. Para ello se aplica un programa de potencial que va variando en el tiempo a una velocidad constante y se observa el gráfico resultante corriente – potencial o voltamperograma. Las diferentes variaciones de la técnica voltamperométrica prevén experimentos efectuados en soluciones estáticas o dinámicas, con electrodos fijos o móviles, con variación de potencial en forma de rampa continua, de escalones, de ondas o de pulsos.

Las especies químicas a analizar suelen ser oxidables o reducibles sobre el electrodo (electroactivas). El parámetro que controla este proceso (oxidación o reducción) es el potencial del electrodo. A la corriente que resulta de la reacción electroquímica se le denomina corriente faradaica y se buscan condiciones donde ésta sea proporcional a la concentración. Además, cuando se cambia el potencial de electrodo, aparece una corriente transitoria de carga o capacitiva que puede enmascarar a la corriente faradaica. La corriente faradaica de reducción (catódica) tiene, por convención en electroanálisis, signo negativo y la corriente de oxidación (anódica) signo positivo.

Si la medición voltamperométrica se hace usando un electrodo de gota de mercurio, la técnica se denomina polarografía. Las gotas de mercurio exponen una superficie limpia, reproducible y de área definida en la solución. La curva corriente - potencial deberá reflejar cambios en la concentración de especies en solución y no en la naturaleza de la superficie del electrodo para que la técnica sea útil analíticamente.

2.4.1.1 Voltamperometría de barrido lineal

Es una técnica en la cual el potencial se varía linealmente con el tiempo en el intervalo de interés. El barrido de potencial comienza a un potencial (E') alejado del potencial formal (E°) del analito para el que no se observa corriente faradaica. Cuando el potencial del electrodo alcanza la cercanía del potencial formal del analito en solución, comienza la reducción (o la oxidación) y se observa una señal de corriente faradaica. Cuando el potencial excede al potencial formal, la concentración superficial del analito finalmente cae a cero, el transporte de masa del analito a la superficie alcanza su máxima velocidad (máxima corriente) y luego declina por efecto del agotamiento de analito en la cercanía del electrodo. Como resultado se observa un pico de corriente.

La altura de pico es proporcional a la concentración de analito. La corriente del pico voltamperométrico es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial. La sensibilidad analítica de la técnica es aproximadamente de 1 ppm. Es una técnica muy útil para determinar potenciales redox y mecanismos de reacción.

2.4.1.2 Voltamperometría de barrido cíclico

En la Voltamperometría cíclica, se aplica sobre el sistema una variación lineal del potencial, a partir de un potencial inicial E_1 . En cada momento el potencial aplicado, E , responde a la ecuación:

$$E = E_1 + v t \dots (13)$$

donde v es la velocidad de variación del potencial con el tiempo, dE/dt . Esta variación de potencial se aplica hasta un potencial de retorno, E_2 , a partir del cual se invierte el sentido de variación del potencial hasta volver al potencial de partida E_1 . El equipo de medida experimental recoge la respuesta de intensidad del sistema en función del potencial aplicado, obteniéndose las curvas intensidad - potencial. La forma exacta de estas curvas depende del tipo de proceso que tiene lugar en el electrodo de trabajo. Esta técnica suele utilizarse como técnica previa en cualquier estudio electroquímico, pues da una primera información acerca del proceso de electrodo en estudio, pudiendo conocerse la reversibilidad del mismo (es decir, si la velocidad de transferencia electrónica en la reacción es tan rápida que el potencial del electrodo de trabajo cumple la ecuación de Nernst) y las etapas en las que se desarrolla.

El análisis de las curvas voltamperométricas también permite observar si existen procesos de adsorción o desorción acoplados a los de oxidación y reducción, o la influencia de especies complejantes. Realizando barridos a diferente potencial de retorno, próximos al potencial en el que se inicia el proceso de reducción, se puede determinar si se produce un proceso de electrodeposición, es decir, un proceso de crecimiento de una nueva fase sobre el electrodo de trabajo. Finalmente, un análisis cuantitativo de los picos de intensidad de corriente, midiendo sus alturas y su posición, permite obtener más información sobre el proceso.

2.4.2 Condiciones generales

La muestra para el análisis debe estar en solución; algunas muestras pueden requerir preparación especial.

En general, se adiciona un electrolito soporte a la muestra antes de su análisis para asegurar que la corriente sea debida solamente a la difusión del analito y no a la migración de los iones. El electrolito soporte deberá elegirse

cuidadosamente para evitar interferencias y asegurar una ventana adecuada de potencial. Deberá, además ser un reactivo de alta pureza y el volumen adicionado dependerá del requerimiento analítico.

La respuesta en corriente (la forma del voltamperograma) depende del proceso de electrodo, de las condiciones hidrodinámicas y del programa de potencial aplicado.

2.4.2 Celda y control del potencial

La celda de vidrio contiene la solución a analizar y tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo. En el electrodo de trabajo ocurre la reacción de interés y es el transductor de una información química en señal eléctrica. El electrodo de referencia tiene un potencial estable con respecto al cual se compara el potencial del electrodo de trabajo. Los tipos más comunes de electrodos de referencia son el electrodo de calomel saturado y el electrodo de Ag/AgCl. El contraelectrodo o electrodo auxiliar es un conductor químicamente inerte tal como platino o grafito que permite la circulación de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. No hay paso de corriente a través del electrodo de referencia.

Un potenciostato controla el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia y mide la corriente en el electrodo de trabajo.

Además de los electrodos, la celda deberá poseer un sistema de purga de la solución por burbujeo de N_2 a través de la misma. El oxígeno molecular es una especie reducible en el intervalo de potenciales de trabajo y puede contribuir a la corriente medida. El N_2 deberá presaturarse con la solución antes de burbujear en la celda para evitar pérdidas por evaporación y se deberá mantener una atmósfera saturada con N_2 sobre la solución durante la medición para evitar el ingreso de oxígeno.

Capítulo 3

EXPERIMENTAL

El presente estudio forma parte de un proyecto general de biolixiviación de minerales. Para poder estudiar las modificaciones causadas por los microorganismos sobre los minerales así como la acción catalítica de ion plata sobre la biolixiviación, primero es necesario hacer una caracterización en ausencia de éstos.

En este trabajo se examina el comportamiento electroquímico de electrodos elaborados de muestras masivas de calcopirita, pirita y par galvánico sintético, mediante la técnica de voltamperometría lineal en dos distintos medios de cultivo, en condiciones abióticas, a distintos valores de pH y de temperatura, condiciones semejantes a las utilizadas en los sistemas reales de biolixiviación.

También se hace la caracterización de los minerales en presencia de Ag^+ , así como en presencia de Fe^{3+} , debido a las propuestas de mecanismos reportadas en la literatura.

3.1 Reactivos

Los reactivos empleados para el medio de cultivo 9K libre de cloruros, fueron:

- ⊗ Sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- ⊗ Fosfato monoácido de potasio, K_2HPO_4
- ⊗ Sulfato de magnesio, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- ⊗ Nitrato de calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Para el medio de cultivo Norris diluido libre de cloruros se usaron los siguientes reactivos:

- ⊗ Sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- ⊗ Fosfato monoácido de potasio, K_2HPO_4
- ⊗ Sulfato de magnesio, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Para las pruebas con adición de iones se utilizaron:

- * Nitrato de plata, AgNO_3 y/o
- * Nitrato férrico, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Los reactivos: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ fueron de la marca Mallinckrodt y los reactivos: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 , AgNO_3 y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fueron de la marca J. T. Baker.

También se utilizó ácido perclórico, HClO_4 , al 70% de la marca Mallinckrodt para el ajuste de pH y soluciones buffer pH 4.0 y pH 7.0 de la marca Hycel para la calibración del pH-metro.

Todos los reactivos utilizados para este trabajo fueron grado reactivo analítico.

3.2 Material

3.2.1 Electrodo de trabajo

* Minerales masivos de pirita y calcopirita. Los minerales masivos utilizados son originarios de distintos lugares, la pirita es proveniente del estado de Zacatecas, México y la calcopirita es de origen canadiense. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) revelaron que ambos especímenes presentan una alta pureza.

* Alambre de cobre. Los alambres destinados para hacer el contacto eléctrico son alambres de cobre recubiertos de plástico. Para cada mineral se usó un color distinto, siendo amarillo para pirita, verde para calcopirita y naranja para el par galvánico.

* Pintura conductora de grafito SPI#5006 de la marca SPI Supplies. Para asegurar el contacto eléctrico mineral-alambre de cobre se aplicó en dicha unión pintura conductora de grafito.

* Molde de caucho. El molde en donde se dio forma cilíndrica a los electrodos es un molde de caucho de 1 ¼ pulgada de diámetro interno y 1 ½ pulgada de altura de la cavidad.

* Resina poliéster/cristal preparada no conductora de la marca Poliformas Plásticas. La resina que dio cuerpo a los electrodos es una resina poliéster/cristal preparada no conductora.

* Lijas de carburo de silicio. Las lijas de carburo de silicio de grano grueso, 180 y 220, utilizadas para dejar el área mineral expuesta y plana; son de la marca Fandeli y las lijas finas, 320, 400 y 600, que dieron el acabado son de la marca Buehler Carbimet.

3.2.2 Preparación de medios de cultivo

▮ Materiales comunes de laboratorio. En la preparación de los medios de nutrientes se usaron materiales comunes de laboratorio, tales como matraces aforados de un litro, espátula, vidrios de reloj y barras de agitación magnética.

▮ Electrodo combinado para medir pH de la marca Cole Parmer.

▮ Sensor de temperatura de la marca Cole Parmer.

3.2.3 Celda electroquímica

El sistema electroquímico utilizado es un sistema típico de tres electrodos, empleando para ello los siguientes elementos:

* Electrodo saturado de calomiel, ESC, de la marca Cole Parmer como electrodo de referencia.

* Electrodo de platino de la marca Beckman como electrodo auxiliar.

* Electrodo de mineral masivo como electrodo de trabajo.

* Vaso de precipitados de 150 ml de la marca Pyrex.

* Tapón de hule con tres perforaciones, una para cada electrodo.

3.3 Equipo

☞ Pulidora automática *Metaserv 2000* de la marca *Buehler*. La preparación de la superficie de los electrodos de trabajo se hizo con la ayuda de una pulidora automática.

☞ Balanza analítica de la marca *Mettler* modelo *AE240* para pesar los reactivos.

☞ Placa de agitación magnética de la marca *Radiometer* para homogeneizar el medio.

☞ pH-metro modelo *05669-20* de la marca *Cole Parmer* para el ajuste de pH.

☞ Potenciostato *Gill AC model 844* de la marca *ACM Instruments*. Las mediciones del potencial de reposo, E_0 , y las pruebas electroquímicas fueron hechas en un potenciostato acoplado a una computadora. Los resultados fueron procesados en el software del mismo equipo.

☞ Baño seco de temperatura de la marca *Thermolyne* modelo *DB-16525*. En los casos en donde se trabajó a temperatura mayor a la temperatura ambiente, se usó un baño seco de temperatura.

3.4 Metodología

3.4.1 Selección de minerales

Se tenían varios tipos de minerales masivos pirita y calcopirita de distintas procedencias, por lo que se hizo la selección, considerando, en primer lugar la conductividad de dichos minerales y en segundo lugar la cantidad disponible, quedándose como especímenes experimentales: pirita del estado de Zacatecas y calcopirita de Canadá, en ambos casos la resistencia es menor a 1.5Ω .

3. Experimental

3.4.2 *Elaboración de electrodos de minerales masivos*

Se extrajeron pequeños trozos de la roca mineral de piritita y de calcopiritita seleccionadas, se hizo un contacto eléctrico mineral-alambre de cobre con pintura de grafito, se colocaron en un molde de caucho en donde se vertió resina no conductora cuidando obtener un área expuesta de aproximadamente 0.25 cm^2 y se dejó fraguar.

3.4.3 *Preparación de la superficie de los electrodos*

Una vez solidificada la resina se hizo la preparación de la superficie desbastando con lija 180 hasta tener la superficie deseada totalmente expuesta y plana, para continuar con una serie de lijas 220, 320, 400 y 600 durante un minuto en cada una. Después de cada prueba electroquímica, la superficie del electrodo de trabajo se lijó con la lija 600 para eliminar el ataque ocasionado por la prueba, y a continuación se enjuagó con agua destilada.

3.4.4 *Preparación de los medios de cultivo*

Para la preparación de un litro de cada uno de los medios de cultivo, se pesaron las cantidades indicadas de los siguientes reactivos y se aforó.

Reactivo	Sulfato de amonio (NH_4) ₂ SO ₄	Sulfato de magnesio MgSO ₄ ·7 H ₂ O	Fosfato de potasio K ₂ HPO ₄	Nitrato de calcio Ca(NO ₃) ₂
Medio Norris diluido	0.2 g	0.4 g	0.1 g	0.0 g
Medio 9K	3.0 g	0.5 g	0.5 g	0.1 g

En el caso de los medios con adición de Ag⁺ y de Fe³⁺, la preparación fue un poco más compleja. Primero se pesaron los reactivos propios del medio (9K o Norris), se disolvieron en aproximadamente 300 ml de agua destilada y se llevó el pH a un valor entre 2.1 y 2.5; después se pesó el nitrato correspondiente, esto es, 3.3954 g de AgNO₃ equivalente a 0.02M Ag⁺ (2156 ppm) y/o 9.67 g de Fe(NO₃)₃ equivalente a 0.04M Fe³⁺ (2233.6 ppm) y se disolvió lenta y

cuidadosamente, para no obtener precipitados, en aproximadamente 300 ml de agua destilada; se mezclaron ambas partes, se adicionó agua destilada casi hasta la marca, se ajustó el pH y finalmente se aforó.

3.4.5 Pruebas preliminares

Muchas de las condiciones de trabajo fueron establecidas en trabajos previos; sin embargo, para establecer algunas condiciones, tales como conjunto de electrodos minerales, agitación, velocidad de barrido y concentración de iones Ag^+ y Fe^{3+} a adicionar, fue necesario hacer algunas pruebas preliminares para fijar las condiciones de trabajo finales.

Dichas pruebas preliminares consistieron en hacer estudios de voltamperometría (cíclica o lineal) en sentido anódico en los electrolitos con valores de pH y temperaturas preestablecidos, con distintos electrodos de trabajo del mismo mineral; con el mismo electrodo mineral varias veces; con y sin agitación; con distintas velocidades de barrido y con distintas concentraciones iónicas de Ag^+ y Fe^{3+} .

También se usó la técnica de Ruido Electroquímico como prueba preliminar, para corroborar la continuidad en la superficie de los electrodos, así como para ver la estabilidad de las señales de potencial y corriente registradas.

3.4.6 Pruebas electroquímicas

En el presente estudio se empleó la técnica de Voltamperometría Lineal.

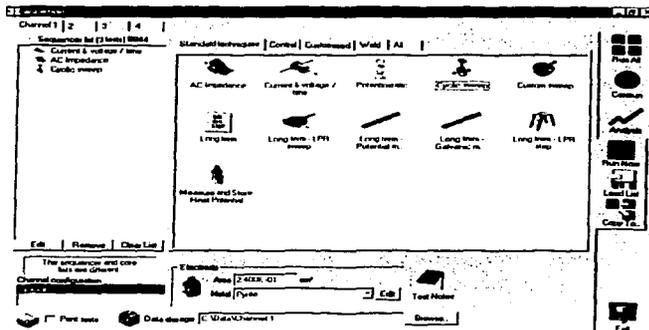
Los ensayos electroquímicos se hicieron en los medios Norris diluido y 9K en función del pH y a distintas temperaturas, para lo cual se montó el sistema electroquímico de tres electrodos en el electrolito (Norris diluido ó 9K), pH (1.0, 1.5, 2.0, 4.0 ó 7.0) y temperatura (ambiente, 35, 45 ó 68 °C) correspondientes, se conectó al potencióstato, se introdujeron las condiciones de trabajo en el software del equipo y se trazaron los voltamperogramas. Las pruebas se realizaron sin agitación.

3. Experimental

La secuencia en que se realizaron las pruebas electroquímicas definitivas es la siguiente:

- 1 Trazo de los voltamperogramas lineales en sentido anódico de los tres electrodos minerales, en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas.
- 2 Trazo de los voltamperogramas lineales en sentido anódico de los tres electrodos minerales, en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Ag^+ .
- 3 Trazo de los voltamperogramas lineales en sentido anódico de los tres electrodos minerales, en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Fe^{3+} .
- 4 Trazo de los voltamperogramas lineales en sentido anódico de los tres electrodos minerales, en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Ag^+ y de Fe^{3+} .

A continuación se muestra la ventana principal del software, en donde se indica la técnica con la que se desea trabajar, la superficie expuesta del electrodo de trabajo y el material de éste.

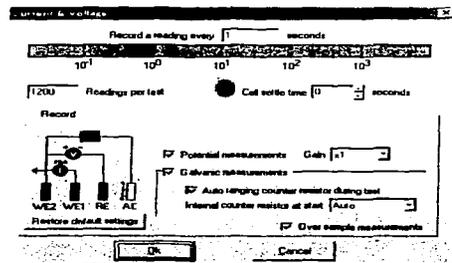


3. Experimental

Las condiciones de trabajo suministradas a cada técnica son las siguientes:

• *Ruido electroquímico:*

- Técnica: current & voltage / time;
- Lecturas cada: 1 segundo;
- Lecturas por prueba: 1200.



⇒ *Voltamperometría lineal:*

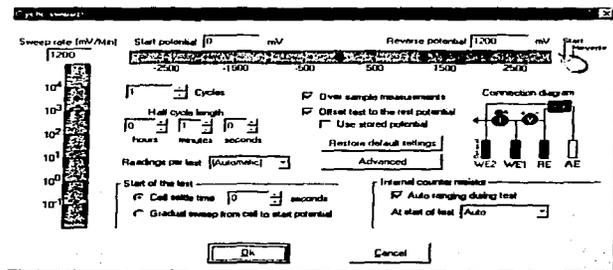
- Técnica: cyclic sweep;
- Barrido: 0 a 2000 mV en circuito abierto (a partir de E_0);
- Velocidad de barrido: 1200 mV/min;
- N° de ciclos: 0,5.

⇒ *Voltamperometría cíclica:*

- Técnica: cyclic sweep;
- Barrido: 0 a 1200 mV en circuito abierto (a partir de E_0);
- Velocidad de barrido: 1200 mV/min;
- N° de ciclos: 1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. Experimental



3.4.7 Determinación del potencial de oxidación

El potencial de oxidación, E_{ox} , de cada una de las pruebas realizadas se determinó a partir de los voltamperogramas lineales generados. El software proporciona el valor de la corriente de oxidación, i_{ox} , por lo tanto, a partir de ese valor de corriente se lee en la gráfica el respectivo valor de potencial. El valor de potencial de reposo, E_0 , fue registrado por el software antes de iniciar cada prueba.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan sólo algunos resultados representativos de todo el trabajo realizado, pues debido a la gran cantidad de gráficas generadas no es posible incluir todos los resultados en este capítulo. Los resultados completos se presentan en el anexo I.

Todos los potenciales están referidos al electrodo saturado de calomel (E Vs ESC).

