

EA10. Caracterización electroquímica de los jales históricos del distrito minero de Zimapán

Gustavo Urbano Reyes^{1*}, Víctor E. Reyes Cruz¹,
María Aurora Veloz Rodríguez¹, Ignacio González².

¹Centro de Investigación de Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca –Tulancingo KM 4.5 Pachuca Hidalgo.

²Área de Electroquímica, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D. F.
gurbano2003@yahoo.com.mx *

En México la industria minera por tradición ha sido una de las principales actividades productivas a través de los años (después de la conquista); actualmente nuestro país enfrenta problemas de control del impacto ambiental generados por altos volúmenes de residuos sulfurosos depositados en presas de Jales. Estos Jales presentan evidencia de alteración por oxidación y lixiviación de metales generando drenajes ácidos que poseen generalmente altas concentraciones de metales tóxicos (Pb, As, Cd) por lo que pueden tener impacto en suelos, corrientes superficiales y subterráneas. En este trabajo se presenta el estudio preliminar de caracterización de jales históricos del distrito minero de Zimapán por la técnica de voltamperometría cíclica y electrodos de pasta de carbono con la finalidad de determinar las condiciones en las cuales se puede observar la generación de drenajes ácidos provocada por la disolución del Fe.

1. Introducción

La industria minera dedicada a la extracción de metales base puede llegar a generar anualmente miles de toneladas de residuos (jales), los cuales contienen grandes cantidades de sulfuros tales como PbS, ZnS, CdS, FeCuS₂, FeAsS, FeS₂, etc. y por lo tanto, altas concentraciones de metales tóxicos (Pb, As, Cd). En el distrito minero de Zimapán estos residuos se depositan en presas de jales, donde las características climáticas del sitio, han provocado que se dispersen o movilicen en una extensa área urbana y rural con resultado de suelos superficiales contaminados por As y metales pesados con alto potencial tóxico (plomo, zinc y cadmio, principalmente). Aunado a esto los Jales presentan evidencia de alteración por oxidación y lixiviación de metales que generan drenajes ácidos (ARD), los cuales pueden contaminar aguas superficiales y mantos freáticos por lo que merecen ser caracterizados con el fin de conocerlos y poder proponer alternativas que permitan disminuir los altos riesgos ecológicos y en la salud de la comunidad expuesta.

Con lo anterior se puede deducir que uno de los principales problemas ambientales que enfrenta la industria minera es la generación de ARD. Los minerales responsables de la generación de ARD son los sulfuros de hierro (pirita, FeS₂ y pirrotita, Fe_{1-x}S), los cuales son minerales estables e insolubles mientras no se encuentren en contacto con agua y aire. Sin embargo, como consecuencia de la actividad minera, estos dos sulfuros son expuestos a condiciones ambientales oxidantes.

Recientemente se han originado diversos estudios de disolución anódica de sulfuros minerales como la calcopirita, arsenopirita, pirita y pirrotita, entre otros, con el fin de obtener información acerca de los mecanismos de oxidación de estos minerales y poder explicar la forma en la que se generan los ARD. Sin embargo, estos trabajos sólo se han limitado al estudio de muestras con alto grado de pureza.

De entre los estudios más sobresalientes realizados en México en este campo, Cruz-Gaona y col. [1-3], presentaron resultados obtenidos de oxidación electroquímica sobre muestras de sulfuros minerales, mostrando el efecto de las interacciones galvánicas entre FeS₂, Fe_{1-x}S, ZnS y FeAsS (arsenopirita). Estos estudios han llevado a considerar que las interacciones galvánicas pueden ser dependientes de la manera de cómo se encuentran asociados los minerales.

