

ARSENOPIRITA UN MINERAL POTENCIALMENTE TÓXICO: CARACTERIZACIÓN.

M. Reyes-Pérez^{1,*}, R. A. García-Escobar¹, E. Palacios-Beas², M. Pérez-Labra¹ F. R. Barrientos-Hernández¹, M. U. Flores-Guerrero³, I. A. Reyes-Domínguez⁴, J. C. Juárez-Tapia¹, A. M. Teja-Ruiz¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales AACTyM, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo. mreyes@uaeh.edu.mx

²Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas ESQUIE, Instituto Politécnico Nacional, Unidad profesional, Adolfo López Mateos. C.P. 07738, México, D.F.

³Universidad Tecnológica de Tulancingo. Área de Electromecánica Industrial. Camino a Ahuehuetitla #301 Col. Las Presas, Tulancingo, Hidalgo, México 43642.

⁴Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Metalurgia, Av. Sierra Leona 550, Lomas 2ª. Sección 78210 San Luis Potosí, S.L.P., México

* Autor de correspondencia: mreyes@uaeh.edu.mx

RESUMEN

La arsenopirita (FeAsS) es un sulfuro potencialmente tóxico, que se castiga en los concentrados minerales de los metales base (Cu, Pb, Zn). Durante la molienda en húmedo sufre alteraciones químicas que la activan superficialmente y flota junto con los minerales de interés, por tal su oxidación debe estudiarse. Previo a estas pruebas, el mineral fue caracterizado por varias técnicas instrumentales. El análisis químico por ICP mostró al arsénico como el principal constituyente del mineral de arsenopirita junto con azufre y hierro, el espectro de DRX reveló al mineral de arsénico y hierro como la fase cristalina mayoritaria PDF 96-900-0110. Los estudios de microscopia (MEB) detectaron la presencia de oxígeno, lo cual indican la oxidación parcial de su superficie expuesta a los gases atmosféricos. El estudio realizado mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR indica la oxidación superficial del mineral, en fases oxidadas y sulfatos de hierro principalmente.

Palabras Clave: Arsenopirita, oxidación, infrarrojo, arsénico, óxidos.

1. INTRODUCCIÓN

El arsénico es un metal tóxico, vinculado a numerosos tipos de cáncer (piel, vejiga, de pulmón, entre otros) [1], En muchos países incluyendo México el problema de contaminación de aguas subterráneas es relevantemente importante, tiene que ver con la salud pública [2,3], debido a que el agua obtenida de los mantos freáticos prácticamente se usa en la vida diaria. La contaminación del agua con arsénico (As) está fuertemente afectada por la concentración de As contenida en los minerales y por el ambiente geoquímico del lugar [4].

Las fuentes minerales de arsénico incluyen además de sulfuros, óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos y fosfatos, los cuales contienen As, en mayor o menor cantidad. Las rocas y sedimentos que contienen estos minerales, pueden tener altas concentraciones de arsénico que van en varios órdenes de magnitud [5]. Aunque la concentración de arsénico en los sedimentos y rocas es un aspecto significativo en la predicción (y prevención) de la contaminación del agua por el arsénico, quizás, un control aún más importante sobre las concentraciones de arsénico en el agua es, el mecanismo responsable de la liberación del sólido a la fase de acuosa.

El enfoque más directo para examinar el potencial de liberación de arsénico sería identificar el mineral portador de arsénico dominante y cuantificar el estado de intemperismo mineral en las condiciones específicas encontradas en el sitio. Así como las velocidades de intemperismo de muchos minerales de arsénico, incluyendo el arsénico que lleva la pirita [6].

En la corteza terrestre, la arsenopirita es el sulfuro mineral con el mayor contenido de arsénico, su reactividad es un tema de interés en áreas como la biolixiviación, en minería, en la lixiviación y recuperación de metales preciosos (Au, Ag), en procesos medio ambientales como la bio remediación de suelos portadores de arsénico, drenaje ácido de rocas minerales (DAR), desechos de minas, procesos electrocinéticos de limpieza de suelos [7,8].