4.1 Pruebas preliminares

4.1.1 Similitud de electrodos minerales

Para comenzar las pruebas preliminares, se hizo una valoración de la respuesta electroquímica de cada uno de los electrodos minerales, con el fin de vislumbrar la similitud entre ellos. Las figuras 1, 2 y 3 muestran los voltamperogramas cíclicos de distintos electrodos (Cp, Py y Par (Cp-Py)) del mismo mineral los cuales revelan la divergencia en la respuesta electroquímica.

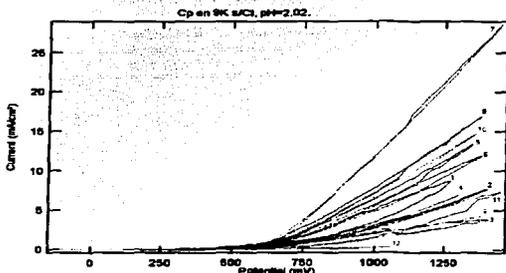


Fig. 1. Voltamperogramas de 12 electrodos minerales de calcopirita en medio 9K a pH 2.02 y a temperatura ambiente.

4. Resultados y discusión

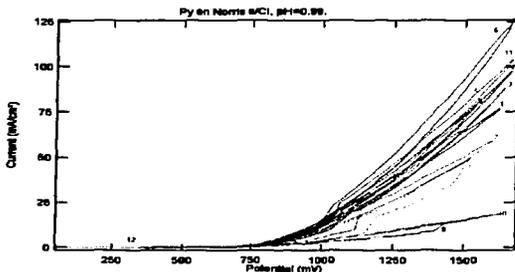


Fig. 2. Voltamperogramas de 12 electrodos minerales de pirita en medio Norris diluido a pH 0.99 y a temperatura ambiente.

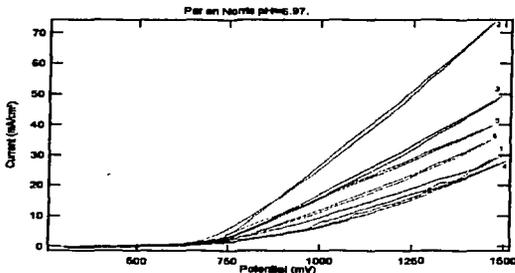


Fig. 3. Voltamperogramas de 6 electrodos minerales de calcopirita-pirita en el medio Norris diluido a pH 6.97 y a temperatura ambiente.

En las figuras 1, 2 y 3 se observa que no hay similitud entre las curvas generadas con los distintos electrodos minerales, pese a que todos los electrodos minerales se hicieron a partir de un mismo trozo de calcopirita y de

4. Resultados y discusión

un mismo trozo de pirita, pues es sabido que uno de los mayores problemas de trabajar con minerales masivos es la heterogeneidad en la composición de éstos, por lo que es difícil tener reproducibilidad de resultados si se utilizan distintos electrodos minerales.

4.1.2 *Reproducibilidad de resultados*

Dado que los resultados obtenidos con los 3 conjuntos de electrodos de trabajo mostraron diferencias en el comportamiento electroquímico, se hizo una evaluación del comportamiento electroquímico de los electrodos minerales de manera individual, para verificar la reproducibilidad de resultados utilizando sólo un electrodo de cada mineral. Las figuras 4, 5 y 6 muestran los voltamperogramas cíclicos por quintuplicado de un mismo electrodo de cada mineral.

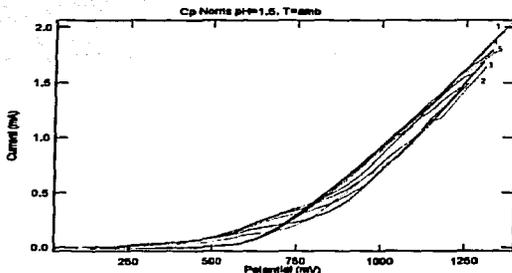


Fig. 4. Calcopirita en medio Norris diluido a pH 1.50 y a temperatura ambiente.

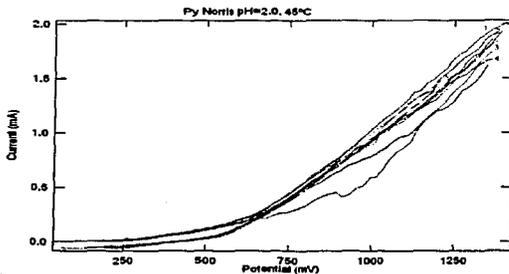


Fig. 5. Pirita en medio Norris diluido a pH 2.00 y a 45°C.

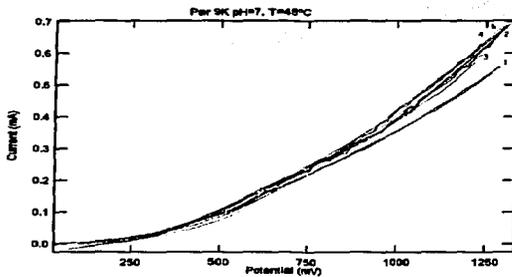


Fig. 6. Par calcopirita-pirita en medio 9K a pH 7.00 y a 45°C.

En las figuras 4, 5 y 6 se observa que las 5 repeticiones voltamperométricas con un mismo electrodo mineral son muy cercanas una de otra, prácticamente sobrepuestas, lo que indica que se tiene una buena reproducibilidad de resultados utilizando el mismo electrodo mineral.

4. Resultados y discusión

4.1.3 Ruido Electroquímico

Previo a las pruebas electroquímicas, se realizó un estudio de ruido electroquímico para ver la continuidad en la superficie del electrodo de trabajo y la estabilidad en las señales obtenidas, tanto de corriente como de potencial. Las figuras 7 y 8, para calcopirita y pirita respectivamente, muestran las señales de ruido electroquímico: fluctuaciones de corriente (en la parte superior) y el cambio de potencial (en la parte inferior) a través del tiempo.

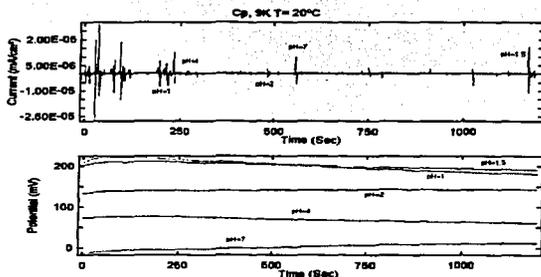


Fig. 7. Calcopirita en medio 9K a distintos valores de pH y a temperatura ambiente.

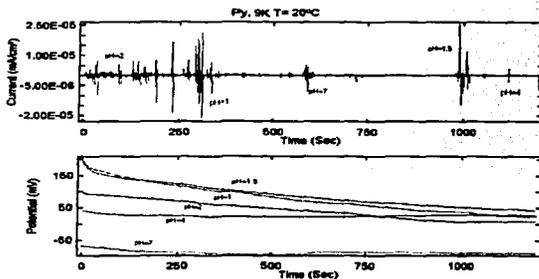


Fig. 8. Pirita en medio 9K a distintos valores de pH y a temperatura ambiente.

En la primera sección de las figuras 7 y 8 se observa que las fluctuaciones de corriente son más y mayores, cuanto mayor es la concentración de protones en el electrolito. Si se comparan los espectros de ambos minerales, podemos percibir que se tiene mayor actividad en la pirita que en la calcopirita, pues la señal obtenida es más estable en la figura 7 que en la figura 8.

En la segunda sección de las figuras 7 y 8, se observa que el potencial tiende a disminuir con el transcurso del tiempo; sin embargo, las variaciones no van más allá de 200 mV en los 1200 segundos de prueba, de aquí que se diga que ambos sistemas presentan continuidad superficial.

4.1.4 Selección de condiciones de trabajo

4.1.4.1 Influencia de la agitación

Se hicieron pruebas con y sin agitación del medio, para ver su efecto sobre las curvas. Las figuras 9 y 10 muestran curvas de voltamperometría lineal comparativas con y sin agitación.

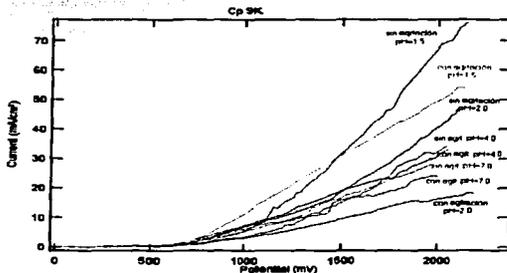


Fig. 9. Pares de curvas de calcopirita en medio 9K a distintos valores de pH y a temperatura ambiente, con y sin agitación magnética.

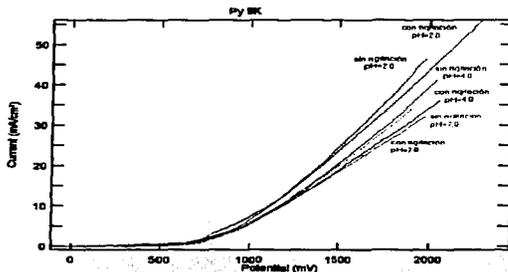


Fig. 10. Pares de curvas de pirita en medio 9K a distintos valores de pH y a temperatura ambiente, con y sin agitación magnética.

En las figuras 9 y 10, en cada una de las parejas de curvas con el mismo valor de pH, con y sin agitación magnética, se distingue que la curva correspondiente al experimento sin agitación presenta una mayor intensidad de corriente a un mismo valor de potencial que para el caso con agitación. Éste comportamiento se debe a que, al no haber agitación, los productos de oxidación permanecen en la superficie del electrodo de trabajo y en la solución circundante, mientras que con la agitación los productos de oxidación se desprenden gradualmente de la superficie del electrodo de trabajo puesto que la solución se está homogeneizando conforme ocurren los procesos de óxido reducción, siendo más marcado este efecto en el caso de la calcopirita debido a que sobre ésta pueden formarse varias películas durante la oxidación, tales como Fe_2O_3 , S^0 , CuS o polisulfuros como CuS_2 o CuFeS_4^{50} . Sin embargo, los experimentos definitivos se hicieron sin agitación, dado que la agitación magnética interfiere con la señal real del sistema debido a que su campo magnético funge también como inductor.

4.1.4.2 Velocidad de barrido

Con el fin de encontrar una velocidad de barrido adecuada, se hicieron pruebas con distintas velocidades. En la figura 11 se muestran tres voltamperogramas de un ciclo anódico y catódico realizados a tres velocidades de barrido.

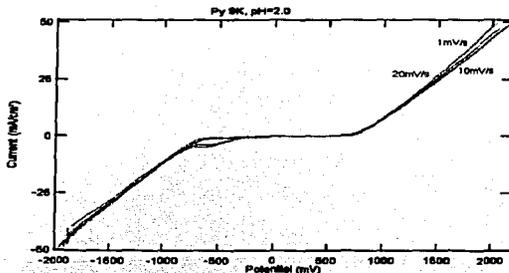


Fig. 11. Pirita en medio 9K a pH 2.0 y temperatura ambiente, a velocidad de barrido de 1, 10 y 20 mV/s.

En la figura 11 se observa que las 3 curvas con velocidades de barrido distintas están prácticamente superpuestas, por lo que la velocidad de barrido utilizada para todas las pruebas fue la de 20mV/s dado que varios de los autores de trabajos utilizando ésta técnica, emplean esta velocidad de barrido.

4. Resultados y discusión

4.1.4.3 Concentración de iones a adicionar

Para determinar la cantidad de Ag^+ y de Fe^{3+} a adicionar, se hicieron algunas pruebas agregando distintas concentraciones de éstos. Las figuras 12, 13, 14 y 15 presentan curvas de voltamperometría cíclica de Cp y Py comparativas sin catión agregado y con adiciones de Ag^+ y/o de Fe^{3+} .

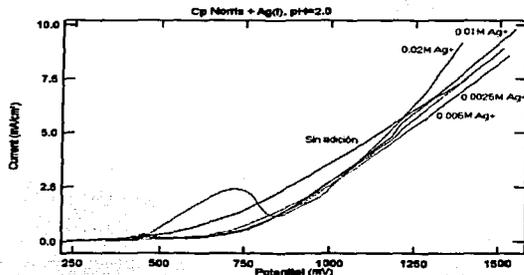


Fig. 12. Calcopirita en medio Norris diluido a pH 2,00 y a temperatura ambiente: Sin adición de Ag^+ , y con adición de cuatro distintas concentraciones de Ag^+ (0,0025, 0,005, 0,01 y 0,02 M).

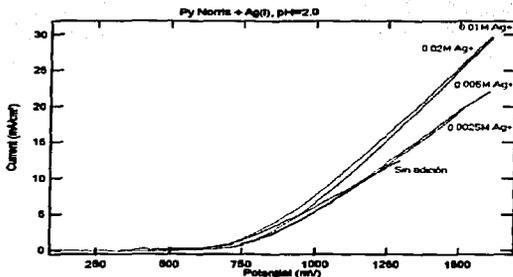


Fig. 13. Pirita en medio Norris diluido a pH 2,00 y a temperatura ambiente, bajo las mismas condiciones de concentración de Ag^+ utilizadas con la calcopirita.

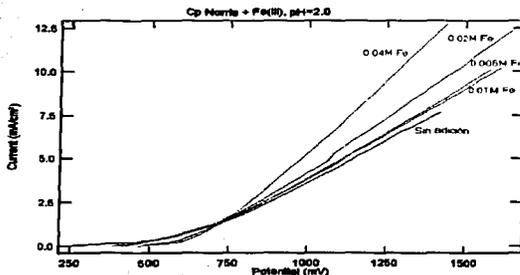


Fig. 14. Calcopirita en medio Norris diluido a pH 2.00 y a temperatura ambiente: Sin adición de Fe^{3+} y con adición de cuatro distintas concentraciones de Fe^{3+} (0.005, 0.01, 0.02 y 0.04 M).

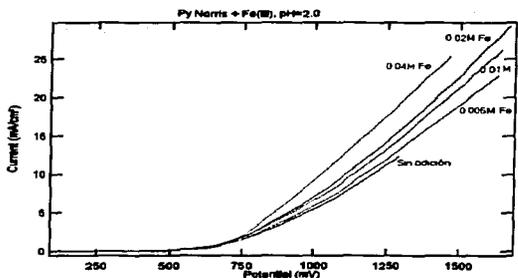


Fig. 15. Pirita en medio Norris diluido a pH 2.00 y a temperatura ambiente, bajo las mismas condiciones de concentración de Fe^{3+} utilizadas con la calcopirita.

En las figuras 12, 13, 14 y 15 se observa que con las más altas concentraciones de catión adicionado, esto es, con 0.02 M de Ag^+ y 0.04 M de Fe^{3+} , la oxidación del mineral ocurre con mayor facilidad que con las

concentraciones menores o que sin adición de iones. La respuesta de las concentraciones deja ver que se requieren concentraciones de por lo menos 0.01 M de Ag^+ y 0.02 M de Fe^{3+} para apreciar la influencia de estos cationes, por lo que para las pruebas electroquímicas se utilizaron como condiciones de trabajo finales las mayores concentraciones tanto de Ag(I) como de Fe(III) , esto es 0.02 y 0.04 M, respectivamente.

4.1.4.4 Otras condiciones de trabajo

Dado que el presente trabajo forma parte de un proyecto global de Biolixiviación de minerales se pretende caracterizar electroquímicamente el comportamiento de los minerales calcopirita, pirita y el par formado por éstos en las condiciones de trabajo utilizadas en los estudios de biolixiviación de minerales. En el presente trabajo se estudia la influencia del medio nutriente, del pH y de la temperatura en ausencia y en presencia de los iones Ag^+ reportado en la literatura como ion catalítico en el proceso de lixiviación y biolixiviación de calcopirita; así como del ion Fe^{3+} cuya función es el ataque químico al mineral y el cual es generado en el medio como consecuencia de la oxidación bacteriana del Fe(II) durante el proceso de biolixiviación. Los estudios electroquímicos con los tres electrodos minerales se realizaron en los medios nutrientes conocidos como medio 9K y medio Norris diluido, a pH's de 1.0, 1.5, 2.0 4.0 y 7.0 y a las temperaturas ambiente, 35, 45 y 68°C, en ausencia y en presencia de iones Ag^+ , de iones Fe^{3+} y de ambos. El medio 9K se utiliza en la biolixiviación de minerales con bacterias mesófilas por lo que la adición de iones se estudió en este medio a temperatura ambiente y a 35°C, el medio Norris se utiliza en la biolixiviación con bacterias termófilas por lo que la adición de iones en este medio se estudió a las temperaturas de 45°C y 68°C.

4.2 Pruebas electroquímicas

4.2.1 Calcopirita

4.2.1.1 Diagramas de voltamperometría lineal de calcopirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas.

Las figuras 16 y 17 muestran los voltamperogramas lineales del electrodo de calcopirita en el medio de cultivo 9K en función del pH y a 45°C, y a pH 2.0 en función de la temperatura, respectivamente.

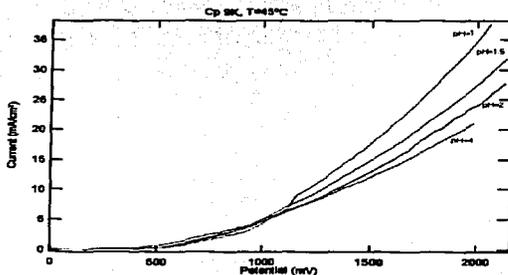


Fig. 16. Calcopirita en medio 9K a 45°C y a valores de pH 1.0, 1.5, 2.0 y 4.0.

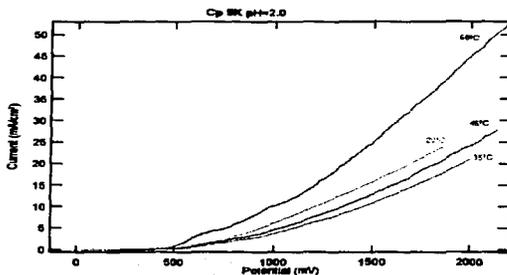


Fig. 17. Calcopirita en medio 9K a pH 2.0 y a temperaturas de 20, 35, 45 y 68 °C.

Las figuras 18 y 19 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de calcopirita en el medio nutriente Norris diluido a 20°C en función del pH, y a pH 4.0 a distintas temperaturas, respectivamente.

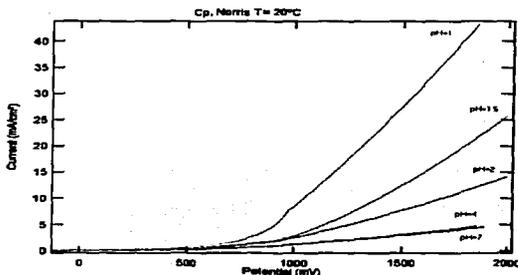


Fig. 18. Calcopirita en medio Norris a temperatura ambiente (20°C) y a valores de pH 1.0, 1.5, 2.0, 4.0 y 7.0.