D. Nava y col. [4] muestran un estudio sistemático, que permite establecer zonas de potencial en donde se lleva a cabo la disolución oxidativa de cada uno de los sulfuros minerales (calcopirita, galena, arsenopirita, esfalerita, pirita y tetraedrita) presentes en concentrado de calcopirita; utilizando electrodos de pasta de carbono, en 1.7M de H₂SO₄. Los resultados de este estudio mostraron que hay una tendencia a oxidarse en la dirección galena-calcopirita-pirita, por lo que se puede realizar una oxidación selectiva de dichos sulfuros minerales.

J. L. Nava y col [5-6] estudiaron un concentrado complejo de cinc utilizando electrodos de pasta de carbón (CPE-concentrado) con diferentes técnicas electroquímicas y establecieron límites de potencial donde cada mineral es oxidado.

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se caracteriza la reactividad de los jales históricos del distrito minero de Zimapán, empleando la técnica de la voltamperometría y electrodos de pasta de carbón, con la finalidad de determinar las condiciones energéticas en las cuales se puede observar la generación de drenajes ácidos provocada por la disolución del Fe. Los resultados que se presentan en este escrito corresponden únicamente a la reactividad de los jales que son comparados con la reactividad de un mineral de pirita.

2. Condiciones experimentales

2.1 Preparación de muestras.

El jal fue recolectado (a un metro) de la presa de jales Santa María en el distrito minero de Zimapán (Hidalgo) y tamizado a un tamaño de partícula de -200 mallas. La composición química del jal en % en peso es: 1.55% As, 15.06% Fe, 0.39% Pb, 0.11% Cu, 1.56% Zn, 0.013% Cd, 0.018% Sb, 0.154%, <0.003%Te, 0.008% Bi, 25.40% SiO₂, 4.72% Al₂O₃, 3.73% K₂O, 12.14% CaO, 0.17% Na₂O, 0.66% MgO, 12.11% CO₃, 0.83% SO₄, 15.97% S_{Total}, 2.59% C_{Total}) [7].

El mineral de pirita se recolectó de la mina El Monte del distrito minero de Zimapán, el cual se molió en un mortero de ágata y se tamizó a -200 mallas.

El Caolín fue adquirido de la marca comercial Molinos y Moliendas de Pachuca.

2.2 Arreglo electroquímico.

Se utilizó una celda típica de tres electrodos a temperatura ambiente y acondicionada para mantener una atmósfera inerte (burbujeo de nitrógeno). Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de Hg/Hg₂SO₄, al cual están referidos todos los potenciales reportados en este trabajo. El electrodo de trabajo fue un electrodo de pasta de carbón con: 1) caolín 2) jal y 3) pirita. Para la construcción de los electrodos de trabajo, se mezclan en un mortero de ágata 0.8g de caolín, jal o pirita con 0.2g de grafito, adicionando 0.2 mL de aceite de silicón. Una vez homogenizadas las pastas, se introducen en un tubo de plástico que contiene un pistón para renovar la superficie, eliminando la pasta de carbono que ha reaccionado (aproximadamente 0.5 cm), el contacto eléctrico se logra mediante un alambre de platino unido a un alambre de cobre con soldadura de plata.

El electrolito soporte fue una solución 0.1 M de NaNO₃, pH = 6.5 la cual fue preparada con agua deionizada con una resistencia específica de 18.2 MΩ cm⁻¹. Los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El electrolito fue mantenido con atmósfera de nitrógeno antes y durante todos los experimentos.

En la realización de los estudios electroquímicos se utiliza un equipo potenciostato-galvanostato de la marca PAR, modelo 263A conectado a una PC. Las técnicas utilizadas para obtener las respuestas voltamperométricas se aplican a través del software PowerSuit 2.35.2 proporcionado por la misma compañía.

3 Resultados y discusión

3.1 Estudio voltamperométrico

3.1.1 Voltamperometrías del grafito.

En la figura 1 se muestran 3 voltamperogramas trazados con CPE 100% grafito (curvas a, b) y CPE Caolín-grafito, con una relación 80:20% en peso (Figura 1c). El barrido del potencial fue iniciado en dirección positiva para los voltamperogramas de las curvas a, c y en dirección negativa para el voltamperograma de la curva b, sin agitación del electrolito.