Recientemente se ha demostrado, el efecto de la biolixiviación de la arsenopirita durante largos periodos 240 h demostrando su oxidación, formando como fase secundaria pirita, experimentos llevados a cabo bajo un control abiótico. Mientras en ambientes de bi-oxidación las superficies de arsenopirita presentan la formación de pirita FeS_2 , oropimente As_2S_3 , así como azufre elemental y poli sulfuros [9]. Por otro lado, es bien conocido, la presencia de oro y plata en sulfuros minerales como la arsenopirita, pirita, calcopirita [10]. Existen muchas técnicas para su separación, tales como: separación gravimétrica, flotación, cianuración [10], en todas estas, la superficie del mineral esta directamente implícita, en el estudio superficial, caracterización y oxidación de este mineral, las cuales son etapas importantes antes de cualquier proceso de separación. El interés de estudiar el mineral de arsenopirita y su separación por flotación es debido a que es un mineral portador de oro [10]. Este mineral generalmente se asocia a la pirita [10], la cual se debe separarse selectivamente, sin embargo, durante el proceso de molienda en molinos de acero con medios de acero (bolas) los sulfuros minerales se contaminan con los productos de corrosión y desgaste de los medios de molienda dificultando su recuperación [11].

Por lo cual, es esencial estudiar el comportamiento superficial de este mineral y su oxidación, sin embargo, es preciso primeramente caracterizar a fondo el mineral mediante técnicas químicas e instrumentales como el análisis químico, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras de mineral de arsenopirita de apariencia puras, se obtuvieron de un yacimiento de las minas ubicadas en la sierra de Querétaro, México, este, fue pulverizado en un mortero de ágata con un pistilo del mismo material, posteriormente se tamizó en seco empleando una serie de tamices Tyler de las mallas 140 (abertura $106 \mu\text{m}$) para retirar los granos más gruesos, 200 ($75 \mu\text{m}$), 270 ($53 \mu\text{m}$), 325 ($45 \mu\text{m}$), 400 ($37 \mu\text{m}$), y 500 ($25 \mu\text{m}$), el tamizado fue extensivo para asegurar un tamaño de partícula homogéneo.

Las partículas obtenidas en cada tamiz se limpiaron usando un equipo de ultrasonido empleando como medio dispersante alcohol etílico. La limpieza de las partículas fue exhaustiva llevando a cabo cuatro series de lavado de quince minutos cada uno para todos los tamaños de partícula obtenidos.

Las partículas de mineral lavadas, se dejaron secar a la intemperie para evaporar el alcohol usado anteriormente. Cada uno de los tamaños de partícula acotados, se analizaron por difracción de rayos X en un Difractómetro de Rayos X marca PHILIPS modelo X'PERT equipado con tubo de ánodo de cobre, así como por microscopia electrónica de Barrido (MEB) en conjunto con micro análisis por dispersión de energías (EDS), esto, en un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol FSM 6701F acoplado con un detector de rayos X SEI para realizar el análisis químico semi - cuantitativo.

Para el análisis por espectroscopia de infrarrojo se usó un infrarrojo Perkin Elmer modelo. Además, para, el análisis químico cuantitativo se empleó un espectrómetro de plasma por inducción acoplada (ICP). Junto a esto, se midió la densidad del mineral usando un picnómetro de 0.025 L.