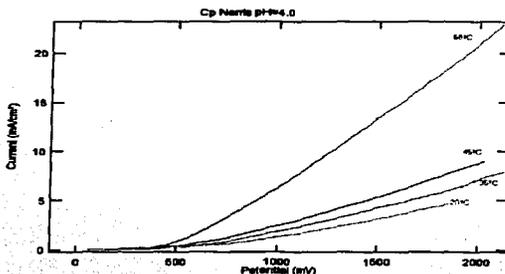
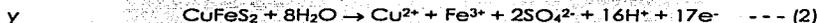
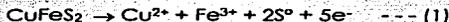


Fig. 19. Calcopirita en medio Norris a pH 4.0 en función de la temperatura.

Se ha reportado que la oxidación de la calcopirita a potenciales altos ocurre por combinación de las siguientes reacciones⁴¹:



La producción de azufre Vs sulfato depende principalmente de la temperatura y de la acidez de la solución; la formación de sulfato es favorecida cuando se incrementa la temperatura y disminuye la acidez³.

En las figuras 16 y 18, se observa que la calcopirita se oxida con mayor facilidad conforme disminuye el pH. En la figura 18 además se observa que las curvas correspondientes a pH 4.0 y a pH 7.0 prácticamente están sobrepuestas, por lo que se suprimió el trazo a este último valor de pH para las demás temperaturas en ambos medios. En las figuras 17 y 19 se observa que la oxidación de la calcopirita se facilita con el incremento de la temperatura, pues con ello se facilita la descomposición de la película pasivante. Además de que las especies presentan mayor movilidad conforme aumenta la temperatura. Con respecto al medio se puede decir que en el medio 9K la calcopirita es más reactiva que en el medio Norris.

4.2.1.2 Diagramas de voltamperometría lineal de calcopirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Ag^+ .

El mecanismo catalítico de la plata en la disolución de la calcopirita ha sido considerado bajo un amplio rango de condiciones experimentales y se ha encontrado que una modificación en las condiciones del sistema (pH, temperatura, bacterias) puede cambiar las características del ataque²¹.

Las figuras 20 y 21 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de calcopirita en medio de cultivo 9K a 35°C y en medio Norris diluido a 45°C, ambos con adición de Ag^+ y en función del pH; en la figura 22 se muestra en los dos medios nutrientes, a pH 1.5 y a distintas temperaturas.

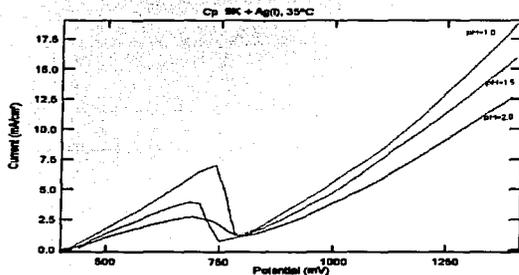


Fig. 20. Calcopirita en medio 9K con Ag^+ 0.02M a 35°C y a valores de pH de 1.0, 1.5 y 2.0.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

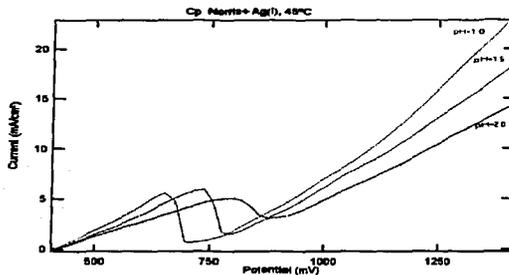


Fig. 21. Calcopirita en medio Norris con Ag^+ 0.02M a $45^\circ C$ y a valores de pH de 1.0, 1.5 y 2.0.

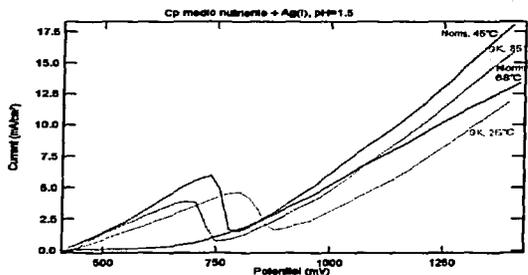
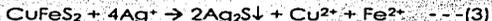


Fig. 22. Calcopirita en medio 9K a 25 y $35^\circ C$ y en medio Norris a 45 y $68^\circ C$, con Ag^+ 0.02M a pH 1.5.

En las figuras 20 y 21 se observa, al igual que en las pruebas en ausencia de plata, que la velocidad de oxidación de los minerales es mayor a menor pH. En todas las curvas con $Ag(I)$ se presenta un pico, el cual se suaviza a $68^\circ C$. El

potencial al cual se presenta esta señal varía con el pH y con la temperatura. Dicho pico podría ser debido a la oxidación del S_2^{2-} en presencia de la plata. Con respecto a la temperatura se observa además que las curvas correspondientes a 68°C están por debajo de las curvas realizadas a temperaturas inferiores.

Se ha propuesto el mecanismo del efecto catalítico de la plata sobre la calcopirita en ausencia de agentes oxidantes, de acuerdo a la siguiente reacción ⁵¹:



Esto es seguido por la oxidación de Ag_2S a altos potenciales de acuerdo a la reacción²¹:



La oxidación de la capa de sulfuro es acompañada por un decremento en la densidad de corriente. Este comportamiento es explicado por la saturación de la superficie del electrodo en Ag^+ y SO_4^{2-} , conduciendo a la formación de una capa porosa de Ag_2SO_4 sobre el S^0 producido por la reacción (4), de acuerdo a la reacción 5:²¹



Este Ag_2SO_4 no forma una capa totalmente protectora debido a los significativos valores de corriente.

El sulfuro de plata formado tiene un potencial de electrodo de 0.93V (Vs ENH) y actúa como cátodo, mientras que la calcopirita (0.52V, Vs ENH)⁵², hace la función de ánodo en el par galvánico formado, siendo esta última oxidada de acuerdo a la reacción (1).

4.2.1.3 Diagramas de voltamperometría lineal de calcopirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Fe^{3+} .

Las figuras 23, 24 y 25 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de calcopirita en medio 9K a temperatura ambiente, en medio Norris

diluido a 68 °C, ambos con adición de Fe^{3+} y a distintos valores de pH y a pH 1.0 en función de la temperatura, respectivamente.

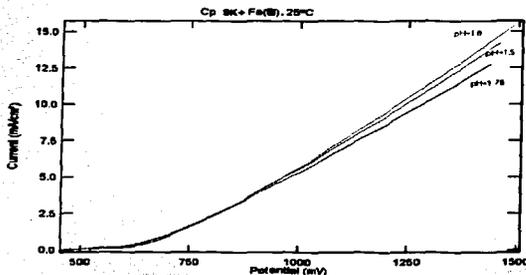


Fig. 23. Calcopirita en medio 9K con Fe^{3+} 0.04M a temperatura ambiente (25°C) y a valores de pH de 1.00, 1.50 y 1.76.

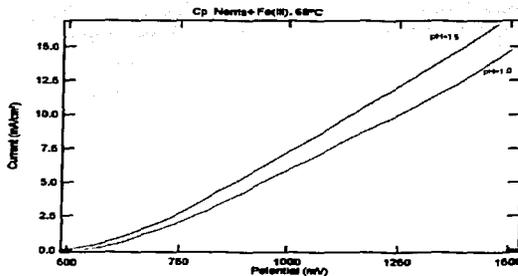


Fig. 24. Calcopirita en medio Norris con Fe^{3+} 0.04M a 68°C y a valores de pH de 1.00 y 1.50.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

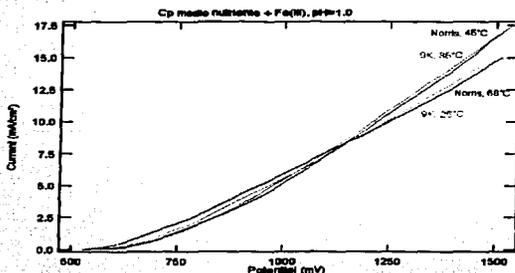
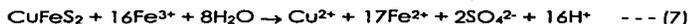
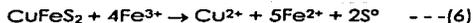


Fig. 25. Calcopirita en medio 9K a 25 y 35°C y en medio Norris a 45 y 68 °C, con Fe^{3+} 0.04M a pH 1.0.

En la figura 23 se observa que la tendencia en pH es la misma que la obtenida anteriormente, en ausencia y en presencia de plata, cuanto menor es el pH más fácil es la oxidación de la calcopirita. En la figura 24 se tiene que las dos curvas mostradas invierten el comportamiento, a pH 1.5 se tiene mayor respuesta en corriente que a pH 1.0, pero esto es por efecto de la temperatura de 68°C. En cuanto a la temperatura se observa en la figura 25 que no hay un orden en la posición de las curvas.

La oxidación de la calcopirita por efecto del ion férrico en soluciones ácidas produce azufre elemental, el cual tiende a cubrir las partículas de sólido y de este modo interfiere con el transporte de electrones y con el flujo de reactivos y productos entre la fase sólida y la solución⁵¹.

En soluciones ácidas en presencia de ion férrico la calcopirita se disuelve de acuerdo a las siguientes reacciones^{52, 54}:



FALLA DE ORIGEN

El azufre producido en la reacción (6) forma una capa más tenaz que el azufre producido en la reacción (1), lo que crea una barrera difusional más difícil de superar que cuando no se tienen agentes oxidantes.

4.2.1.4 Diagramas de voltamperometría lineal de calcopirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Ag^+ y Fe^{3+} .

Investigaciones previas han demostrado el efecto catalítico de la plata sobre la lixiviación de calcopirita en medios ácidos con $Fe(III)$ ^{4, 5}.

Las figuras 26, 27 y 28 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de calcopirita en medio 9K a 35°C, en medio Norris diluido a 45°C, ambos electrolitos con adición de Fe^{3+} y de Ag^+ y en función del pH, y a pH 1.5 en función de la temperatura.

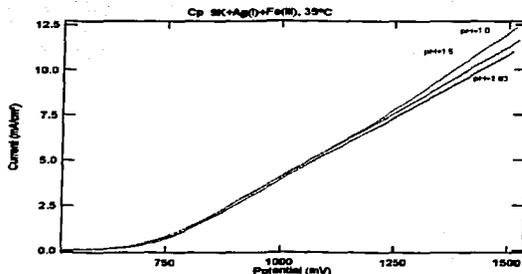


Fig. 26. Calcopirita en medio 9K con Ag^+ 0.02M y Fe^{3+} 0.04M a 35°C y a valores de pH de 1.00, 1.50 y 1.83.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

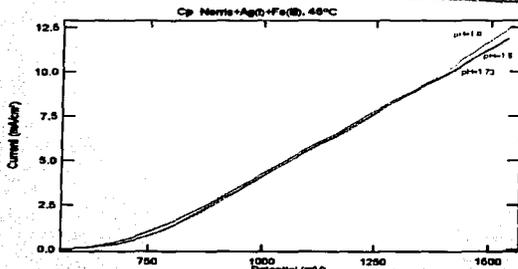


Fig. 27. Calcopirita en medio Norris con $Ag^+ 0.02M$ y $Fe^{3+} 0.04M$ a $45^\circ C$ y a valores de pH de 1.00, 1.50 y 1.73.

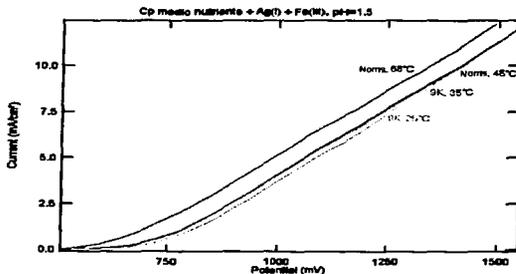


Fig. 28. Calcopirita en medio 9K a 25 y $35^\circ C$ y en medio Norris a 45 y $68^\circ C$, con $Ag^+ 0.02M$ y $Fe^{3+} 0.04M$ a pH 1.5.

En las figuras 26 y 27, las curvas a los distintos valores de pH se encuentran muy cercanas entre sí, no obstante, aún se observa la tendencia que se ha estado obteniendo con respecto al pH, la respuesta de oxidación es mayor con

el aumento en la concentración de H^+ en el electrolito. En la figura 28 se tiene que a las distintas temperaturas, la respuesta también es semejante excepto a $68^\circ C$ con la que la curva se mantiene con valores de corriente mayores que para las otras temperaturas.

Cuando la calcopirita ha reaccionado con iones Ag^+ forma rápidamente un precipitado negro azulado sobre la superficie de ésta. La presencia de Fe^{3+} es fundamental en la descomposición de la capa de Ag_2S y en la subsecuente disolución de la calcopirita, superando los problemas asociados con la capa superficial. La película de Ag_2S reacciona espontáneamente con el ion férrico de la solución⁵¹:



El ion férrico oxida el Ag_2S a Ag^+ y S^0 , ecuación (8). El ion Ag^+ así liberado reaccionará nuevamente con la calcopirita. Este azufre elemental formado sobre la superficie de la calcopirita es, en el caso de la reacción catalizada con plata, muy poroso.

El ion plata generado en (8) reacciona con la calcopirita regenerando el sulfuro de plata en la superficie de la calcopirita, reacción (3). Es decir, un proceso cíclico (catalítico), de destrucción de pares galvánicos en la superficie de reacción y creación de otros pares nuevos en sitios diferentes, por lo que continuamente se están activando zonas nuevas de la superficie de la calcopirita y por tanto su oxidación se está acelerando.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

4. Resultados y discusión

4.2.1.5 Determinación de potenciales de oxidación

En la tabla 1 se presentan los valores de E_0 de cada una de las pruebas de calcopirita realizadas

Medio		9K	Norris	Adición		Ag(I)	Fe(III)	Ag(I)+Fe(III)
T (°C)	pH	E_0 (mV Vs ESC)		T (°C)	pH	E_0 (mV Vs ESC)		
20	1.0	-115.5	-121.9	Medio 9K				
	1.5	18.8	17.8	25	1.0	416.7	471.1	515.4
	2.0	-119.5	21.6		1.5	418.5	476.5	521.2
	4.0	-180.2	-116.8		2.0	414.4	459.5	507.3
	7.0	-267.7	-91.2	Medio Norris diluido				
35	1.0	99.8	209.6	35	1.0	412.2	520.7	550.9
	1.5	131.7	147.6		1.5	414.1	513.4	538.2
	2.0	19.0	167.3		2.0	403.6	487.1	525.5
	4.0	-60.3	145.9	Medio Norris diluido				
45	1.0	84.7	170.6	45	1.0	410.1	555.3	568.2
	1.5	163.5	214.6		1.5	412.9	535.2	560.0
	2.0	152.8	196.4		2.0	408.9	505.1	558.9
	4.0	11.1	49.1	Medio Norris diluido				
68	1.0	152.1	178.3	68	1.0	442.9	530.9	556.9
	1.5	195.6	205.9		1.5	435.1	491.3	508.4
	2.0	190.8	101.9		2.0	397.4	X	X
	4.0	20.8	140.7	Medio Norris diluido				

Tabla 4.1. Potenciales de reposo, E_0 , de calcopirita en los medios nutrientes Norris diluido y 9K sin adiciones y en presencia de Ag^+ y/o de Fe^{3+} , en función del pH y a distintas temperaturas.

Con los valores de E_0 (Vs ESC) reportados en la tabla 1 se ve que, sin adición de cationes, éste tiende a disminuir con el aumento de pH, y a aumentar con el incremento de temperatura, esto último de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{--- (9)}$$

en donde se ve que el potencial es proporcional a la temperatura. Si se consideran concentraciones unitarias de las especies participantes en (9), excepto de H^+ , se ve también que el valor de pH es inversamente proporcional al potencial, por lo que se tiene un potencial condicional:

$$E' = E_0 - \frac{RT}{nF} pH \quad \text{--- (10)}$$

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

4. Resultados y discusión

El potencial de reposo en presencia de Ag^+ aumenta en relación con el potencial en ausencia de Ag^+ debido a la formación de Ag_2S en la superficie del electrodo²¹. En presencia de Fe^{3+} el E_0 es mayor que con la adición de Ag^+ , pues se refleja además la respuesta del par Fe^{3+}/Fe^{2+} , cuyo potencial es de 0.77V Vs ENH. Y cuando se tienen los dos cationes presentes E_0 se incrementa más, pues se tiene una contribución entre la formación de la película de Ag_2S y el efecto del Fe^{3+} .

En la tabla 2 se presentan los valores de E_{ox} de cada una de las pruebas de calcopirita realizadas

Medio		9K	Norris	Adición		Ag(I)	Fe(III)	Ag(I)+Fe(III)
T (°C)	pH	E_{ox} (mV Vs ESC)		T (°C)	pH	E_{ox} (mV Vs ESC)		
20	1.0	511.0	522.0	25	Medio 9K			
	1.5	523.0	505.0		1.0	451	652	718
	2.0	458.0	448.0		1.5	457	647	717
	4.0	378.0	267.0		2.0	461	626	727
	7.0	283.0	256.0					
35	1.0	622.0	584.0	35	1.0	441	670	701
	1.5	557.0	539.0		1.5	460	653	692
	2.0	499.0	511.0		2.0	451	623	705
	4.0	416.0	390.0		Medio Norris diluido			
45	1.0	595.0	599.0	45	1.0	445	676	691
	1.5	553.0	574.0		1.5	648	648	689
	2.0	529.0	491.0		2.0	441	698	668
	4.0	408.0	339.0					
68	1.0	548.0	550.0	68	1.0	666	606	643
	1.5	524.0	503.0		1.5	668	574	601
	2.0	497.0	433.0		2.0	452	X	X
	4.0	416.0	409.0					

Tabla 4.2. Potenciales de oxidación, E_{ox} , de calcopirita en los medios nutrientes Norris diluido y 9K sin adiciones y en presencia de Ag^+ y/o de Fe^{3+} , en función del pH y a distintas temperaturas.

Los valores de E_{ox} mostrados en la tabla 2, en general, revelan que éste tiende a disminuir con el aumento de la temperatura. En cuanto al pH se observa que con el medio solo y en presencia de Fe^{3+} , el E_{ox} tiende a disminuir con el incremento de pH; en presencia de Ag^+ y Fe^{3+} el potencial permanece prácticamente constante, y en presencia de Ag^+ , E_{ox} tiende a aumentar

proporcionalmente con el valor de pH a temperatura ambiente, mientras que a 35 y 45 °C aumenta y después disminuye, teniendo el máximo en pH 2.0 y a 68°C disminuye al aumentar el pH.

Comparando la diferencia entre los valores de E_0 y de E_{ox} se tiene que la calcopirita comienza a oxidarse más rápidamente en presencia de Ag^+ , después en presencia de Fe^{3+} , posteriormente en presencia de ambos cationes y la oxidación tarda más en presentarse cuando no hay adición alguna.

4.2.2 Pirita

4.2.2.1 Diagramas de voltamperometría lineal de pirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas.

Las figuras 29 y 30 muestran los voltamperogramas lineales del electrodo de pirita en el medio de cultivo 9K en función del pH y a 20°C, y a pH 4.0 en función de la temperatura, respectivamente.