El intervalo de estudio fue de $-1.8 \leq E \leq 1.4$ V con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . La figura 1a muestra un proceso de oxidación que inicia en 0.88 V (A1) con un incremento importante de corriente que puede ser atribuido a la oxidación del grafito. En el barrido inverso se observan 4 procesos de reducción C1, C2, C3, C4 los cuales pueden ser atribuidos a la reducción del grafito o a la reducción del medio. Sin embargo, la reducción del medio se puede descartar debido a que al realizar inicialmente el barrido a potenciales negativos se presenta una disminución considerable en la corriente del pico C4 (ver recuadro, figura 1b). Es importante mencionar que los procesos C1, C2 y C3 son observados también en la figura 1b ya que son las respuestas de los productos de la oxidación del grafito (es decir, aparecen después de que ya se ha hecho la oxidación de éste, en el barrido inverso). Por otra parte, el proceso (A1') observado en la figura 1b y que es atribuido a la oxidación del grafito, presenta una corriente menor probablemente por la modificación de la interfase CPE-medio electrolítico, cuando se hace el barrido en dirección catódica.

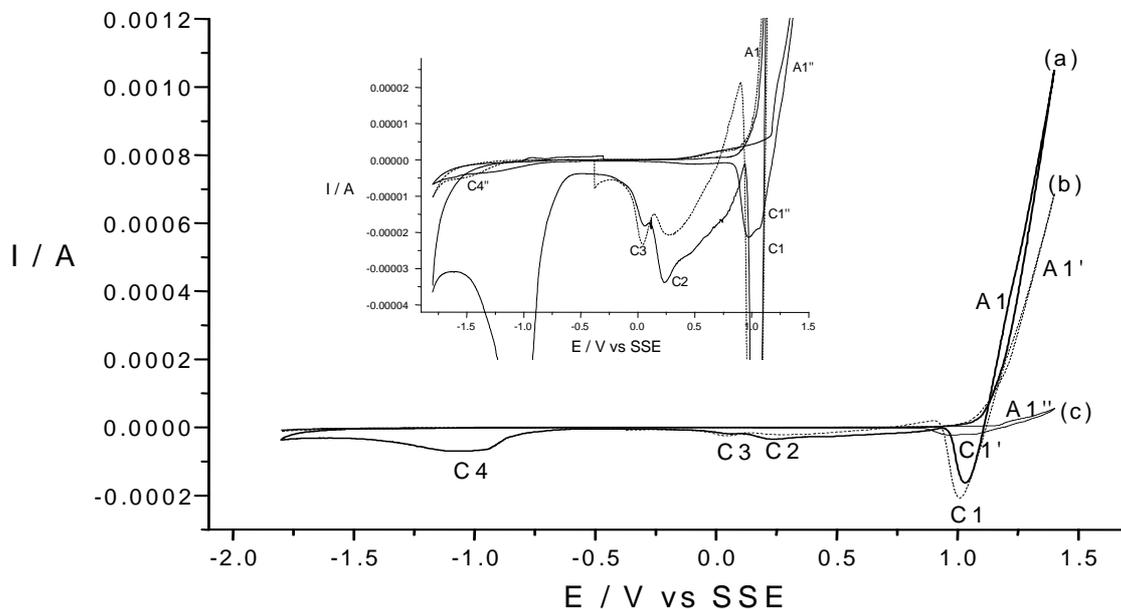


Figura 1. Voltamperogramas obtenidos sobre CPE (grafito) 100% (Figura 1a y 1b) y CPE-caolín 20:80% en peso (curva c), en 0.1 M de NaNO_3 ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección: positiva (a y c), negativa (b)