Las partículas de mineral de cada uno de los tamaños de malla obtenidos, se montaron en un porta muestra usando cinta de grafito, se recubrieron con una capa metálica de oro y se analizaron en el MEB - EDS, llevando a cabo mapeos y análisis químicos semi cuantitativos. Los polvos además se analizaron por DRX. Para el análisis químico cuantitativo, este, se llevó a cabo por triplicado, pesando 0.1 g de mineral, el cual se atacó con 0.015 L de agua regia (3 partes de HCl y 1 de HNO₃), se calentó a ebullición, evitando que se evaporara todo el líquido, se filtró, se lavó el insoluble, el filtrado se aforó en frío en un matraz aforado de 0.1 L, esta solución se diluyó tomando 0.001 L y aforando nuevamente en 0.1 L, las soluciones obtenidas se analizaron en ICP. El análisis vía infrarrojo (FTIR) se llevo a cabo mediante la preparación de pastillas, usando una mezcla de bromuro de potasio KBr y el mineral tamizado y lavado. Por otro lado, la densidad del mineral de determinó usando un picnómetro y empleando el procedimiento descrito en la literatura (ver ecuación 1) [12].

$$D = \frac{(M_{pM} - M_{pV})(D_w)}{(M_{pW} - M_{pV}) - (M_{pWM} - M_{pM})} \quad (1)$$

Donde: MpWM = masa del picnómetro con mineral y agua y tapón, MpW = masa del picnómetro con agua y tapón, Dw = densidad del agua, MpV masa del picnómetro vacío, D = es la densidad, MpM = masa del picnómetro vacío con tapón más peso del mineral.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra mineral de arsenopirita (FeAsS) tamizada a la malla 200, se observa que la fase FeAsS es la única y mayoritaria fase detectada con esta técnica instrumental, los datos de difracción obtenidos se indexaron empleando el software Match 1.1 y su base de datos, el PDF que se ajusta perfectamente con el mineral es el número 96 – 900 – 0110 tal como se aprecia en la figura 1.

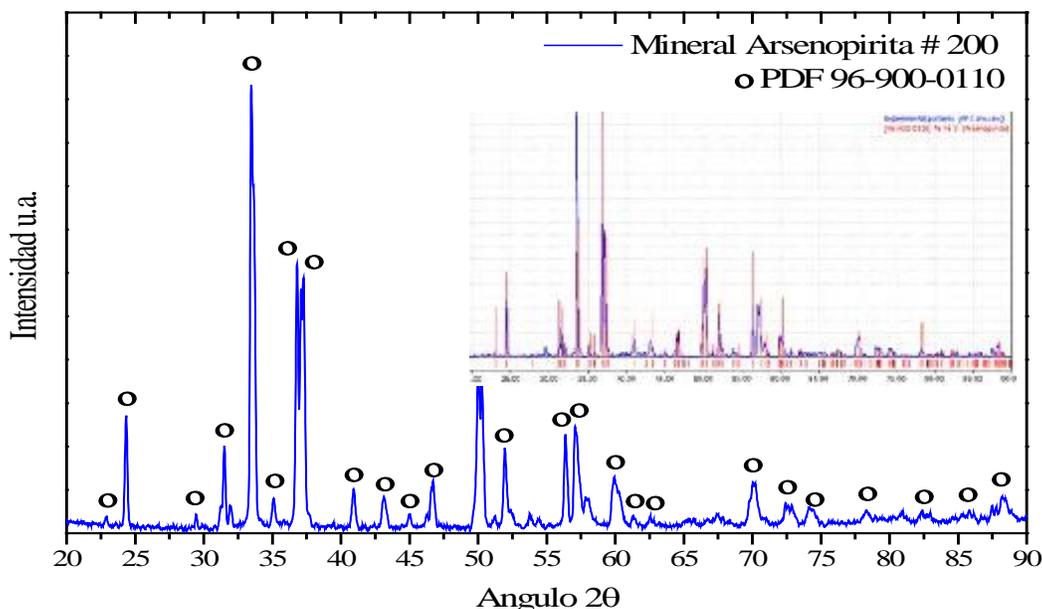


Figura 1. Análisis por difracción de rayos X (DRX) del mineral de Arsenopirita lavado y tamizado malla 200 (75 μm).

La figura 2 presenta los resultados obtenidos en el estudio de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, resulta interesante utilizar esta técnica, cuando las especies a analizar presentan compuestos que poseen un enlace covalente, tales como son los óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos, sulfatos carbonatos entre otros.