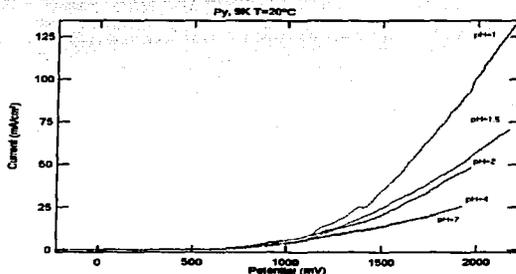


Fig. 29. Pirita en medio 9K a temperatura ambiente y a valores de pH 1.0, 1.5, 2.0, 4.0 y 7.0.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

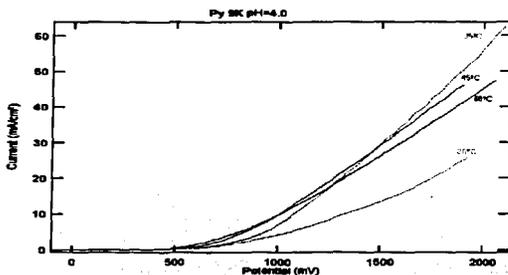


Fig. 30. Pirita en medio 9K a pH 4.0 y a temperaturas de 20, 35, 45 y 68 °C.

Las figuras 31 y 32 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de pirita en el medio nutriente Norris diluido a 35°C en función del pH, y a pH 2.0 a distintas temperaturas, respectivamente.

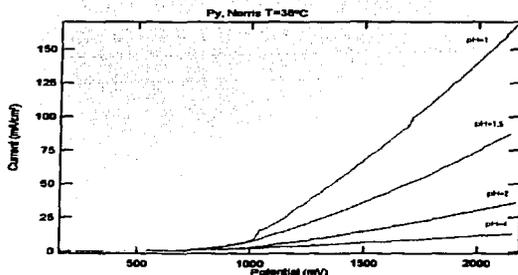


Fig. 31. Pirita en medio Norris a 35°C y a valores de pH 1.0, 1.5, 2.0 y 4.0.

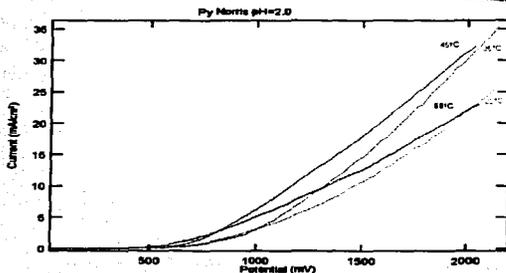


Fig. 32. Pirita en medio Norris a pH 2.0 y a temperaturas de 20, 35, 45 y 68 °C.

En las figuras 29 y 31 se observa que el comportamiento de la pirita con respecto al pH es el mismo que el obtenido con la calcopirita, a mayor pH mayor facilidad de oxidación. En las figuras 30 y 32 se tiene que la tendencia de la temperatura no está claramente definida. En cuanto al medio se advierte que en el medio 9K la oxidación es más rápida que en el medio Norris diluido.

Wrabetz y Sato⁵⁵ concluyeron que en la primera etapa de la oxidación de sulfuros minerales se producen iones metálicos y azufre elemental:



Esto es presumiblemente seguido por una segunda etapa electroquímica en donde iones Fe^{2+} son oxidados a Fe^{3+} . Después ocurre la conversión de S^0 a SO_4^{2-} en una reacción de oxidación puramente química, siendo los productos finales de reacción iones Fe^{3+} y SO_4^{2-} . La reacción anódica completa es:



A potenciales anódicos bajos, la disolución se lleva a cabo predominantemente por la reacción (11), mientras que la reacción (12) predomina a altos potenciales.

4.2.2.2 Diagramas de voltamperometría lineal de pirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Ag^+ .

Las figuras 33, 34 y 35 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de pirita en medio de cultivo 9K a temperatura ambiente, en medio Norris diluido a 68°C , ambos con adición de Ag^+ y en función del pH, y a pH 1.0 a distintas temperaturas, respectivamente.

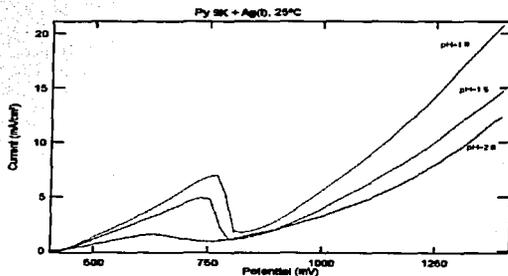


Fig. 33. Pirita en medio 9K con Ag^+ 0.02M a 25°C y a valores de pH de 1.0, 1.5 y 2.0.

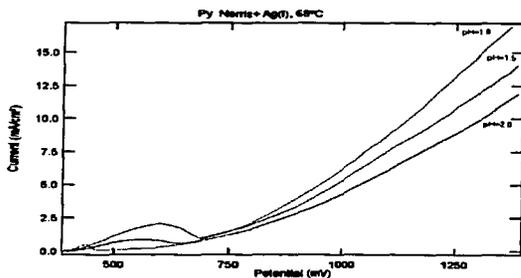


Fig. 34. Pirita en medio Norris con Ag^+ 0.02M a 68°C y a valores de pH de 1.0, 1.5 y 2.0.

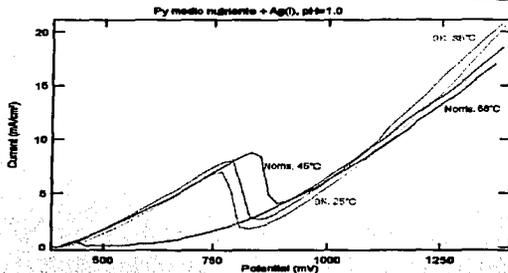


Fig. 35. Pirita en medio 9K a 25 y 35°C y en medio Norris a 45 y 68°C, con Ag^+ 0.02M a pH 1.0.

En las figuras 33 y 34 se observa que la disolución de la pirita se lleva a cabo más rápidamente a pH 1.0, después a pH 1.5 y más lentamente a pH 2.0, como se ha visto en las figuras anteriores. En todas las curvas se presenta un pico entre 500 y 800 mV aproximadamente, el cual se atenúa a 68°C, como sucedió con la calcopirita. En cuanto a la temperatura además se observa que en el medio 9K a 35°C se tiene la reacción catódica más favorecida que a las otras temperaturas.

El efecto catalítico del ion plata sobre la pirita, siguiendo el efecto establecido para la calcopirita, es de acuerdo a la siguiente reacción:



Seguido por la oxidación de Ag_2S , como sucede con la calcopirita, de acuerdo a la reacción (4).

En este caso el sulfuro de plata también actúa como cátodo, ya que su potencial de electrodo (0.93V, Vs ENH) es más positivo que el de pirita (0.63V, Vs ENH)⁵² que funge como ánodo en el par galvánico formado, siendo esta última oxidada de acuerdo a la reacción (11).

4.2.2.3 Diagramas de voltamperometría lineal de pirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Fe^{3+} .

Las figuras 36, 37 y 38 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de pirita en medio 9K a 35°C, en medio Norris diluido a 68 °C, ambos con adición de Fe^{3+} y a distintos valores de pH, y a pH 1.5 en función de la temperatura, respectivamente.

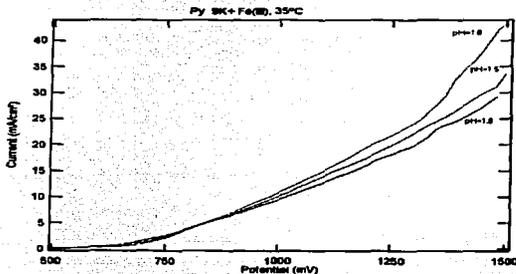


Fig. 36. Pirita en medio 9K con Fe^{3+} 0,04M a 35°C y a valores de pH de 1.0, 1.5 y 1.8.

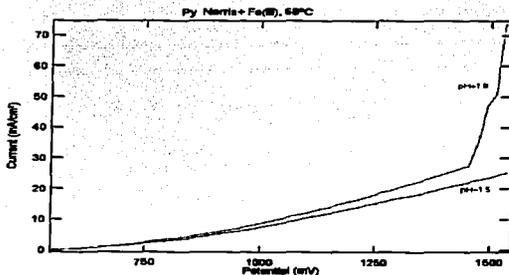


Fig. 37. Pirita en medio Norris con Fe^{3+} 0,04M a 68°C y a valores de pH de 1.0 y 1.5.

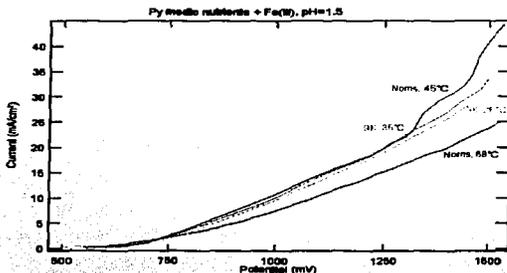
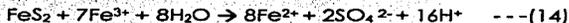


Fig. 38. Pirita en medio 9K a 25 y 35°C y en medio Norris a 45 y 68°C, Fe^{3+} 0.04M a pH 1.5.

En las figuras 36 y 37, una vez más se hace notar que la facilidad de oxidación es dependiente de la concentración de protones en el electrolito, cuanto más elevada es la concentración más fácil se lleva a cabo la oxidación del mineral. Respecto a la temperatura, en la figura 38 se observa que la disolución es mejor con las temperaturas de 45 y 35°C, en el medio Norris y 9K respectivamente, y menor a 68°C.

La pirita es químicamente oxidada por el ion férrico de acuerdo a la reacción (14)⁵⁶:



4.2.2.4 Diagramas de voltamperometría lineal de pirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Ag^+ y Fe^{3+} .

Las figuras 39, 40 y 41 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de pirita en medio 9K a 25°C, en medio Norris diluido a 45°C, ambos

electrolitos con adición de Fe^{3+} y de Ag^+ y en función del pH, y a pH 1.5 en función de la temperatura.

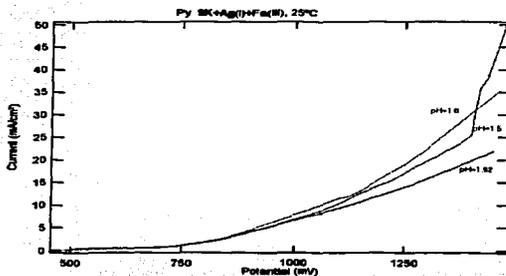


Fig. 39. Pirita en medio 9K con Ag^+ 0.02M y Fe^{3+} 0.04M a 35°C y a valores de pH de 1.00, 1.50 y 1.92.

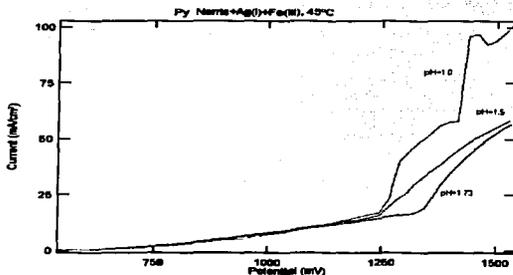


Fig. 40. Pirita en medio Norris con Ag^+ 0.02M y Fe^{3+} 0.04M a 45°C y a valores de pH de 1.00, 1.50 y 1.73.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

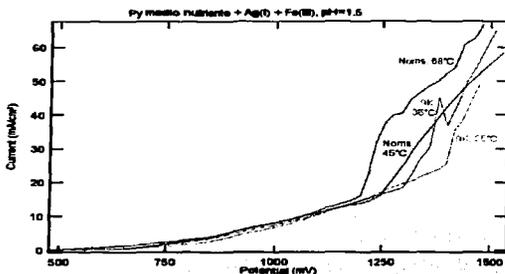


Fig. 41. Pirita en medio 9K a 25 y 35°C y en medio Norris a 45 y 68°C, con Ag^+ 0.02M y Fe^{3+} 0.04M a pH 1.5.

En las figuras 39 y 40 se observa la tendencia que se ha estado obteniendo relativa al pH, la oxidación es mayor con la disminución del valor de pH. En la figura 41 se tiene que la oxidación es más fácil con el aumento de la temperatura.

Al igual que sucede en el caso de la calcopirita, al reaccionar la pirita con iones Ag^+ se forma un precipitado de Ag_2S sobre la superficie de ésta, la presencia de Fe^{3+} favorece la descomposición de la capa de Ag_2S y la sucesiva disolución de la pirita. La capa de Ag_2S reacciona espontáneamente con el ion férrico de la solución, el ion férrico oxida al Ag_2S a Ag^+ y S^0 , de acuerdo a la reacción (8). El ion Ag^+ liberado reaccionará nuevamente con la pirita, reacción (13). Es decir, un proceso cíclico (catalítico) de destrucción de pares galvánicos en la superficie de reacción y creación de otros pares nuevos en sitios diferentes, por lo que continuamente se están activando zonas nuevas de la superficie de la pirita y por tanto su oxidación se está acelerando.

4. Resultados y discusión

4.2.2.5 Determinación de potenciales de oxidación

En la tabla 3 se presentan los valores de E_0 de cada una de las pruebas de pirita realizadas.

Medio		9K	Norris	Adición		Ag(I)	Fe(III)	Ag(I)+Fe(III)	
T (°C)	pH	E_0 (mV Vs ESC)		T (°C)	pH	E_0 (mV Vs ESC)			
20	1.0	218.7	-51.6	25	2.0	Medio 9K			
	1.5	182.1	94.0			1.0	414.1	477.6	479.0
	2.0	-12.8	132.8			1.5	420.7	473.4	483.2
	4.0	-58.9	49.8			2.0	408.7	483.7	459.0
	7.0	-197.2	-99.1						
35	1.0	64.3	186.7	35	2.0	1.0	408.7	519.5	523.1
	1.5	150.0	168.9			1.5	414.3	513.3	523.0
	2.0	189.1	185.9			2.0	413.8	498.9	513.5
	4.0	130.8	177.7			Medio Norris diluido			
45	1.0	-12.0	16.7	45	2.0	1.0	404.4	560.8	543.9
	1.5	-54.5	60.2			1.5	413.6	550.6	548.7
	2.0	17.0	38.3			2.0	403.6	542.0	549.7
	4.0	-87.7	0.0						
68	1.0	120.7	149.9	68	2.0	1.0	389.4	547.3	562.1
	1.5	106.6	171.8			1.5	401.1	556.1	495.5
	2.0	26.6	60.7			2.0	400.9	X	X
	4.0	81.2	-27.7						

Tabla 4.3. Potenciales de reposo. E_0 Vs ESC, de pirita en los medios nutrientes Norris diluido y 9K sin adiciones y en presencia de Ag^+ y/o de Fe^{3+} , en función del pH y a distintas temperaturas.

De la tabla 3 se observa que E_0 tiende a disminuir con el aumento de pH, con respecto a la temperatura el comportamiento no está bien definido, pues a pH 1.0 y 1.5 disminuye desde temperatura ambiente hasta 45°C y después aumenta en 68°C, y a pH 2.0 y 4.0 se incrementa el potencial de 20 a 35°C, disminuye a 45°C y vuelve a aumentar a 68°C.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4. Resultados y discusión

En la tabla 4 se presentan los valores de E_{ox} de cada una de las pruebas de pirita realizadas.

Medio		9K	Norris	Adición		Ag(I)	Fe(III)	Ag(I)+Fe(III)
T (°C)	pH	E_{ox} (mV)		T (°C)	pH	E_{ox} (mV)		
20	1.0	799.0	762.0	25	1.0	Medio 9K		
	1.5	770.0	740.0			462	681	733
	2.0	661.0	643.0			460	684	760
	4.0	544.0	470.0			467	675	693
	7.0	517.0	246.0					
35	1.0	774.0	817.0	35	1.0	447	712	853
	1.5	720.0	760.0		458	683	766	
	2.0	687.0	698.0		460	650	724	
	4.0	657.0	514.0		Medio Norris diluido			
45	1.0	732.0	715.0	45	1.0	435	744	849
	1.5	715.0	665.0		451	690	750	
	2.0	653.0	629.0		434	665	723	
	4.0	567.0	449.0					
68	1.0	647.0	659.0	68	1.0	438	692	761
	1.5	607.0	593.0		439	625	732	
	2.0	585.0	517.0		454	X	X	
	4.0	515.0	338.0					

Tabla 4.4. Potenciales de oxidación, E_{ox} Vs ESC, de pirita en los medios nutrientes Norris diluido y 9K sin adiciones y en presencia de Ag^+ y/o de Fe^{3+} , en función del pH y a distintas temperaturas.

En la tabla 4 se ve que los valores de E_{ox} disminuyen con el aumento de la temperatura. Referente al pH se observa que el potencial de oxidación es más pequeño cuando aumenta el pH, excepto en el caso de adición de Ag^+ en donde aumenta ligeramente al aumentar el pH.

En cuanto al comportamiento en función de la adición de cationes, se observa lo mismo que en el caso de la calcopirita, la oxidación es favorecida en presencia de Ag^+ , después en presencia de Fe^{3+} , posteriormente en presencia de ambas especies y finalmente sin adición.

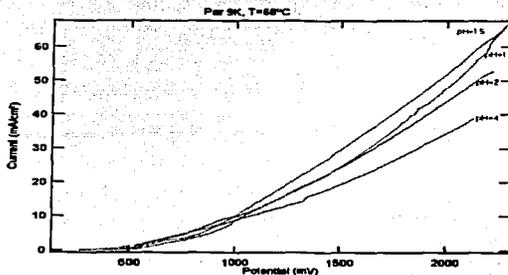
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2.3 Par galvánico calcopirita-pirita

Se ha demostrado que la pirita tiene un efecto positivo en la lixiviación de calcopirita. Éstos establecen un par galvánico en el que el comportamiento catódico de la primera (E_0 más noble), acelera la disolución anódica de la segunda (E_0 más activo)⁵⁷.

4.2.3.1 Diagramas de voltamperometría lineal de calcopirita-pirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas.

Las figuras 42 y 43 muestran los voltamperogramas lineales del electrodo de calcopirita-pirita en el medio 9K en función del pH y a 68°C, y a pH 1.0 en función de la temperatura, respectivamente.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

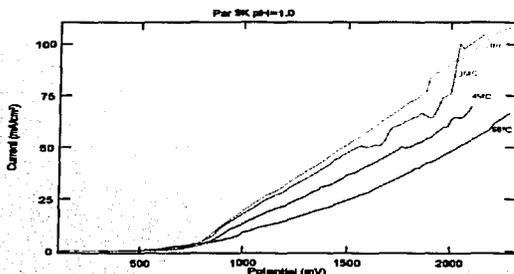


Fig. 43. Calcopirita-pirita en medio 9K a pH 1.0 y a temperaturas de 20, 35, 45 y 68 °C.

Las figuras 44 y 45 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de calcopirita-pirita en el medio nutriente Norris diluido a 45°C en función del pH, y a pH 1.5 a distintas temperaturas, respectivamente.

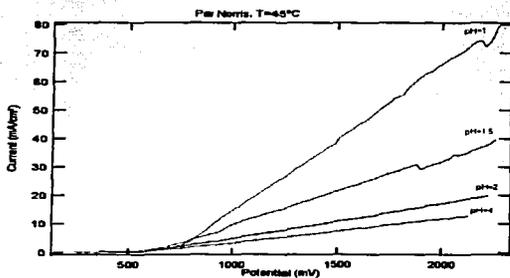


Fig. 44. Calcopirita-pirita en medio Norris a 45°C y a valores de pH 1.0, 1.5, 2.0 y 4.0.