En la figura 1c se observa que al realizar la voltamperometría en dirección anódica con un electrodo de CPE con una relación Caolín-grafito 80:20% en peso, se tiene un desplazamiento del proceso de oxidación A1'' hacia valores menos positivos (0.42 V) y una disminución considerable de la corriente, lo que indica una menor oxidación del grafito. Por otra parte, se observa que en el barrido inverso solo se tienen 2 procesos de reducción C1'' y C4'' (ver recuadro) en el mismo intervalo de potencial que los procesos C1 y C4 de la figura 1a y que pueden representar la reducción de los productos de la oxidación del grafito. La ausencia de los procesos de reducción C2 y C3 en la figura 1c, confirman el hecho de que dichos procesos son atribuidos a la oxidación del grafito, debido a que se tuvo un proceso de oxidación de éste en menor cantidad.

La información proporcionada hasta este momento, indica que una relación mineral-grafito 80:20% en peso es la recomendable para iniciar la caracterización de la reactividad del Jal Histórico del distrito minero de Zimapán con CPE, ya que se tiene una ventana de electroactividad muy amplia donde no hay respuesta del grafito.

3.1.2 Voltamperometrías del jal.

La figura 2 muestra los voltamperogramas de un CPE-jal a diferentes potenciales de inversión anódica en el intervalo de $0.4 \leq E_{\lambda+} \leq 1.4$ V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo en $E_{\lambda-} = -1.8$ V.

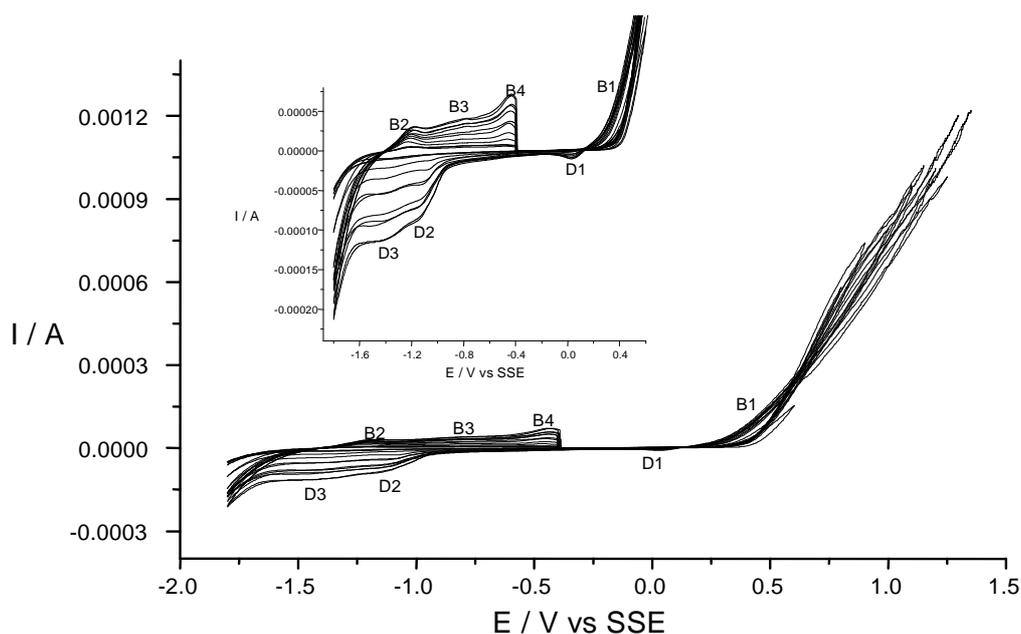


Figura 2. Voltamperogramas obtenidos sobre CPE-Jal 20:80% en peso, en 0.1 M de NaNO_3 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión $0.4 \leq E_{\lambda+} \leq 1.4$ V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo $E_{\lambda-} = -1.8$ V/SSE.

En la figura 2 se observa un proceso de oxidación B1 que inicia en el potencial de 0.12V, que puede ser ya sea la oxidación del grafito o la oxidación de los sulfuros metálicos contenidos en el Jal. Sin embargo, la oxidación del grafito se descarta, ya que ésta se lleva a cabo a partir de un potencial de 0.42V.