Los espectros de infrarrojo obtenidos para la arsenopirita a diferentes tamaños de partícula 53 μm (malla 270), 45 μm (malla 325), 37 μm (malla 400), 25 μm (malla 500), < 25 μm (< malla 500), partículas lavadas con ultrasonido, muestran una banda de absorción en alrededor de 1636 cm^{-1} asignada al modo vibración tipo flexión de las moléculas de agua absorbidas, formando el grupo Fe - OH, mientras, la banda en alrededor de 1383 cm^{-1} se asigna a la quimi- absorción del oxígeno con el azufre S = O [13].

Se observa además, la formación de sulfato coordinado, como primera aproximación, con el hierro contenido en la arsenopirita, de manera bidentada con cuatro bandas de absorción ubicadas en 1033 cm^{-1} , 1057 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} y 1162 cm^{-1} . Mientras La banda en alrededor de 898 cm^{-1} se atribuye a la vibración del grupo Fe - O de la goetita. El hierro contenido en la estructura de la arsenopirita, da a lugar a la presencia de varias fases oxidadas de hierro, como por ejemplo las bandas de absorción en 540 cm^{-1} y 615 cm^{-1} , asociadas con la presencia de akaganeita α - FeOOH, Por otra parte la banda en alrededor de 660 cm^{-1} es atribuida al grupo de enlace Fe - O de un oxihidróxi sulfato de hierro identificado previamente por otros autores [13].

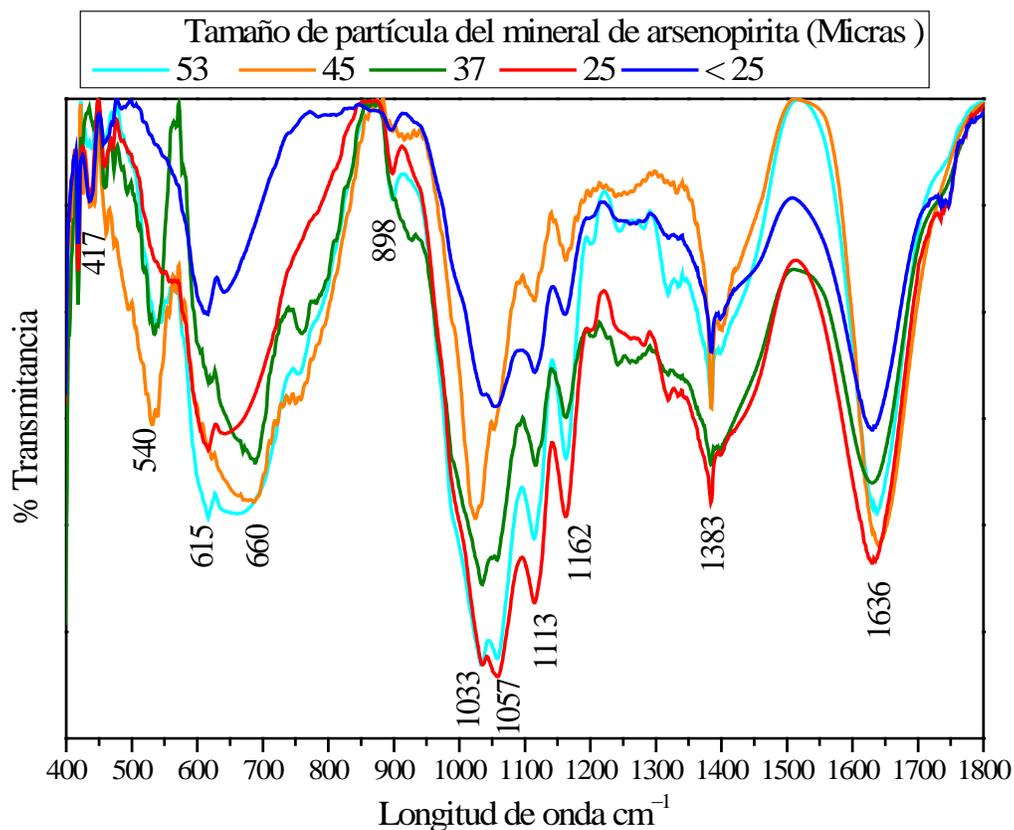
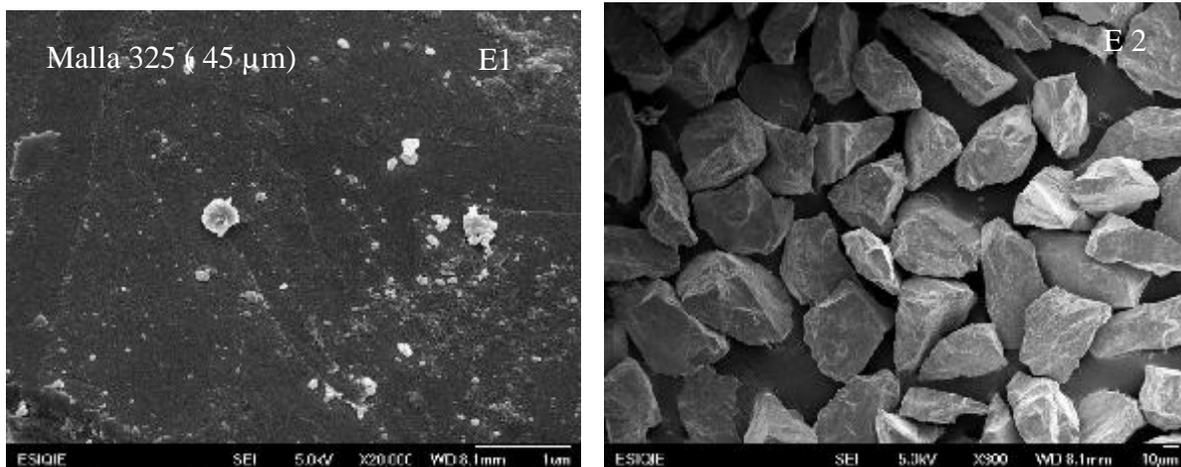