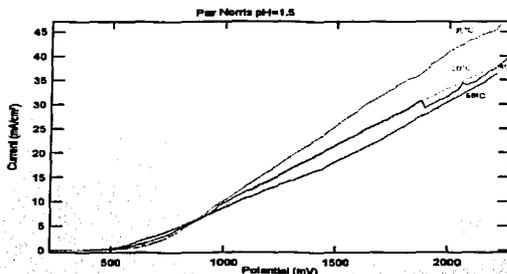


Fig. 45. Calcopirita-pirita en medio Norris a pH 1.5 y a temperaturas de 20, 35, 45 y 68 °C.

En las figuras 42 y 44, se observa que para el par galvánico la tendencia en función del pH sigue siendo la misma que la obtenida para la calcopirita y para la pirita por separado, la oxidación es más eficaz cuanto mayor es la concentración de H^+ . Con respecto al medio se discute que en el medio 9K la oxidación es mejor que en el medio Norris. En cuanto a la temperatura se observa en la figura 43 que el comportamiento es inverso al observado con la calcopirita, pues a mayor temperatura se tiene menor respuesta anódica, lo mismo sucede al mismo pH (1.0) en el medio Norris. En la figura 45 se observa que a pH 1.5 el proceso anódico es mayor de 20 a 35 °C pero declina a las temperaturas más altas, lo mismo que ocurre en el medio 9K. A los valores de pH de 2.0 y 4.0 la oxidación tiende a aumentar con el incremento de temperatura, como lo predice la ecuación de Nernst. Teóricamente la pirita tiene un potencial más noble que la calcopirita, los valores registrados de E_0 coinciden con esto pero sólo para las temperaturas de 20 y 35 °C, pues a 45 y 68 °C se obtuvieron valores de E_0 mayores para la calcopirita que para la pirita, hecho

que puede explicar el decaimiento de las curvas a estas dos últimas temperaturas.

La reacción anódica que ocurre en el par es la disolución de la calcopirita de acuerdo a las reacciones (1) y (2).

4.2.3.2 *Diagramas de voltamperometría lineal de calcopirita-pirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Ag^+ .*

Las figuras 46, 47 y 48 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de calcopirita-pirita en medio de cultivo 9K a 35°C, en medio Norris diluido a 68°C, ambos con adición de Ag^+ y en función del pH, y a pH 2.0 a distintas temperaturas, respectivamente.

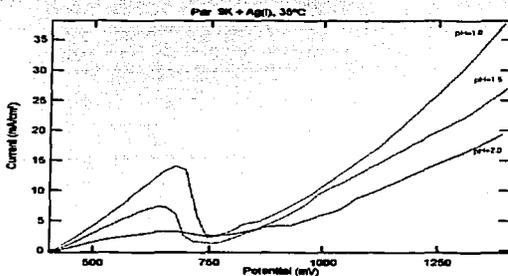


Fig. 46. Calcopirita-pirita en medio 9K con Ag^+ 0.02M a 35°C y a valores de pH de 1.0, 1.5 y 2.0.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

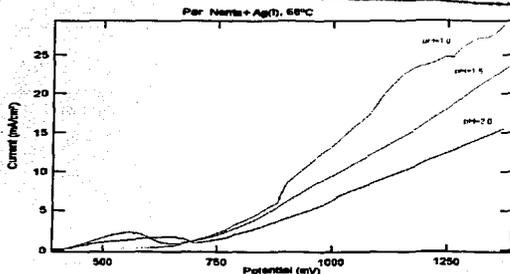


Fig. 47. Calcopirita-pirita en medio Norris con $\text{Ag}^+ 0.02\text{M}$ a 68°C y a valores de pH de 1.0, 1.5 y 2.0.

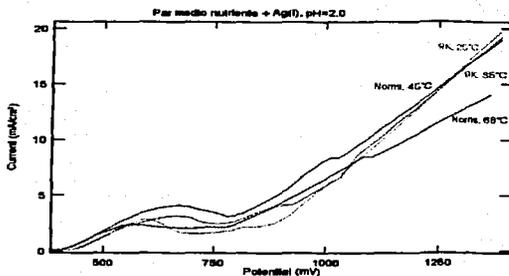


Fig. 48. Calcopirita-pirita en medio 9K a 25 y 35°C y en medio Norris a 45 y 68°C , con $\text{Ag}^+ 0.02\text{M}$ a pH 2.0.

En las figuras 46 y 47 se observa nuevamente que la velocidad de oxidación es mayor a menor pH. En todas las curvas se hace presente el pico correspondiente a la formación y oxidación de la película de Ag_2S , de acuerdo a las reacciones (4) y (5). Con respecto a la temperatura se observa, en

general, que la mejor respuesta de oxidación se tiene a 45°C y la más baja a 68°C.

El E_0 del Ag_2S formado es mayor que el del par calcopirita-pirita, por lo que actúa como cátodo, mientras que la calcopirita y/o pirita hace la función de ánodo en el nuevo par galvánico formado, siendo oxidada la calcopirita de acuerdo a la reacción (1) y/o la pirita de acuerdo a la reacción (11). En presencia de plata la Cp y la Py tienen E_0 muy semejantes, varían en una diferencia de hasta 50 mV, en algunas pruebas el potencial para la pirita es ligeramente mayor, y en otras lo es para la calcopirita en una proporción equivalente.

4.2.3.3 *Diagramas de voltamperometría lineal de calcopirita-pirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Fe^{3+} .*

Las figuras 49, 50 y 51 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de calcopirita-pirita en medio 9K a temperatura ambiente, en medio Norris diluido a 45 °C, ambos con adición de Fe^{3+} y a distintos valores de pH, y a pH 1.8 en función de la temperatura, respectivamente.

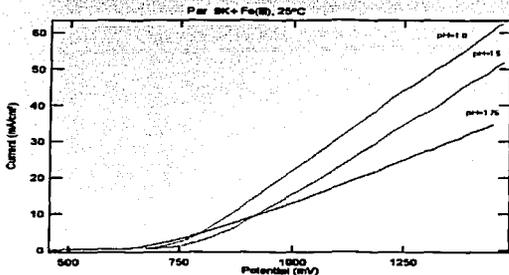


Fig. 49. Calcopirita-pirita en medio 9K con Fe^{3+} 0.04M a 25°C y a valores de pH de 1.00, 1.50 y 1.86.

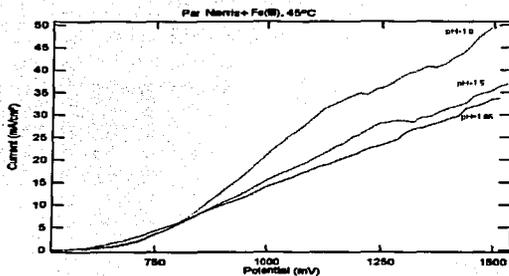


Fig. 50. Calcopirita-pirita en medio Norris con Fe^{3+} 0.04M a 45°C y valores de pH de 1.0, 1.5 y 2.0.

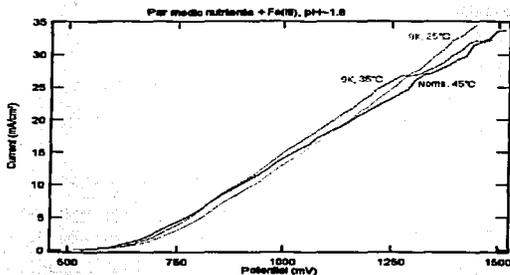


Fig. 51. Calcopirita-pirita en medio 9K a 25 y 35°C y en medio Norris a 45 y 68°C , con Fe^{3+} 0.04M a pH 1.8.

En las figuras 49 y 50 se ratifica que cuanto menor es el pH más fácil es la oxidación de los sulfuros minerales. En la figura 51 se observa que durante la evolución de las curvas se tienen varios cruces, desde los primeros 750 mV en donde la facilidad de oxidación es de acuerdo al aumento de temperatura,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

hasta rebasar los 1200 mV en donde se ha invertido el comportamiento, lo mismo se tiene a pH 1.0 y 1.5, en distintos potenciales.

En presencia de Fe^{3+} en solución ácida, los potenciales de reposo obtenidos de la pirita por separado son un poco mayores a los de la calcopirita, de acuerdo con Holmes y Crundwell⁴⁹; la reacción catódica que ocurre en la superficie de la pirita es la reducción del ion férrico:



y la reacción anódica es la oxidación de la calcopirita de acuerdo a las reacciones (6) y (7).

4.2.3.4 *Diagramas de voltamperometría lineal de calcopirita-pirita en los medios nutrientes, en función del pH y a distintas temperaturas en presencia de Ag^{+} y Fe^{3+} .*

Las figuras 52, 53 y 54 muestran los voltamperogramas lineales de un electrodo de calcopirita-pirita en medio 9K a 25°C, en medio Norris diluido a 68 °C, ambos medios con adición de Fe^{3+} y de Ag^{+} y en función del pH, y a pH 1.5 en función de la temperatura.

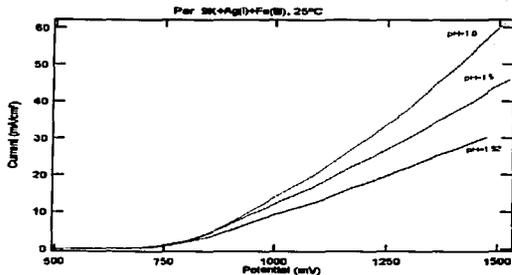


Fig. 52. Calcopirita-pirita en medio 9K con Ag^{+} 0.02M y Fe^{3+} 0.04M a 25°C y a valores de pH de 1.00, 1.50 y 1.92

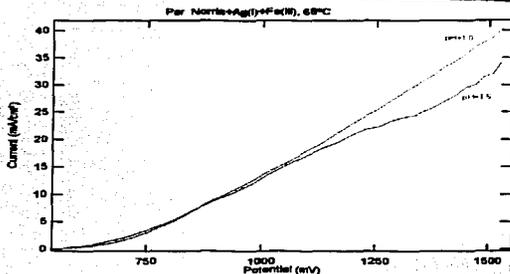


Fig. 53. Calcopirita-pirita en medio Norris con $\text{Ag}^+ 0.02\text{M}$ y $\text{Fe}^{3+} 0.04\text{M}$ a 68°C y a pH's de 1.0 y 1.5.

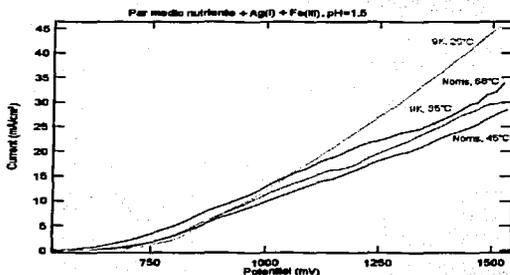


Fig. 54. Calcopirita-pirita en medio 9K a 25 y 35°C y en medio Norris a 45 y 68°C , con $\text{Ag}^+ 0.02\text{M}$ y $\text{Fe}^{3+} 0.04\text{M}$ a pH 1.5.

En las figuras 52 y 53 se observa la tendencia que se ha obtenido antes en cuanto al pH; la disolución anódica es favorecida con el aumento en la concentración de protones en el medio. En la figura 54 se observa que en los primeros 900 mV el acomodo de las curvas es creciente con el aumento de la

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

4. Resultados y discusión

temperatura y hacia el final de las curvas se sobrepone la curva correspondiente a temperatura ambiente.

Cuando ambos minerales, pirita y calcopirita por separado, reaccionan con Ag^+ , forman rápidamente un precipitado de sulfuro de plata. La presencia de Fe^{3+} es esencial en la descomposición de Ag_2S , ya que reaccionan espontáneamente de acuerdo a la reacción (8), y entonces tiene lugar la disolución de los sulfuros minerales.

El ion Ag^+ generado en la reacción (8) reacciona con el mineral masivo regenerando el sulfuro de plata en la superficie del electrodo, reacción (3) y/o (13).

4.2.3.5 Determinación de potenciales de oxidación

En la tabla 5 se presentan los valores de E_0 de cada una de las pruebas del par galvánico calcopirita-pirita realizadas.

Medio		9K	Norris	Adición		Ag(I)	Fe(III)	Ag(I)+Fe(III)
T (°C)	pH	E_0 (mV Vs ESC)		T (°C)	pH	E_0 (mV Vs ESC)		
20	1.0	321.4	294.9	25	Medio 9K			
	1.5	295.0	253.8		1.0	417.1	490.7	526.2
	2.0	241.3	245.1		1.5	419.9	495.2	532.7
	4.0	195.8	152.1		2.0	415.1	463.6	498.4
	7.0	125.5	96.9					
35	1.0	178.3	253.9	35	1.0	413.2	521.9	548.3
	1.5	88.5	262.0		1.5	415.8	513.2	543.9
	2.0	97.6	223.0		2.0	410.4	497.4	529.2
	4.0	72.7	169.8		Medio Norris diluido			
45	1.0	113.1	332.6	45	1.0	338.0	545.8	569.0
	1.5	251.3	281.0		1.5	411.4	548.5	561.0
	2.0	205.9	240.8		2.0	406.3	525.6	551.1
	4.0	104.9	142.9					
68	1.0	304.3	279.3	68	1.0	396.8	549.8	560.9
	1.5	286.0	238.0		1.5	403.4	518.2	541.9
	2.0	236.8	221.3		2.0	393.6	X	X
	4.0	145.3	148.7					

Tabla 4.5. Potenciales de reposo, E_0 Vs ESC, del par calcopirita-pirita en los medios nutrientes Norris diluido y 9K sin adiciones y en presencia de Ag^+ y/o de Fe^{3+} , en función del pH y a distintas temperaturas.

Como se observó en el caso de la pirita y de la calcopirita, E_0 tiende a disminuir con el aumento de pH, y en función de la temperatura presenta altibajos, tendiendo más a disminuir a los valores de pH más bajos y a aumentar en los dos pH's mayores.

En la tabla 6 se presentan los valores de E_{ox} de cada una de las pruebas del par calcopirita-pirita realizadas.

Medio		9K	Norris	Adición		Ag(I)	Fe(III)	Ag(I)+Fe(III)
T (°C)	pH	E_{ox} (mV Vs ESC)		T (°C)	pH	E_{ox} (mV Vs ESC)		
20	1.0	710.0	726.0	25	1.0	Medio 9K		
	1.5	631.0	555.0			449	741	788
	2.0	568.0	503.0			453	766	760
	4.0	531.0	377.0			467	668	752
	7.0	494.0	353.0					
35	1.0	660.0	660.0	35	1.0	437	702	734
	1.5	620.0	629.0		1.5	443	678	710
	2.0	606.0	583.0		2.0	457	655	710
	4.0	511.0	453.0		Medio Norris diluido			
45	1.0	691.0	671.0	45	1.0	374	701	723
	1.5	608.0	572.0		1.5	440	673	696
	2.0	559.0	526.0		2.0	437	634	673
	4.0	490.0	429.0					
68	1.0	590.0	604.0	68	1.0	685	625	674
	1.5	557.0	522.0		1.5	450	614	637
	2.0	519.0	489.0		2.0	445	X	X
	4.0	439.0	406.0					

Tabla 4.6. Potenciales de oxidación, E_{ox} Vs ESC, del par galvánico calcopirita-pirita en los medios nutrientes Norris diluido y 9K sin adiciones y en presencia de Ag^+ y/o de Fe^{3+} , en función del pH y a distintas temperaturas.

De los datos reportados en la tabla 6, se aprecia en todas las condiciones que el E_{ox} tiene un comportamiento decreciente conforme es mayor el valor de pH, excepto con Ag^+ , en donde aumenta a las temperaturas ambiente, 35 y 45 °C, y disminuye a 68°C.

También aquí se observa que la reacción de oxidación comienza más rápidamente cuando se tiene Ag^+ , después en presencia de Fe^{3+} , luego con ambos y tarda más sin adiciones.

4.2.4 Estudio comparativo del comportamiento electroquímico de los minerales.

Las figuras 55 a 59 presentan las curvas comparativas de calcopirita, pirita y par galvánico, en el mismo medio y a los mismos valores de pH y de temperatura para cada caso.

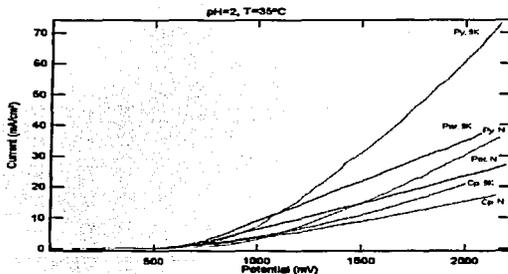


Fig. 55. Minerales tanto en el medio 9K como en el medio Norris diluido a 35°C a pH 2.0.

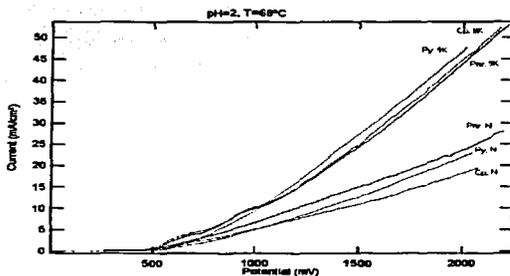


Fig. 56. Minerales tanto en el medio 9K como en el medio Norris diluido a 68°C a pH 2.0.

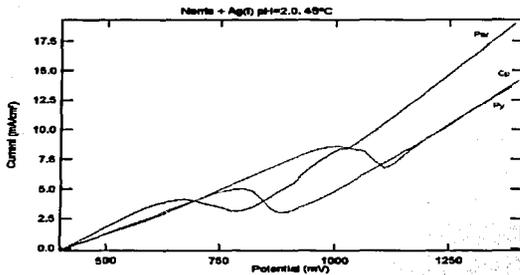


Fig. 57. Minerales en medio Norris diluido con Ag^+ 0.02M a 45°C a pH 2.0.

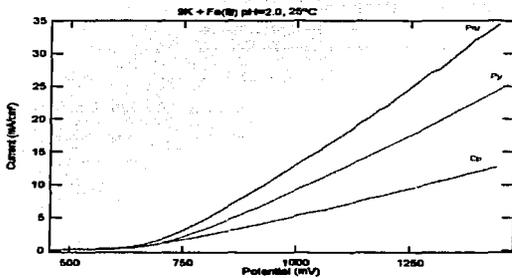
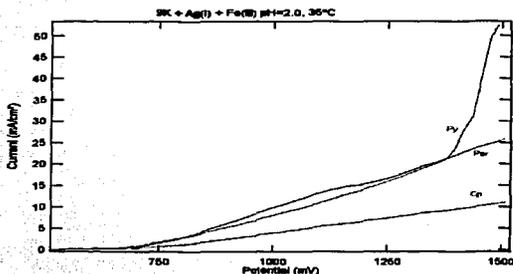


Fig. 58. Minerales en medio 9K con Fe^{3+} 0.04M a 25°C a pH 2.0.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 59. Minerales en medio 9K con Ag^+ 0.02M y Fe^{3+} 0.04M a 35°C a pH 2.0.