Por otra parte, al invertir el barrido se detectan los procesos D1, D2 y D3 (figura 2), los cuales podrían corresponder a la reducción de los productos de oxidación del jal o a la reducción del medio. No obstante, la reducción del medio se puede descartar ya que al ir cambiando el potencial de inversión hacia valores más positivos se tiene mayor oxidación del jal, lo que se refleja en incrementos de corriente de los procesos de reducción D1, D2 y D3 (ver recuadro).

Cuando el barrido de potencial se invierte nuevamente en dirección anódica se observan los procesos de oxidación B2, B3 y B4 (figura 2). Que como ya se dijo anteriormente se relacionan con la oxidación de los productos formados en los procesos de reducción D1, D2 y D3. Los procesos catódicos D2 y D3 se asignan a la reducción de las fases de azufre formados por la oxidación de los sulfuros [1-3] o a otros metales tóxicos provenientes de los sulfuros

minerales contenidos en el jal. En experimentos adicionales, iniciando el barrido hacia la reducción (no mostrados en este trabajo), se observó la ausencia de los picos D2 y D3, confirmando el hecho de que estos picos se deben a la reducción de los productos de oxidación generados en el barrido hacia la oxidación.

En la ampliación de Figura 2 se observa que el pico de reducción D1, que se encuentra en el intervalo de potencial $-0.15 \leq E \leq 0.1$ V, aumenta en sus valores de intensidad de corriente conforme se incrementa el potencial de inversión hacia valores más positivos. Este proceso de reducción ha sido atribuido por Hamilton, Woods [8] y R. Gaona [1-3] a la reducción de hidróxidos de hierro, el cual se forma durante el barrido directo y permanece en la interfase. Este hierro puede provenir de una pirita, una arsenopirita o algún otro mineral de sulfuros de hierro.

3.1.3 Voltamperometrías de la pirita

La figura 3 muestra los voltamperogramas de un CPE-Pirita a diferentes potenciales de inversión anódica en el intervalo de $0.4 \leq E_{\lambda+} \leq 0.7$ V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo en $E_{\lambda-} = -1.0$ V.