Figura 2. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las partículas de arsenopirita acotadas a 53, 45, 37, 25 y < 25 μm .

La figura 3 muestra el análisis por MEB de las partículas de arsenopirita malla 325 (45 μm) lavadas con ultrasonido, se observa que la superficie se encuentra casi en su totalidad libre de partículas de arsenopirita, sin embargo, aún se aprecian algunas partículas menores a una micra. Se llevó a cabo un análisis semi - cuantitativo de la superficie libre micro partículas y de una de estas micro partículas, se observa como primera aproximación que esta última, corresponde a una arsenopirita parcialmente oxidada tal como lo muestra el análisis de EDS, mientras que la superficie matriz permanece sin alterar, sin absorber oxígeno.



Elemento	Espectro 1 (E1)		Espectro 2 (E2)	
	% w/w	% Atómico	% Atómico	% Atómico
Azufre (S)	37.81	55.57	34.57	50.15
Hierro (Fe)	24.68	20.83	27.40	22.83
Arsénico (As)	37.51	23.60	36.54	22.69
Oxígeno (O)	0	0	1.49+	4.32

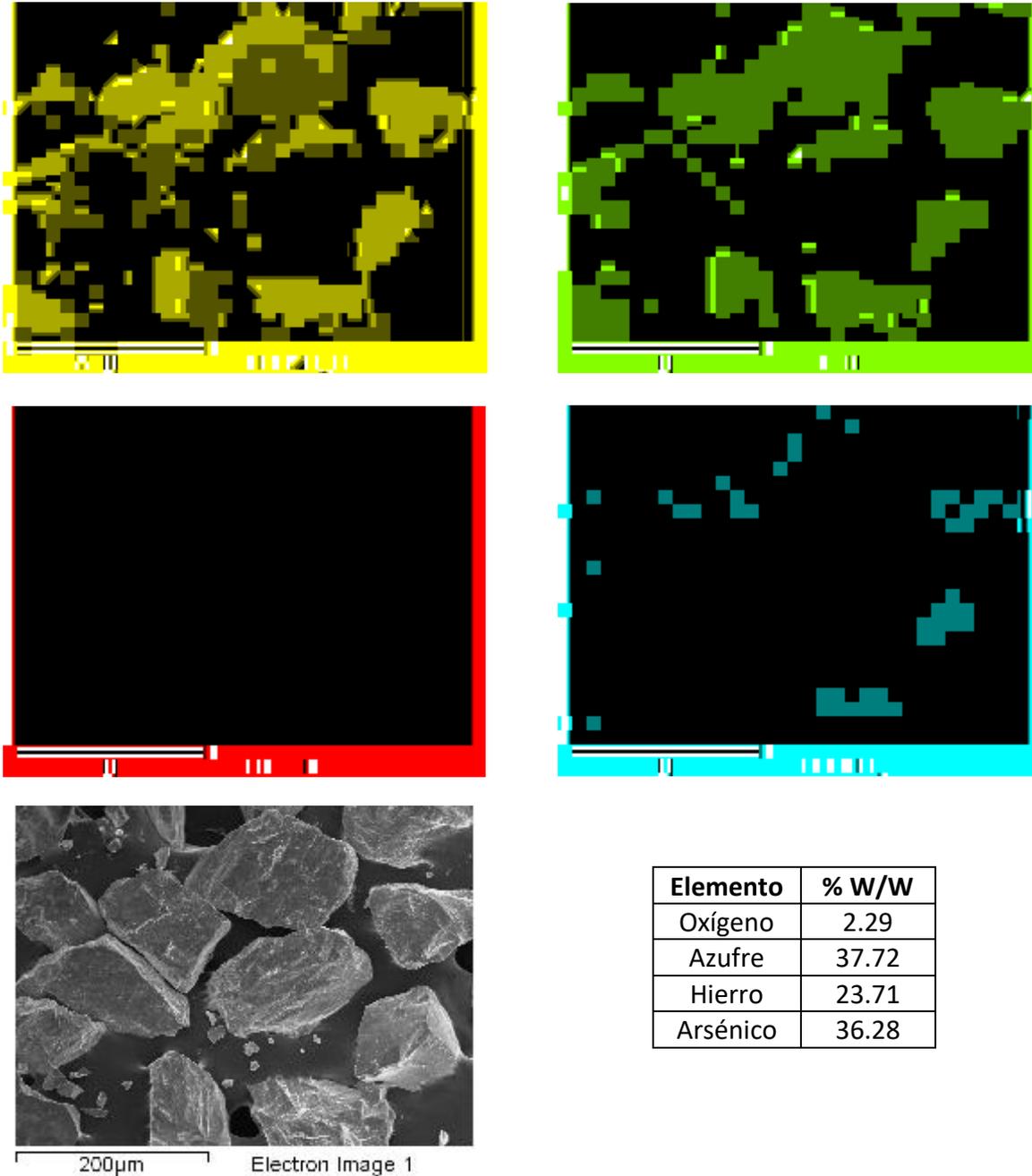
Figura 3. Micrografía de Microscopia electrónica de Barrido malla 325 (45 μm) y análisis de EDS de la superficie matriz del mineral y de las micro partículas de arsenopirita.

En este aspecto la figura 4 muestra el mapeo y la distribución de los elementos que constituyen el mineral de arsenopirita, elementos tales como: azufre, hierro y arsénico, inusualmente se tiene la presencia de oxígeno, lo cual como se vio anteriormente esto, da origen a especies oxidadas, hidróxidos, oxi hidróxido y oxi hidroxí sulfatos probablemente y como primera aproximación el oxígeno se coordina con el hierro para formar estas especies mencionadas.