En las pruebas realizadas sin adiciones de iones se observa, tanto en el medio 9K como en el Norris diluido, que el mineral que se oxida con mayor facilidad es la pirita y con mayor dificultad la calcopirita, como se aprecia en la figura 55, siendo éste el comportamiento general para las temperaturas de 20, 35 y 45 °C, a los cuatro valores de pH (1.0, 1.5, 2.0 y 4.0). En los trazos realizados a 68°C, en la figura 56 se observa que en el medio 9K la calcopirita es el mineral que se oxida más rápidamente y la pirita reacciona más lentamente, pero a partir de 1V esta conducta se invierte, siendo a partir de ese potencial la pirita el mineral más fácilmente oxidado y la calcopirita queda por debajo. En el medio Norris diluido el par galvánico presenta la mayor oxidación, en tanto que la pirita y la calcopirita muestran el mismo comportamiento que en el medio 9K. En los dos medios se tienen las curvas de los tres minerales muy cercanas entre sí. En la mayoría de las curvas a esta temperatura se observa el cruce de los trazos, pero el comportamiento del mineral más oxidable está dividido entre la pirita y el par calcopirita-pirita.

En general en las curvas realizadas en presencia de Ag^+ y/o Fe^{3+} se observa que el par galvánico es más fácilmente oxidable que la pirita y ésta a

su vez es más oxidable que la calcopirita, aunque en algunos casos, cuando se tiene Fe^{3+} , la pirita presenta un abrupto aumento de intensidad de corriente a potenciales entre 1.3 y 1.5 V.

De acuerdo al E_{ox} se tiene, de manera general que, sin adiciones, los minerales que comienzan a oxidarse más rápidamente son la calcopirita (a 35 y 68 °C) y el par galvánico (a 20 y 45 °C) en el medio Norris diluido, después se sigue la tendencia en el medio 9K. La pirita en el medio Norris es quien presenta más dificultad para comenzar a oxidarse.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

- ✓ La caracterización electroquímica de los sulfuros metálicos estudiados es posible debido a su conductividad.
- ✓ Cualquier modificación en las condiciones del sistema (composición del electrolito, pH, temperatura) afecta su comportamiento, esto es directamente reflejado en la respuesta de los sulfuros minerales, pirita y calcopirita en particular, cuya conductividad es mayor en el medio nutriente 9K, así como a valores de pH bajos y a altas temperaturas (en ausencia de adiciones), por lo que en estas condiciones son más fácilmente oxidables.
- ✓ En el par galvánico formado, la presencia de pirita favorece la disolución de la calcopirita.
- ✓ La oxidación de los sulfuros minerales es más rápida en presencia de $Ag(I)$ y/o $Fe(III)$.
- ✓ El efecto catalítico de la plata en la oxidación de los sulfuros minerales es notorio, aunque perturbado por la formación de la película de sulfuro de plata en la superficie de los sulfuros minerales, inconveniente que se puede solucionar con temperatura elevada ($68^{\circ}C$) así como con la presencia de $Fe(III)$, ya que estos factores participan directamente en la destrucción de dicha película.

REFERENCIAS

1. Lawrence, R. W., Vizolyi, A., Vos, R. J. and Bruynesteyn, A. Continuous bioleaching of copper concentrates. Supply, handling and disposal in the 1990's. A. I. Ch. E. National Meeting. March 11-15 (1984). Atlanta, Georgia.
2. Biegler, T., Rand, D. A. J. and Woods, R. Oxygen reduction on sulphide minerals. Part. I: Kinetics and mechanism at rotated pyrite electrodes. *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, **60** (1975) 151-162.
3. Hackl, R. P., Dreisenger, D. B., Peters, E. and King, J. A. Passivation of chalcocopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*, **39** (1995), 25-48
4. Muñoz, P. B., Miller, J. D. and Wadsworth, M. E. Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcocopyrite. *Metallurgical Transactions B*, **10B** (1979) 149-158.
5. Lowe, D. F. The kinetic of the dissolution reaction of copper and copper-iron sulfide minerals using ferric sulfate solutions. Ph. D. Thesis, University of Arizona, Tucson, (1970).
6. Koch, D. F. A. *Electrochemistry of sulfide minerals*. Bockris, J. O'M and Conway, B. E. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Plenum Press, **10** (1971) 211-237.
7. Woods, R. *Electrochemistry of sulfide flotation*. Gaudin, A. M. Memorial Volume. Flotation. *Society of Mining Engineers*. Fuerstenau, M. C. (Ed). New York, U. S. A., **1** (1976) 298-333.
8. Biegler, T., Rand, D. A. J. and Woods, R. *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* **60** (1975) 151-162.
9. <http://www.uned.es/cristamine/fichas/calcopirita/calcopirita.htm>
10. <http://www.udec.cl/geologia/extension/calcopirita.htm>
11. Biswas, A. K. and Davenport, W. G. *Extractive metallurgy of copper*. Pergamons Press. Oxford, (1976).
12. Subramanian, K. N. and Jennings, P. H. "Review of the hidrometallurgy of chalcocopyrite concentrates". *Canad. Metall. Quart.*, **11** (2), (1972) 387-400.
13. Rossi, G. *Biohidrometallurgy*. McGraw-Hill, Hamburg, Germany, 1990.

14. Muñoz, J. A., Ballester, A., Blázquez, M. L., González, F. and Gómez, C. Studies on the anodic dissolution of chalcopyrite at constant potential: Effect of a new thermophilic microorganism. Copper 95. Copper, W. C. et al (Editor). *The Metallurgical Society of CIM. III* (1995) 409-420.
15. Teranishi, T. Magnetic and electric properties of chalcopyrite. *J. of Phys. Soc. Japan.* **16** (1961) 1881-1887.
16. Harvey, P. D. Electrical conductivity and polished mineral surfaces. *Econ. Geol.* **23** (1928) 778-803.
17. Ying, Q., Kelsall, G. H., Vaughan, D. J. and England, K. E. R. Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite (CuFeS_2). *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **59**, (6) (1995) 1091-1100.
18. Ballester, A., González, F., Blázquez, M. L., Gómez, C. and Mier, J. L. The use of catalytic ions in bioleaching. *Hydrometallurgy.* **29**, (1992) 151-160.
19. Mier, J. L., Ballester, A., Blázquez, M. L., González, F. and Muñoz, J. A. Influence of metallic ions in the bioleaching of chalcopyrite by *Sulfolobus* bc: Experiments using pneumatically stirred reactors and massive samples. *Miner. Eng.* **8** (9) (1995), 949-965.
20. Mier, J. L., Ballester, A., González, F., Blázquez, M. L. and Gómez, E. Influence of metallic ions in the activity of *Sulfolobus* BC. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **65** (1996), 272-280.
21. Muñoz, J. A., Gómez, C., Ballester, A., Blázquez, M. L., González, F. and Figueroa, A. Electrochemical behaviour of chalcopyrite in the presence of silver and *Sulfolobus*-bacteria. *J. of Applied Electrochem.* **28** (1998) 49-56.
22. Blázquez, M. L., Álvarez, A., Ballester, A., González, F. and Muñoz, J. A. Bioleaching behaviour of chalcopyrite in the presence of silver at 35° and 68°C. *Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century*. Amils, R. and Ballester, A. (editors). International Biohydrometallurgy Symposium 99, IBS 99. Elsevier. (1999) 137-147.
23. Rivera-Santillán, R. E., Ballester, A., Blázquez, M. L. and González, F. Bioleaching of a copper sulphide flotation concentrate using mesophilic

- and thermophilic microorganisms. *Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century*. Amils, R. and Ballester, A. (editors). International Biohydrometallurgy Symposium 99, IBS 99. Elsevier. (1999) 149-158.
24. http://gaudi.eis.uva.es/minerales/ayuda/contenido/clases_miner/clases_miner1_1
25. <http://www.uned.es/cirstamine/>
26. <http://www.uned.es/cristamine/fichas/pirita/pirita.htm>
27. Mishra, K. K. and Osseo-Asare, K. Aspects of the interfacial electrochemistry of semiconductor pyrite (FeS₂). *J. Electrochem. Soc.* **135** (10) (1988) 2502-2509.
28. Mishra, K. K. and Osseo-Asare, K. Electrodeposition of H⁺ on oxide layers at pyrite (FeS₂) surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **135** (8) (1988) 1898-1901.
29. Dutrizac, J. E. Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite. *Hidrometallurgy*, **23** (1990) 153-176.
30. Osseo-Asare, K. Semiconductor electrochemistry and hydrometallurgical dissolution process. *Hidrometallurgy*, **29** (1992) 61-90.
31. Hamilton, I. C. and Woods, R. An investigation of surface oxidation of pyrite and pirrolite by linear potential sweep voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **118** (1981) 327-343.
32. López Juárez Alfonso. Efecto del ion Ag(+) sobre la biolixiviación de calcopirita con microorganismos mesófilos y termófilos moderados. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM. México. (2001).
33. Ehrlich, H. L. and Brierley, C. L. Eds. *Microbial Mineral Recovery*. McGraw-Hill. USA. (1990) 7-19.
34. Brierley, J. A. and Brierley, C. L. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. *Hidrometallurgy*, **59** (2001) 233-239.
35. Boon, M. A. Literature review of chemical and bacterial oxidation rates of pure sphalerite, chalcopyrite and pyrite, in: *Theoretical and experimental*

- methods in the modelling of bio-oxidation kinetics of sulphide minerals. Ph. D. Thesis. TU Delft, Holanda, 23-118 (1996).
36. Free, M. L., Oolman, T., Nagpal, S. and Dahlstrom, D. A. Bioleaching of sulfide ores-distinguishing between indirect and direct mechanisms. Mineral Bioprocessing. Smith, Ross W. and Misra, Manoranjan Eds. *The Minerals, Metals and Materials Society*. (1991) 485-495.
37. Sand, W., Gerke, T., Jozsa, P. G., and Schippers, A. Direct versus indirect bioleaching. Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century. Amils, R. and Ballester, A. Eds. IBS 99. Elsevier, Holanda. (1999) 27-49.
38. Tributsch, H. Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century. Amils, R. and Ballester, A. Eds. IBS 99. Elsevier, Holanda. (1999) 51-60.
39. Salamy, S. G. and Nixon, J. C. Recent developments in mineral dressing. *Institution of Mining and Metallurgy*. London (1953) 503-516.
40. Holmes, P. R. and Crundwell, F. K. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution. *Hidrometallurgy*, **39** (1995) 353-375.
41. Hiskey, J. B. Chalcopyrite semiconductor electrochemistry and dissolution. The Paul E. International Symposium Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt. Vol. 1: Fundamental Aspects. *The Minerals, Metals & Materials Society*, (1993) 949-969.
42. ASM Handbook Vol. 13 Corrosion, 9th ed. ASM International, USA. (1992). 9.
43. Li, J., Zhong, T. and Wadsworth, M. Application of mixed potential theory in hydrometallurgy. *Hidrometallurgy*, **29** (1992) 47-60.
44. Fontana, M. G. Corrosion Engineering, 3rd ed. McGraw-Hill International editions. Singapore (1987). 462-463.
45. Crundwell, F. K. The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals. *Hidrometallurgy*, **21** (1988) 155-190.

46. Skoog, D. A. and Leary, J. J. *Análisis Instrumental*, 4^o. ed., Cap. 22. Mc. Graw-Hill (1994).
47. Bard, A. J., Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Chaps. 1, 5, 6, 10. John Wiley & Sons, Inc. New York (1980).
48. Costa, J. M. *Fundamentos de Electrónica. Cinética Electroquímica y sus aplicaciones*, Ed. Alhambra, Madrid (1981).
49. Christensen, P. A. and Hammett, A. *Techniques and mechanisms in Electrochemistry*, Blackie Academic and Professional, Londres (1994).
50. Parker, A. J., Paul, R. J. and Power, G. P. Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. *J. Electroanal. Chem.* **118** (1981) 305-316.
51. Miller, J. D. and Portillo, H. Q. Silver catalysis in ferric sulphate leaching of chalcopyrite. In: Laskowski, J. (Ed). 13th International Mineral Processing Congress, Warsaw. Elsevier, Amsterdam, (1979) 851-894.
52. Barriga, F., Pereda, J. and Palencia, I. Bacterial leaching of a bulk flotation concentrate of chalcopyrite - sphalerite. *Biorecovery*, **2**, (1993) 195-218.
53. Habashi, F. *Chalcopyrite - Its Chemistry and Metallurgy*, McGraw-Hill, New York. Dusseldorf, (1978).
54. McNamara, J. H. A hydrometallurgical process for the extraction of copper. AIME meeting, Denver Colorado, February (1978).
55. Springer, G. Observations on the electrochemical reactivity of semiconducting minerals. *Mining and Metallurgy*. (1970) C11-C14.
56. Palencia, I., Wan, R. Y. and Miller, J. D. The electrochemical behavior of a semiconducting natural pyrite in the presence of bacteria. *Metall. Trans. B*, **22B**, (1991) 765-774.
57. Hiskey, J. B. and Wadsworth, M. E. Galvanic conversion of chalcopyrite. *Metall. Trans.* **6B** (1975) 183-190.

ANEXO

PAGINACIÓN

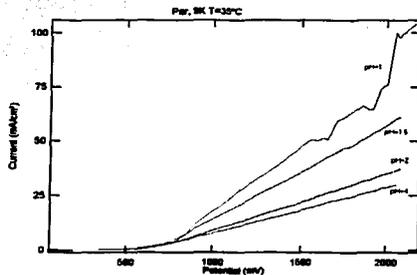
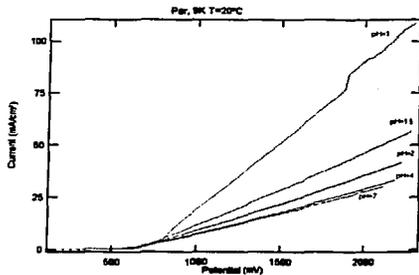
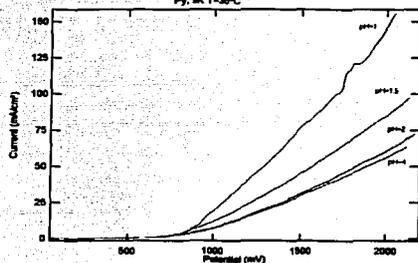
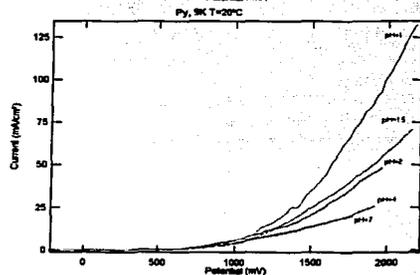
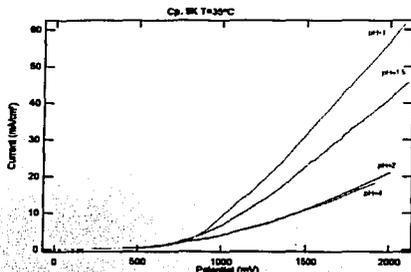
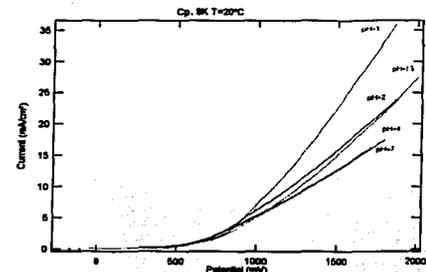
DISCONTINUA

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Anexo I

62

Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales de trabajo en el medio de cultivo 9K en función del pH, a 20 y a 35 °C.

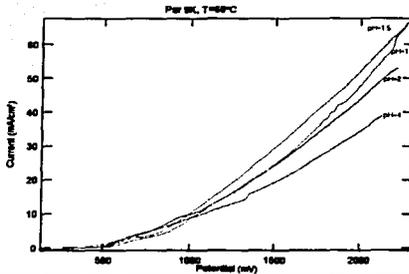
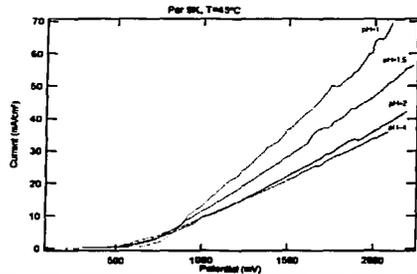
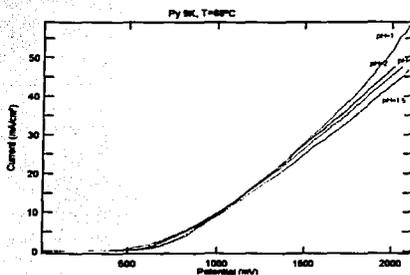
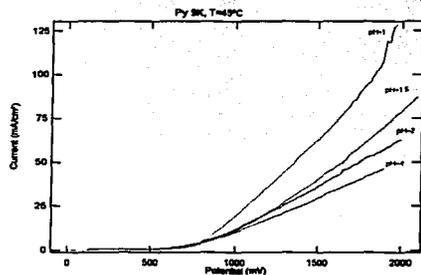
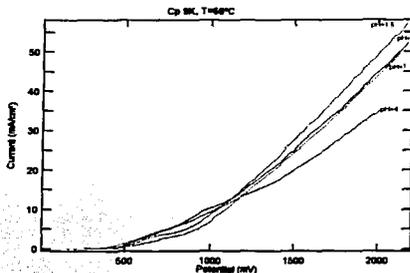
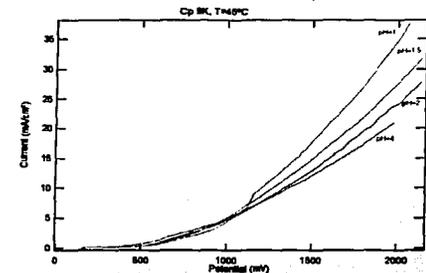


TESIS CON FALLA DE ORIGEN

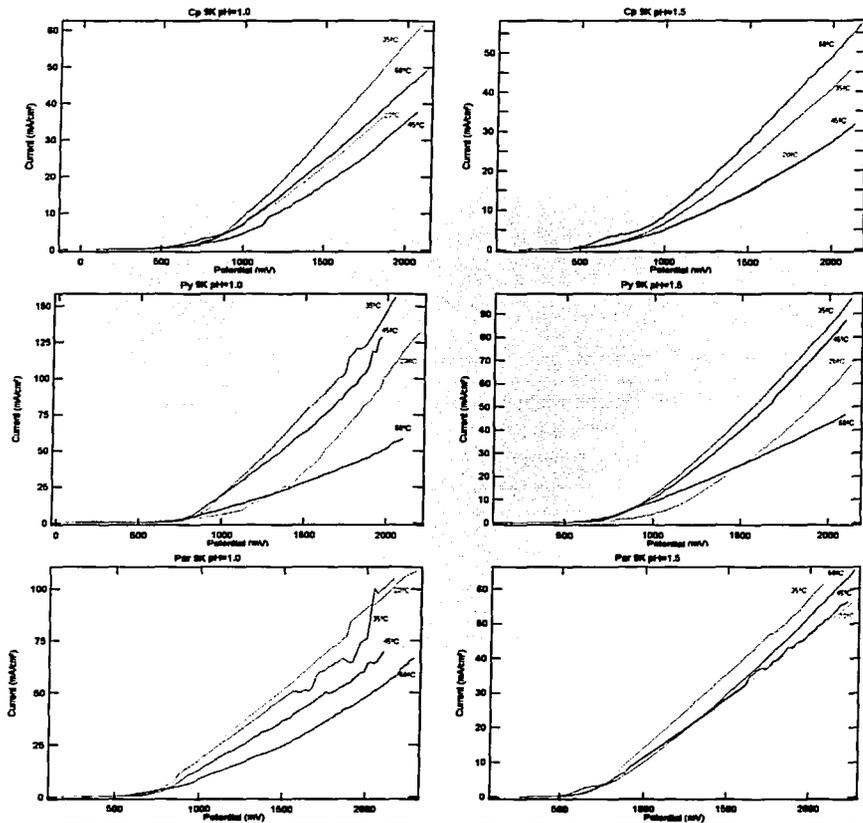
Anexo I

62

Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales de trabajo en el medio de cultivo 9K en función del pH, a 45 y a 68 °C.