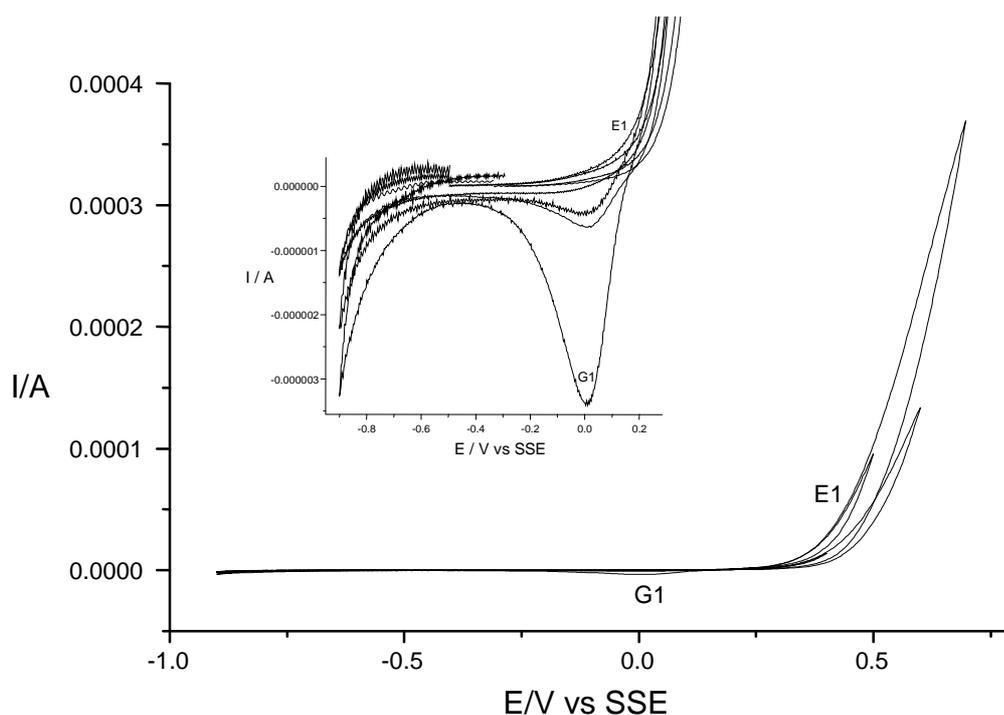


Figura 3. Voltamperogramas obtenidos sobre CPE-pirita 20:80% en peso, en 0.1 M de NaNO_3 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión $0.4 \leq E_{\lambda+} \leq 0.7$ V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo $E_{\lambda-} = -1.0$ V/SSE.

En la figura 3 se observa un proceso de oxidación E1 que inicia en un potencial de 0.23V, el cual se atribuyó a la oxidación de la pirita. Al invertir el barrido se detecta un proceso de reducción G1, que se identificó con la reducción de hidróxido de hierro de acuerdo con R.Gaona [1-3]. En la ampliación de la figura 3 se observa que conforme se incrementa el potencial de inversión, se incrementa la intensidad de corriente en el pico de reducción G1.

El pico de reducción G1 observado en la figura 3 con el mineral de pirita, se encuentra dentro del mismo intervalo de potencial del pico de reducción D1 ($-0.15 \leq E \leq 0.1$ V) de la figura 2, del jal; lo que indica que el proceso de reducción que se está llevando a cabo es el mismo. En otras palabras, el pico D1 es debido a la reducción del Fe proveniente de la oxidación de los sulfuros de hierro (pirita y arsenopirita entre otros).

Los resultados aquí presentados corresponden sólo a un estudio preliminar de la caracterización del jal, ya que se requiere utilizar esta metodología también en los minerales de: arsenopirita, galena y esfalerita con Cd.

4. Conclusiones

La estrategia electroquímica utilizada en este trabajo muestra su conveniencia en el estudio electroquímico de un jal en 0.1M de NaNO_3 . A través de esta estrategia fue posible detectar la oxidación del jal que está relacionada con la oxidación de la pirita y los hidróxidos de hierro. El pico de reducción que se presenta en el intervalo $-0.15 \leq E \leq 0.1$ V es debido a la reducción de los productos de oxidación de los sulfuros de Fe. Por otro lado, los estudios posteriores, permitirán identificar los procesos de reducción hacia potenciales más negativos y que probablemente estén ligados con la oxidación de otros minerales diferentes a la pirita. Por el momento se puede concluir que siendo la pirita el mineral que más fácilmente se encuentra en los residuos mineros, es muy posible que la generación de los drenajes ácidos sea por la oxidación de ésta, principalmente.

Agradecimientos: Los autores desean agradecer al CONACyT por el Proyecto Fomix 2002-01-9166 y a la UAEH. Gustavo Urbano Reyes desea agradecer el apoyo de CONACYT por su beca para realizar estudios de doctorado.

5. Referencias

1. Cruz-Gaona R., Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, México (2000).
2. Cruz-Gaona R., Bertrand V., Monroy M., González I Applied Geochemistry, **16**, (2001), 803-819.
3. Cruz-Gaona R., Bertrand V., Monroy M., González I XIX congreso de la SMEQ, México (2002).
4. Nava D., González I. XIX congreso de la SMEQ, México (2004)
5. Nava j. L., Oropeza M. T., González I Journal of Electrochemical Society **151**, (2004), B387-B393.
6. Nava j. L., Oropeza M. T. González I. XIX congreso de la SMEQ, México (2004)
7. Méndez O. B. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México (2003).
8. Hamilton I. C., Woods R. J. Electroanal. Chem., 118 (1981) 327-343.