Los resultados del análisis químico, vía ICP se presenta en la Tabla 1, los valores mostrados son el resultado del promedio por triplicado del valor obtenido. Se observa que elemento mayoritario en el mineral es el arsénico, por lo que este, es una fuente importante de contaminación de cuerpos de agua con este elemento. Por otra parte, la densidad medida usando el picnómetro resultó en 5.13 g/cm^3 , lo cual es un valor próximo a lo marcado en la literatura [12]

Tabla 1. Análisis químico cuantitativo vía ICP, de la arsenopirita .

% W/W elemento						
S	As	Fe	Cu	Zn	Sn	Sb
18.11	44.15	33.02	0.015	0.002	0.0011	0.008
Nota. No se cuantificó el total de elementos en el mineral						

**Figura 4.** Micrografía y Mapeos de Microscopia electrónica de Barrido en conjunto con EDS de las partículas de Arsenopirita de la malla 325 (45 µm)

4. CONCLUSIONES

El análisis por difracción de rayos X del mineral de arsénico estudiado, mostró a la arsenopirita como la única y mayoritaria fase presente en la muestra. Tan pronto se fractura la superficie del mineral ocurre la oxidación de la arsenopirita por el contacto con la atmosfera, los espectros de infrarrojo detectaron la oxidación del azufre a sulfato, coordinado con el hierro de la arsenopirita de manera bidentada con cuatro bandas de absorción, el hierro de arsenopirita además tiende a formar fases oxidadas de óxido, oxi hidróxido y oxi hidroxí sulfato de hierro con bandas de absorción en 540 cm^{-1} , 615 cm^{-1} , 660 cm^{-1} y 898 cm^{-1} . Los mapeos por MEB y análisis semi cuantitativos por EDS confirmaron la presencia de oxígeno en la superficie del mineral de arsenopirita.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] NRC, Arsenic in Drinking Water, National Academy Press, Washington, DC, 1999.
- [2] D.K. Nordstrom, Science 296, 2002, pp 2143–2145.
- [3] A. Smith, O. Lopipero, M. Bates, C. Steinmaus, Science, 2002, 296, pp 2145-6.
- [4] K. Stollenwerk, Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption, in: A. Welch, K. Stollenwerk (Eds.), Arsenic in Groundwater, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2003, pp. 67–100.
- [5] P. L. Smedley, D.G. Kinniburgh, Appl. Geochem. 2002, 17, pp. 517–568.
- [6] M. A. Williamson, J.D. Rimstidt, Geochim. Cosmochim. Acta 1994, 58, pp. 5443–5454.
- [7] Ko, M.S., Park, H.S., Kim, K.W., Lee, J.U. Environ. Geochem. Health 2013, 35, pp.727–733.
- [8] Kim, H.A., Lee, K.Y., Lee, B.T., Kim, S., Kim, K.W. Water Res. 2012, 46, pp. 5591–5599.
- [9] Hugo Ramírez Aldaba, O. Paola Valles, Jorge Vázquez-Arenas, J. Antonio Rojas-Contreras, Donato Valdez-Pérez, Estela Ruiz-Baca, Mónica Meraz-Rodríguez, Fabiola S. Sosa-Rodríguez, Ángel G. Rodríguez, René H. Lara, Science of the Total Environment, 2016, 566–567, pp.1106 – 1119.
- [10] A. López Valdivieso, A.A. Sánchez López a, C. Ojeda Escamilla, M.C. Fuerstenau, Int. J. Miner. Process. 2006, 81, pp. 27–34.
- [11] Yongjun Peng, Stephen Grano, Daniel Fornasiero, John Ralston, Int. J. Miner. Process. 2003, 70, pp. 67– 82.
- [12] Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., Nichols, M.C., 2005. Handbook of Mineralogy. Mineralogical Society of Amer.
- [13] Nakamoto K.: Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compound, 5th Ed. John Wiley Sons New York, 1997, pp. 100-121.