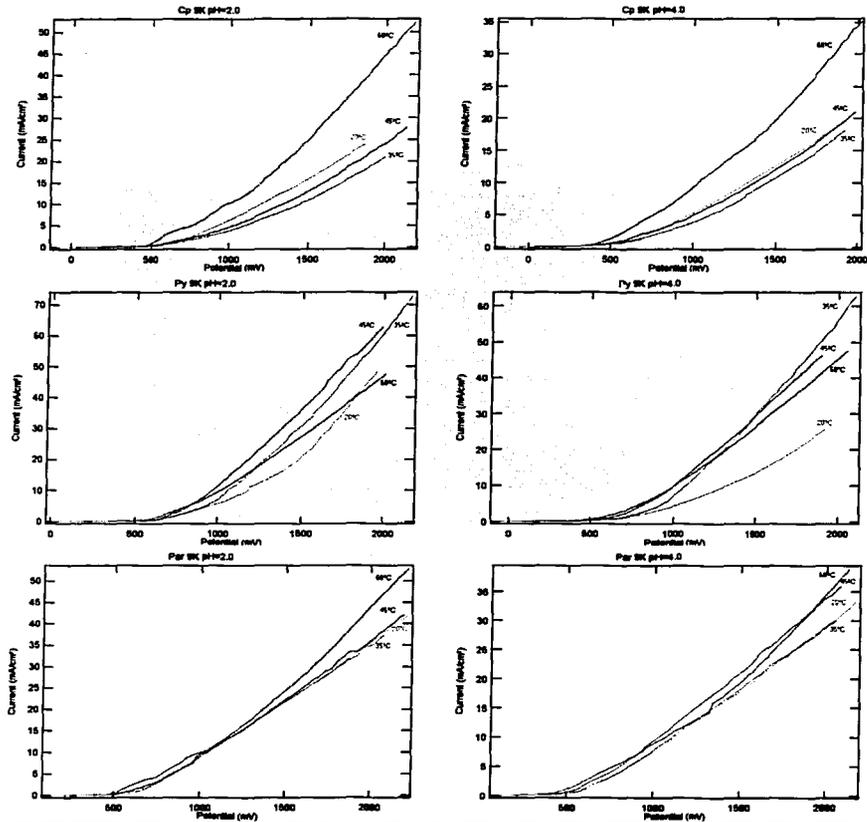
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales de trabajo en el medio de cultivo 9K en función de la temperatura, a pH 1.0 y 1.5.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Anexo I

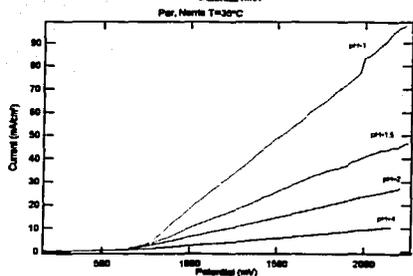
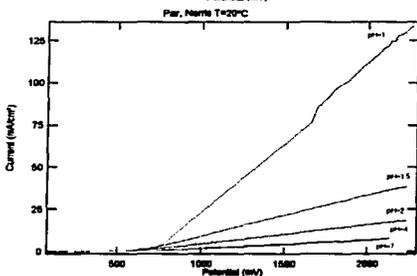
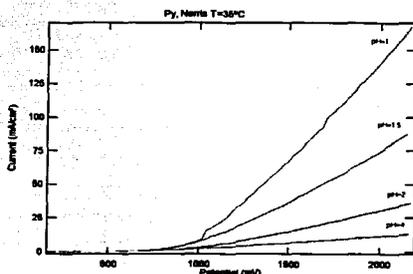
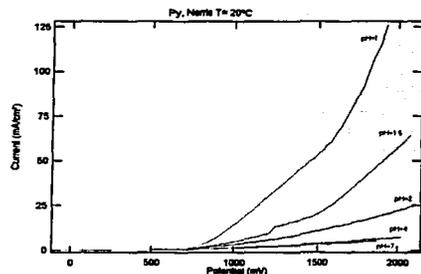
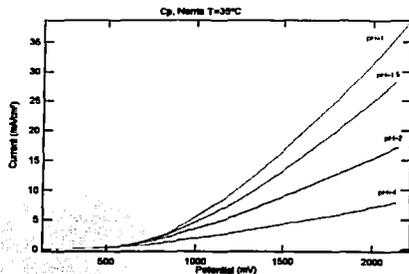
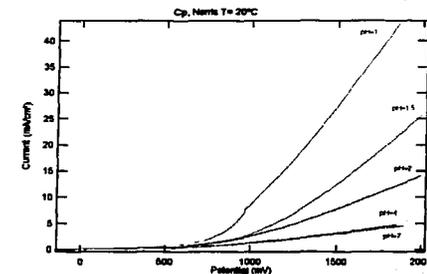
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales de trabajo en el medio de cultivo 9K en función de la temperatura, a pH 2.0 y 4.0.



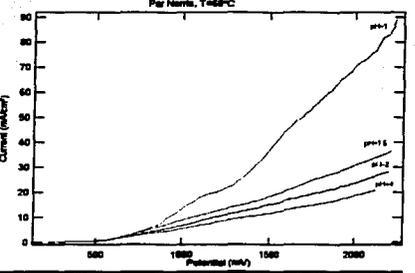
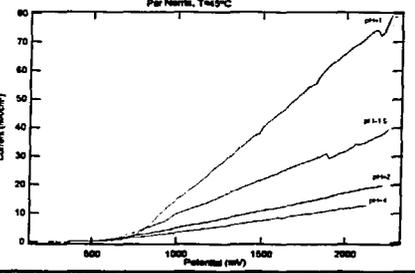
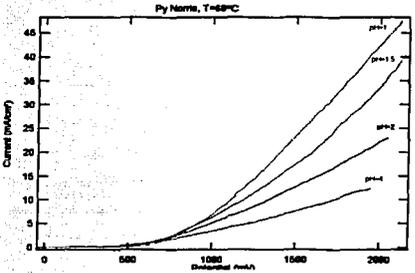
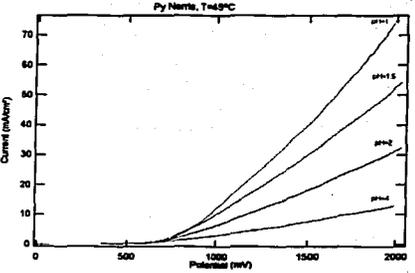
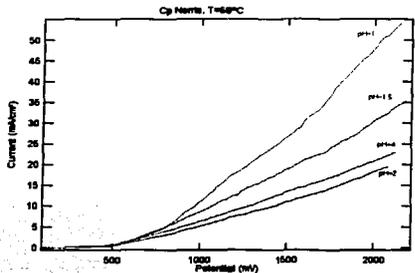
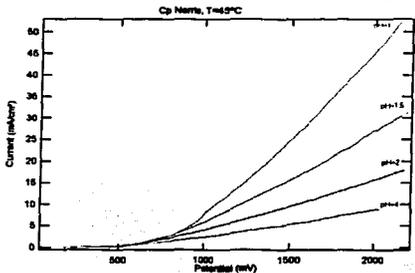
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Anexo I

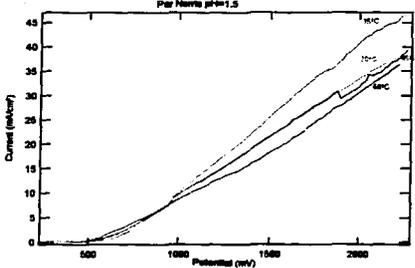
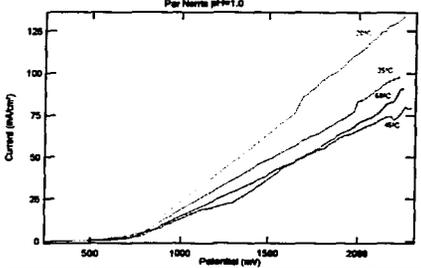
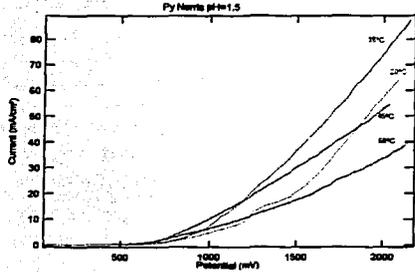
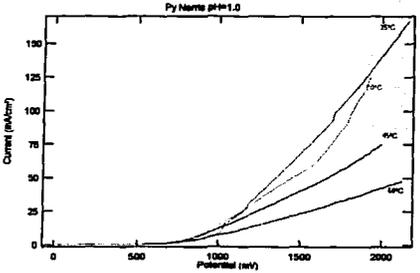
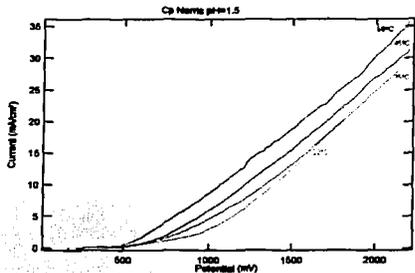
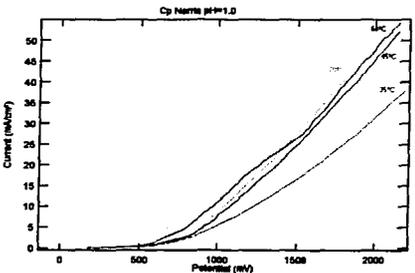
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en el medio nutriente Norris diluido en función del pH, a 20 y a 35 °C.



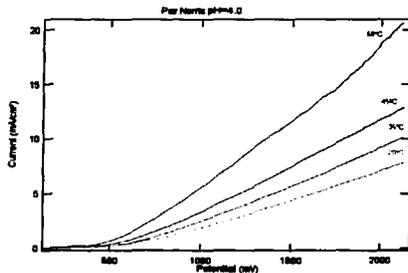
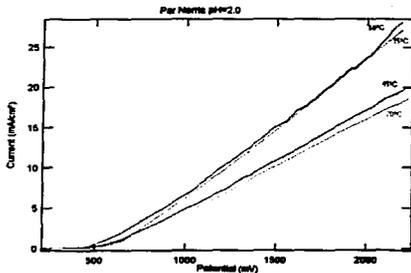
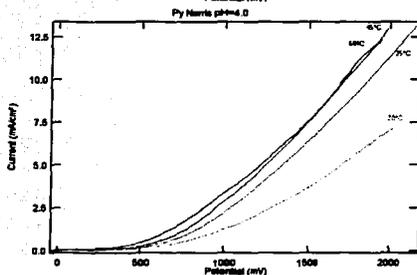
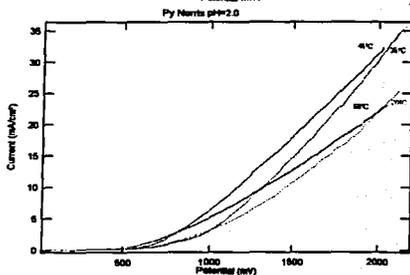
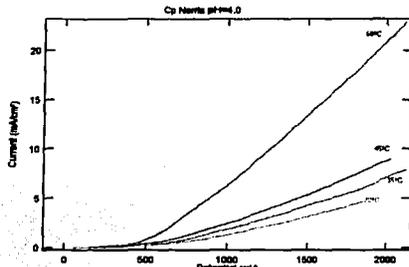
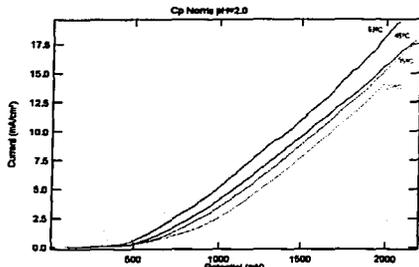
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en el medio nutriente Norris diluido en función del pH, a 45 y a 68 °C.



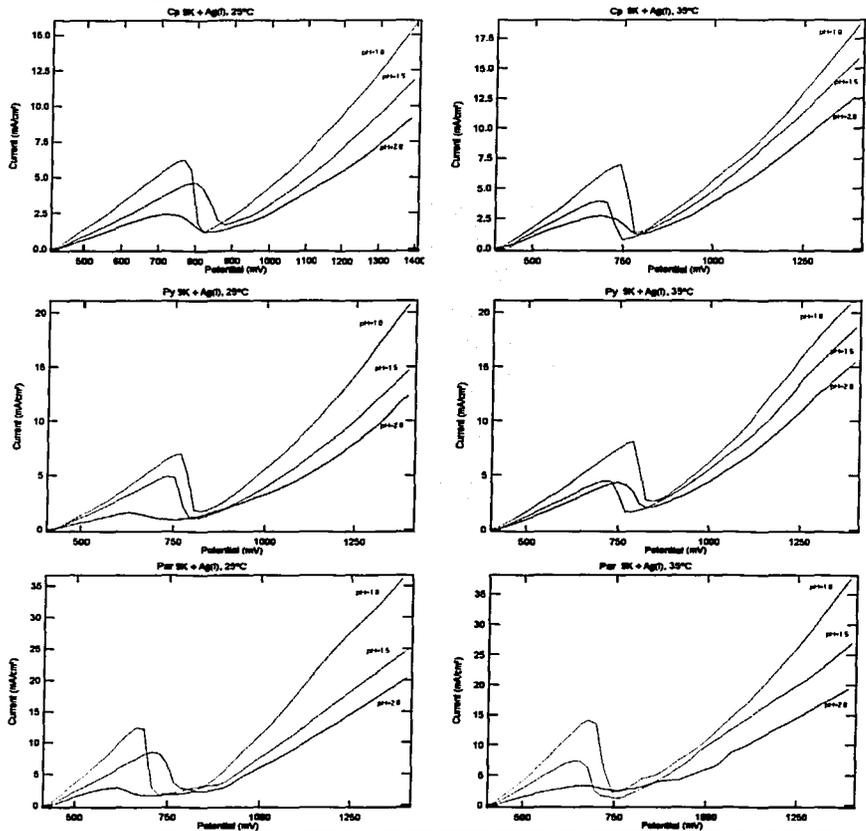
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en el medio nutriente Norris diluido en función de la temperatura, a pH 1.0 y 1.5.



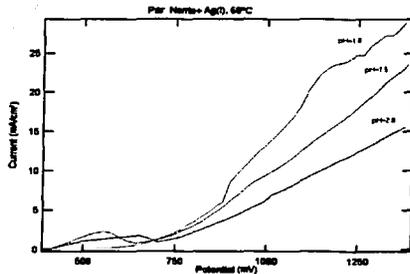
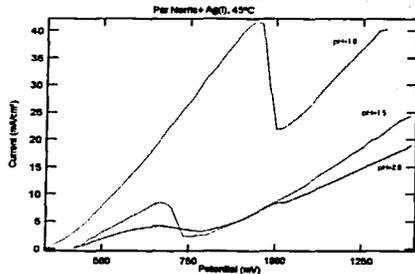
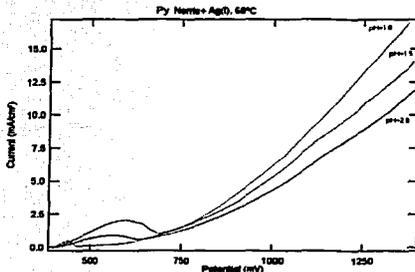
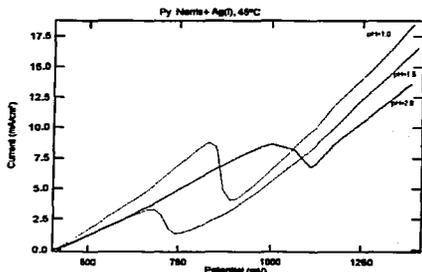
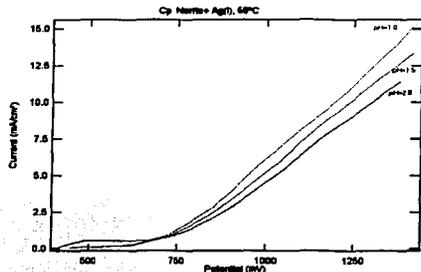
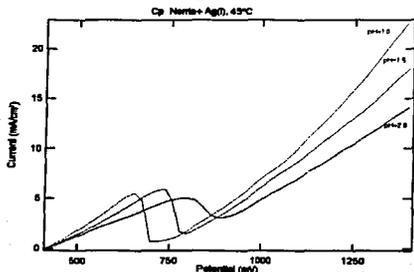
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en el medio nutritivo Norris diluido en función de la temperatura, a pH 2.0 y 4.0.



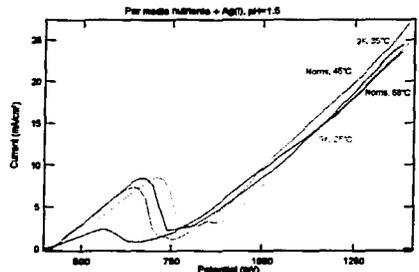
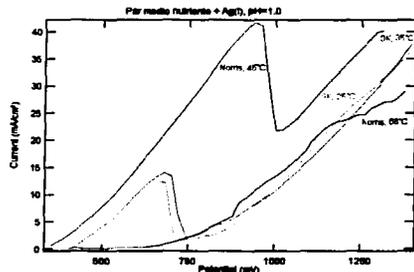
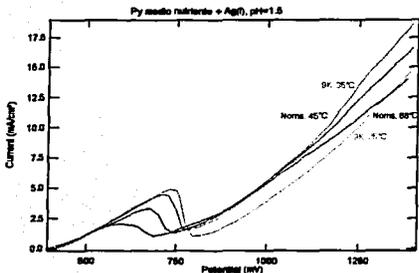
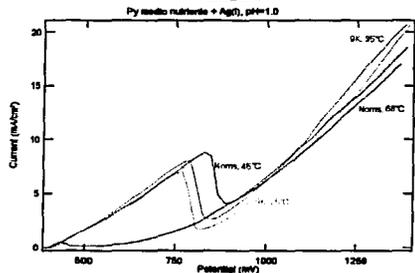
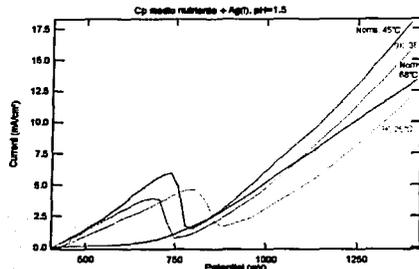
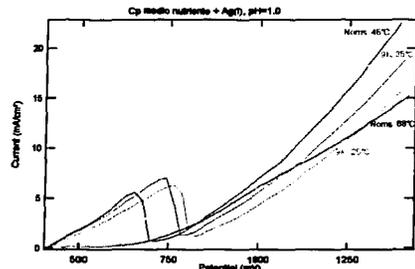
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en medio 9K con adición de Ag^+ , en función del pH, a 25 y a 35 °C.



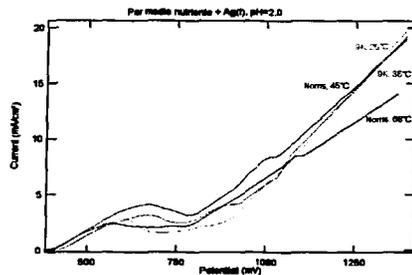
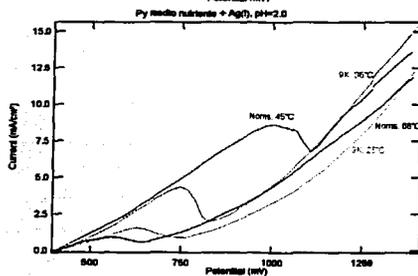
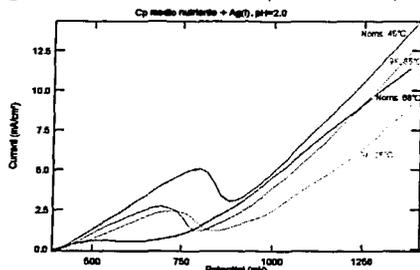
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en medio Norris diluido con adición de Ag^+ , en función del pH, a 45 y a 68 °C.



Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en electrolito con adición de Ag^+ , en función de la temperatura, a pH 1.0 y 1.5.



Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en medio Norris diluido con adición de Ag^+ , en función de la temperatura, a pH 2.0

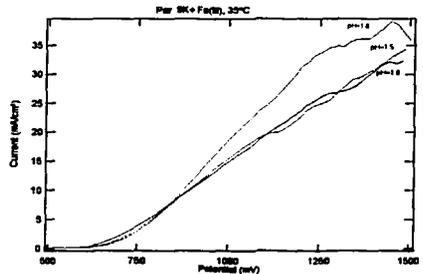
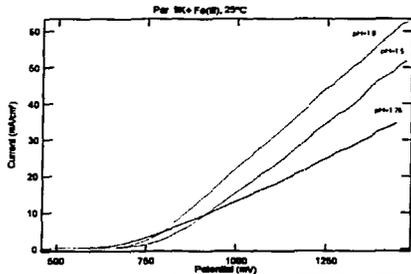
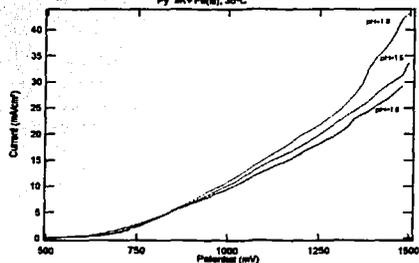
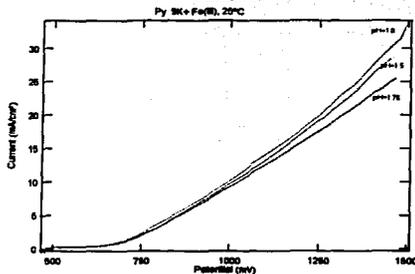
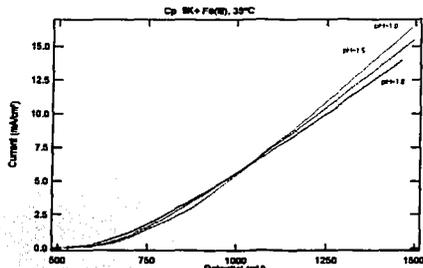
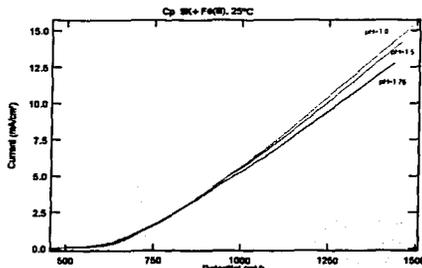


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS FALLA DE ORIGEN

Anexo I

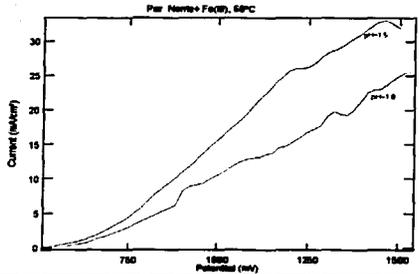
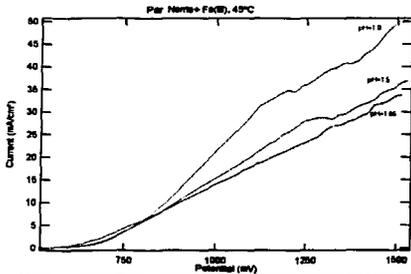
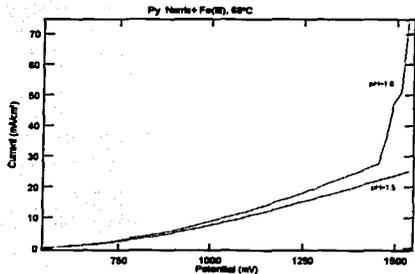
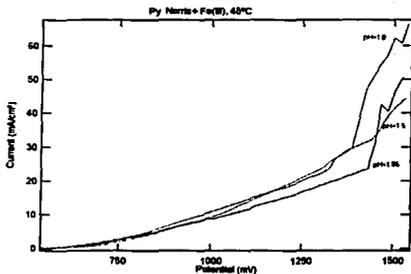
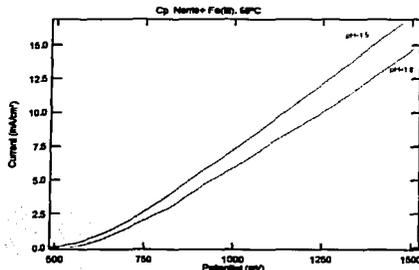
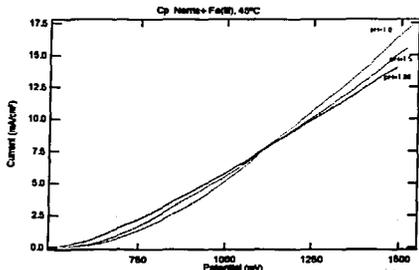
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en medio 9K con adición de Fe^{3+} , en función del pH, a 25 y a 35 °C.



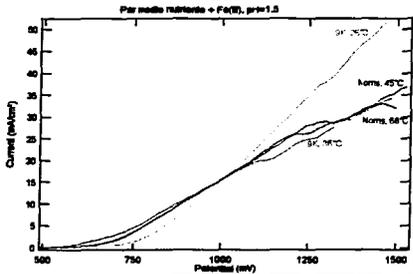
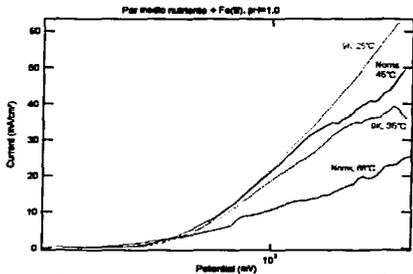
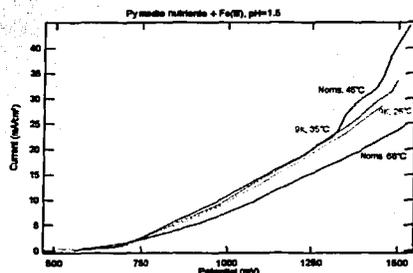
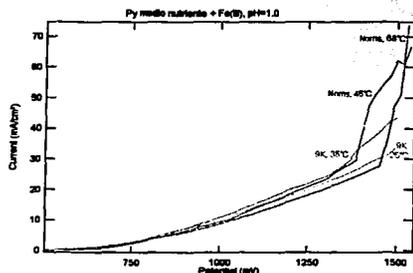
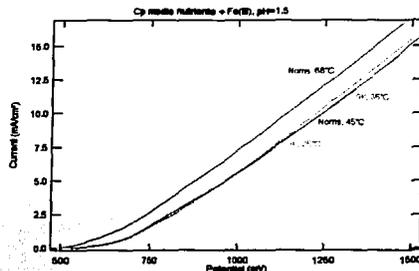
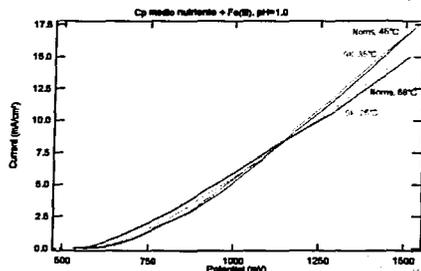
TESIS COM FALLA DE ORIGEN

Anexo I

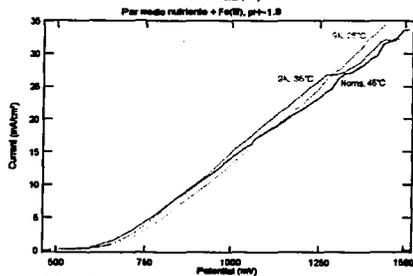
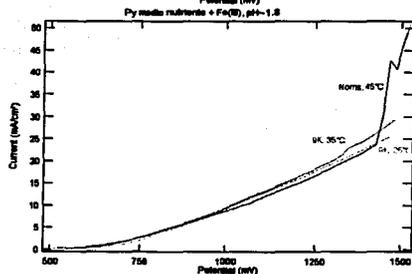
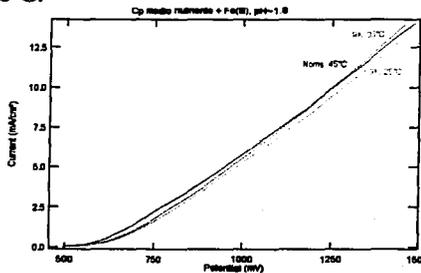
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en medio Norris diluido con adición de Fe^{3+} , en función del pH, a 45 y a 68 °C.



Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en electrolito con adición de Fe^{3+} , en función de la temperatura, a pH 1.0 y 1.5.

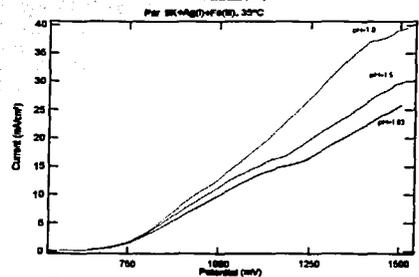
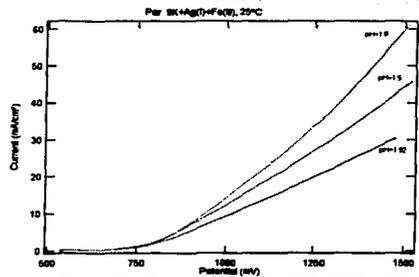
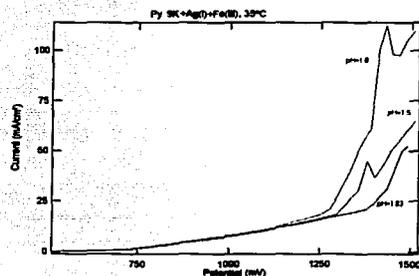
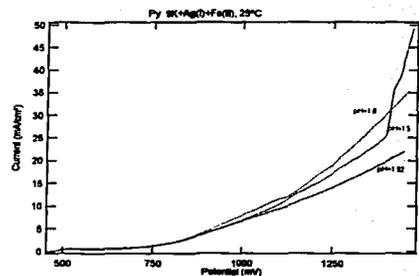
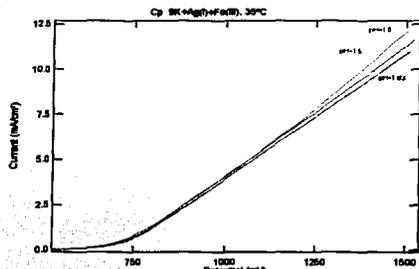
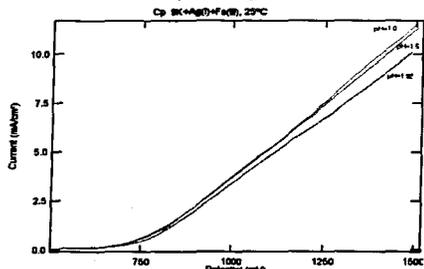


Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en electrolito con adición de Fe^{3+} , en función de la temperatura, a pH 1.76 para 25°C; 1.80 para 35°C y 1.86 para 45°C.

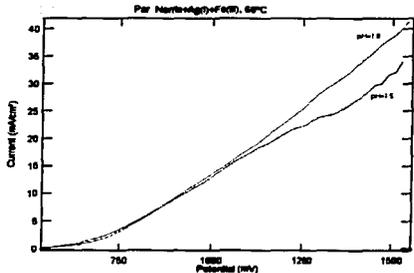
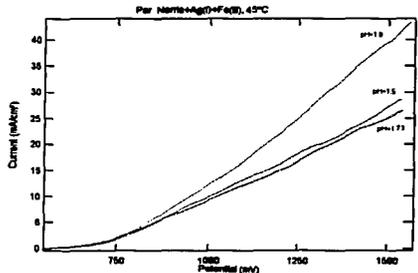
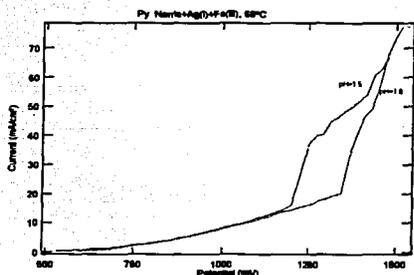
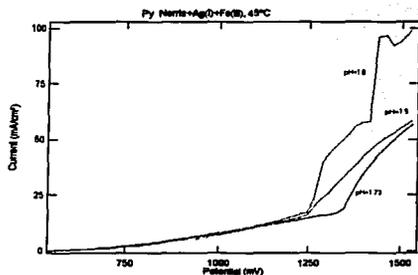
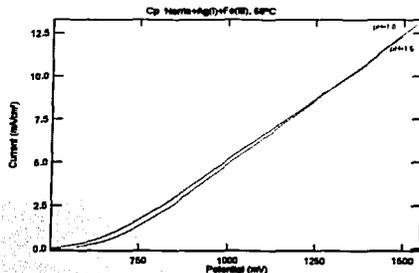
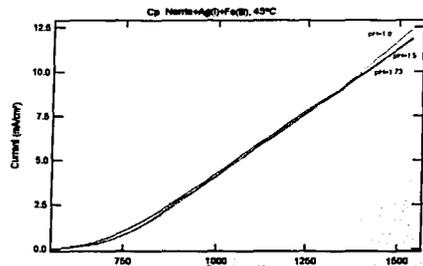


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en medio 9K con adición de Fe^{3+} y de Ag^+ , en función del pH, a 25 y a 35 °C.



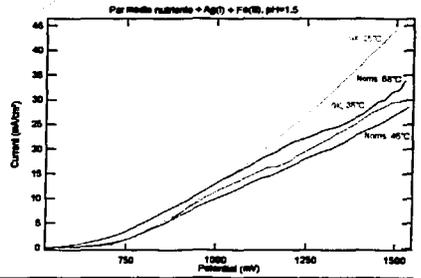
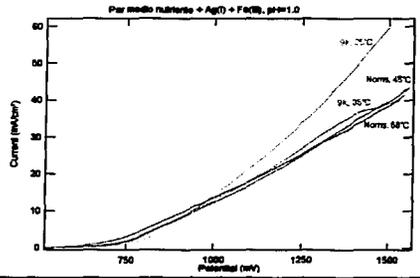
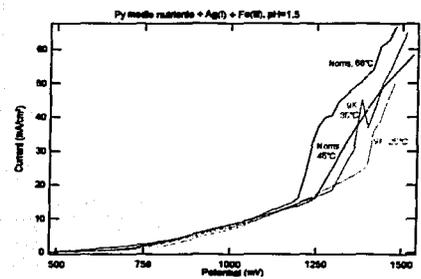
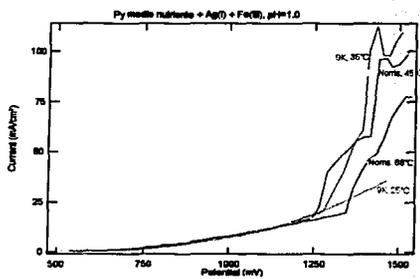
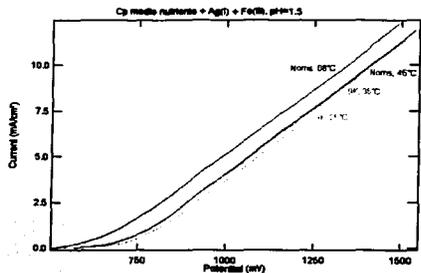
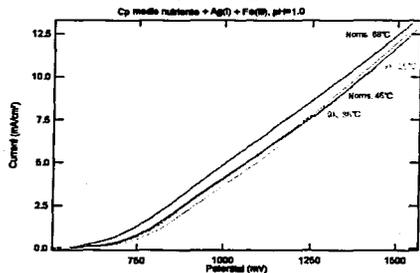
Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales medio Norris diluido con adición de Fe^{3+} y de Ag^+ , en función del pH, a 45 y a 68 °C.



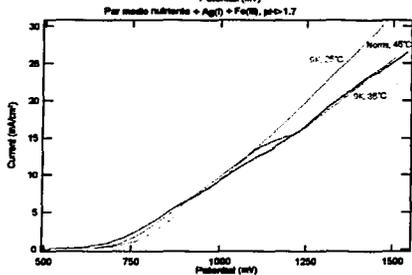
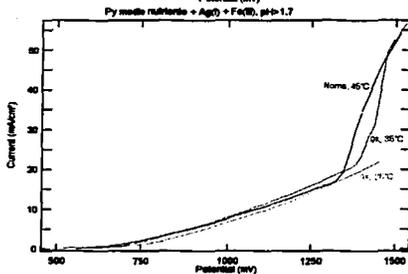
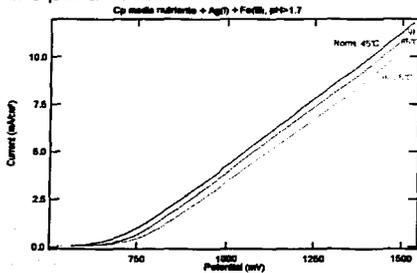
TESIS FALLA DE ORIGEN

Anexo I

Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en electrolito con adición de Fe^{3+} y de Ag^+ , en función de la temperatura, a pH 1.0 y 1.5.



Voltamperogramas lineales de los electrodos minerales en electrolito con adición de Fe^{3+} y de Ag^+ , en función de la temperatura, a pH 1.92 para 25°C; 1.83 para 35°C y 1.73 para 45°C.



UNIVERSIDAD NACIONAL
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN