



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA EN LA
SOLUBILIZACIÓN DE LA PIRITA (FeS₂)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A:

CHICO ARZAVE KRYZIA SUE

**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ**

2016

México, D. F.





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.

ÍNDICE

Resumen.....	IV
Introducción.....	V
Objetivos.....	VI
CAPÍTULO I. Antecedentes.....	1
• 1.1. Industria minera.....	1
• 1.2. Flotación.....	4
• 1.3. Sulfuros metálicos.....	5
○ 1.3.1. Química de los sulfuros metálicos.....	6
▪ 1.3.1.1. Disulfuros.....	6
○ 1.3.2. Sulfuros de hierro.....	8
▪ 1.3.2.1. Sulfuros de hierro (II).....	8
• 1.3.2.1.1. Minerales de sulfuro de hierro (II).....	9
• 1.3.2.1.2. Pirita.....	9
• 1.4. Drenaje ácido de mina (DAM).....	13
• 1.5. Formación del DAM.....	16
• 1.6. Oxidación de la pirita.....	16
• 1.7. Fuerza iónica.....	17
• 1.8. Influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad.....	19
○ 1.8.1. Solubilidad.....	19
▪ 1.8.1.1. Efecto salino.....	21
○ 1.8.2. Influencia de la fuerza iónica sobre el comportamiento cinético.....	22
CAPÍTULO II. Metodología.....	26
• 2.1. Materiales y reactivos.....	26
• 2.2. Equipos.....	28
• 2.3. Metodología experimental.....	31
○ 2.3.1. Preparación de los materiales.....	31
○ 2.3.2. Preparación de las disoluciones.....	31
○ 2.3.3. Metodología.....	32

CAPÍTULO III. Resultados y discusión.....	39
• 3.1. Seguimiento de la solubilidad de la pirita.....	39
• 3.2. Determinación de la solubilidad de la pirita.....	39
○ 3.2.1. Espectrofotometría para el Fe^{2+}	39
○ 3.2.2. Solubilidad de la pirita en función del pH.....	43
○ 3.2.3. Potenciometría a $i = 0$ en función del pH y del tiempo.....	45
• 3.2.3.1. En función del pH.....	45
• 3.2.3.2. En función del tiempo.....	47
○ 3.2.4 Curvas i-E en función del pH.....	50
• 3.3. Solubilidad de la pirita a fuerza iónica controlada a pH fijo (pH=4).....	52
○ 3.3.1. Disolución de la pirita a $I = 0.1, 0.5$ y 1	52
○ 3.3.2. Solubilización de la pirita a $I = 0.1, 0.5$ y 1	55
○ 3.3.3. Potenciometría a $i = 0$ de la pirita a $I = 0.1, 0.5$ y 1 , a pH=4.....	61
○ 3.3.4. Curvas i-E de la pirita a $I = 0.1, 0.5$ y 1 , a pH=4.....	62
○ 3.3.5. Cinética de la reacción a pH = 4.....	63
CAPÍTULO IV. Conclusiones.....	70
Bibliografía.....	72

RESUMEN

El presente trabajo describe el estudio del comportamiento de la solubilización de un mineral sulfurado (FeS_2 , pirita) variando las condiciones de pH, la cantidad de iones presentes en nuestro medio (efecto de fuerza iónica), utilizando como disolución electrolítica el sulfato de sodio (Na_2SO_4).

El estudio de la solubilidad para la pirita (FeS_2) se realiza a partir de diferentes pruebas basadas en las propiedades electroquímicas, en la técnica de espectrofotometría y en conocer la cinética de disolución de nuestra muestra. El análisis de las pruebas obtenidas del estudio espectrofotométrico nos permite conocer las condiciones para la mayor solubilización de la pirita a través del ion (Fe^{2+}), una vez conociendo estas condiciones, se estudia la influencia de la adición de un electrolito al medio para aumentar la fuerza iónica. De esto se tiene como resultado final que a un pH ácido y un alto valor de fuerza iónica se obtiene una concentración más alta de Fe^{2+} solubilizado. Después de conocer estas condiciones, se realizó el estudio para conocer la cinética de solubilización de la pirita en las diferentes condiciones y saber cómo influye la fuerza iónica de la disolución sobre la velocidad de disolución de la pirita.

La pirita (FeS_2) es conductora y tiene propiedades electroquímicas, las cuales son aprovechadas para realizar estudios potenciométricos y voltamperométricos y conocer el comportamiento de óxido – reducción para el ion Fe^{2+} , este estudio se realiza en función de dos variables, el tiempo y la variación de pH para poder conocer las condiciones a las cuales el Fe^{2+} encontrado en el mineral se puede oxidar. Esta prueba se realizó en medio acuoso sin y con control de la fuerza iónica y se comparan los resultados.

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más serios de introducción de metales pesados en el medio acuoso viene dado por la disolución de especies minerales que están en desequilibrio con las condiciones del medio que las contiene, por ejemplo, un sulfuro metálico en condiciones oxidantes. Este caso es particularmente importante en regiones del mundo donde existe o ha existido una importante industria minera.

La minería, como otros procesos industriales, produce problemas en la calidad del agua, principalmente el desarrollo del llamado drenaje ácido de mina, como consecuencia de la oxidación y lixiviación (solubilización) de las especies sulfuradas, lo que acarrea un descenso del pH y la contaminación de aguas, debido a la propia naturaleza de los materiales explotados, por ejemplo, metales pesados como Cu, Pb, Zn, As, Hg, etc. y aniones asociados (sulfatos, carbonatos, etc.).

La pirita es uno de los minerales más importantes en la producción de este fenómeno, ya que su disolución en el agua junto con los agentes utilizados en las técnicas de separación de minerales, además de las condiciones del suelo, acidifican los lugares en donde se desechan. En este trabajo se tendrá como objetivo analizar el comportamiento de disolución de la pirita bajo el efecto de la fuerza iónica, estudiando su cinética a través de la cuantificación del hierro (II) en diferentes medios electrolíticos, además de estudiar su comportamiento de oxidación bajo la influencia de la fuerza iónica y en ausencia de la misma para conocer condiciones en las que se favorece la formación del drenaje ácido de mina.

OBJETIVOS

General:

Obtener información de la solubilidad del mineral pirita en función del pH y de la salinidad del medio.

Particulares:

Conocer el comportamiento de la solubilidad del sulfuro de hierro (pirita) en función del pH.

Conocer la influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad del sulfuro de hierro (pirita) fijando el valor de pH.

Conocer la cinética de la solubilización de la pirita tanto en presencia como en ausencia de fuerza iónica.

Determinar el orden de reacción de solubilización de la pirita a diferentes valores de fuerza iónica.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1. INDUSTRIA MINERA

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México. Ha estado presente en el desarrollo del país como un factor importante de modernización y avance, al suministrar insumos a prácticamente todas las industrias, entre las que destacan las de la construcción, la metalúrgica, la siderúrgica, la química y la electrónica, y al formar parte de la fabricación de artículos de uso cotidiano, que van desde lápices, relojes, joyas, televisores, computadoras, automóviles y camiones, la construcción de casas, edificios y carreteras, hasta la manufactura de una gran variedad de maquinaria y equipo.

El desarrollo y la modernización de este sector, como el de la mayor parte de la industria, llevan implícitas perturbaciones en la ecología, que no deben ser obviadas en el diseño y ejecución de las políticas para su desarrollo. Ello explica que se haya pasado del objetivo principalmente correctivo en materia de cuidado del ambiente, que predominó en el pasado, a uno esencialmente preventivo, orientado hacia el desarrollo sustentable de esta actividad.

Los tipos de explotaciones mineras son tan variados en su concepción y diseño como los yacimientos que se benefician. La elección del método a aplicar depende de numerosos factores tales como: la profundidad, la forma e inclinación del depósito, las características geomecánicas de las rocas y del propio mineral.

En la antigüedad los procesos metalúrgicos se fueron desarrollando por técnicas de ensayo y error, ya que las innovaciones en los procesos muchas veces eran el resultado de accidentes o a veces de una imaginación ingeniosa, por ejemplo, alrededor del año 4000 a.C. el hombre aprendió a producir cobre y bronce mediante la fusión de menas de cobre y estaño utilizando como combustible el carbón; hoy en día los procesos utilizados para obtener los distintos metales se han desarrollado enormemente en cuanto a la tecnología que se emplea en ellos.

Las formas en las que los metales se encuentran en la corteza terrestre y como depósitos en los lechos de los mares depende de la reactividad que tengan con su ambiente, en especial con el oxígeno, el azufre y el dióxido de carbono.

El oro y los metales del grupo del platino se encuentran principalmente en forma nativa. La plata, el cobre y el mercurio se encuentran en forma nativa, así como también en forma de sulfuros, carbonatos y cloruros. Los metales más reactivos siempre están en forma de óxidos, sulfuros y silicatos, tal es el caso del hierro y el aluminio por ejemplo. Los compuestos que se presentan naturalmente se conocen como minerales y a muchos se les ha dado el nombre de acuerdo con su composición, por ejemplo, la galena es sulfuro de plomo (PbS), la esfalerita es sulfuro de zinc (ZnS), la casiderita es óxido de estaño (SnO₂).

Por definición los minerales son sustancias inorgánicas naturales que poseen estructuras atómicas y composiciones químicas definidas.^[1]

Frecuentemente el término mineral se usa en un sentido más extenso para incluir cualquier cosa de valor económico que se extraiga de la tierra, en este sentido una mena se describe brevemente como una acumulación de mineral en cantidad suficiente para permitir una extracción económica. La mayor parte de las menas son mezclas de los minerales posibles de extraer y de material rocoso descrito como ganga.

En el procesamiento de minerales hay dos operaciones fundamentales, la liberación o separación de los minerales valiosos de los minerales de desecho o ganga y la concentración de esos valores (mena).

Los procesos metalúrgicos se clasifican en:

- Pirometalúrgicos, tales como el secado y la calcinación, además de la tostación de menas de sulfuros, la aglomeración y sinterización de menas de óxidos y sulfuros, el tratamiento de los gases de tostación, la reducción de los óxidos metálicos y la refinación del metal obtenido.
- Hidrometalúrgicos, tales como lixiviación, intercambio iónico y extracción por disolventes.
- Electrometalúrgicos, tales como electrobeneficio y electrorefinación.

El procesamiento de minerales está relacionado principalmente con los métodos físicos de separación,^{[2][5]} los cuales pueden ser:

1. Separación que depende de las propiedades ópticas, radiactivas, etc. frecuentemente se llama clasificación, incluía hasta hace poco la selección manual de las menas de alto grado.

2. Separación que depende de las diferencias en la gravedad específica. Utiliza el movimiento diferencial de los minerales debido a los efectos de masa, por lo general en corrientes hidráulicas, tiene la ventaja de producir poca contaminación ambiental, por ejemplo, el hidrociclón, la elutriación y la mesa Winfield.

3. Flotación: La flotación en espuma utiliza las diferentes propiedades superficiales de los minerales e indudablemente es el método de concentración más importante. Ajustando las propiedades químicas de las partículas de la pulpa proveniente del proceso de molienda mediante varios reactivos químicos, es posible que los minerales valiosos desarrollen atracción por el aire (aerofílicos o hidrofóbicos) y que los minerales de la ganga busquen el agua y rechacen el aire (aerofóbicos o hidrofílicos).

4. Separación magnética: Separación que depende de las propiedades magnéticas. Los separadores magnéticos de baja intensidad se usan para concentrar minerales ferro-magnéticos tales como la magnetita (Fe_3O_4), mientras que los separadores magnéticos de alta intensidad se usan para separar minerales paramagnéticos de su ganga.

5. Cribado o tamizado: Fundamentalmente este proceso consiste en seleccionar y clasificar los minerales por medir el índice de finura obtenida durante la molienda, esta operación separa por diferencia de tamaño los materiales útiles de las gangas, para esta operación es necesario utilizar telas o láminas perforadas conocidas como tamices o cribas.

1.2. FLOTACIÓN

La flotación es un método que involucra fenómenos variados entre los cuales existe uno de primera importancia en cuanto a los resultados: la hidrofobicidad de una superficie por adsorción de sustancias surfactantes. La flotación consiste en separar un mineral valioso, por ejemplo, el sulfuro de plomo (galena) de los aluminosilicatos que lo acompañan, referidos como tierra o ganga en términos metalúrgicos. Después de moler el mineral se tiene un polvo que contiene partículas de galena y partículas de ganga; se desea separarlas mediante un proceso físico, ya que un ataque químico resultaría muy costoso. Para eso se usa el hecho de que la superficie de las partículas de galena es diferente de aquella de las partículas de ganga. En efecto, la galena puede cubrirse con sustancias hidrofóbicas (en este caso xantatos, que producen una superficie no mojable al agua), mientras que la ganga permanece mojable al agua.

Se mezcla el mineral en polvo con agua y se agregan las sustancias para volver hidrofóbica a la galena, tales como los colectores y se mantiene agitada la dispersión sólido-líquido. Conjuntamente se hace pasar a través de esta pulpa un flujo de burbujas de gas, a menudo aire. Las partículas hidrofóbicas de galena se "pegan" a las burbujas de aire, las cuales las arrastran en su movimiento ascendente, mientras que las partículas de ganga permanecen en la dispersión sólido-líquido. Las burbujas cargadas de partículas de galena terminan por formar una espuma que se recoge por un vertedero. Una vez rota la espuma y secado el mineral se comprueba que las partículas flotadas contienen un fuerte porcentaje en galena.

Los reactivos de flotación corresponden a sustancias orgánicas e inorgánicas que sirven para la recuperación de los sulfuros valiosos activándolos y deprimiendo a la ganga e insolubles. Mediante el uso de reactivos podemos seleccionar los elementos de mayor valor en sus respectivos concentrados.

Los reactivos de flotación son la variable más importante del proceso de flotación, debido a que este proceso no puede efectuarse sin los reactivos, que cumplen determinadas funciones.

A los reactivos de flotación los podemos clasificar en tres grandes grupos:

- Los colectores, cuya función es la de proporcionar propiedades hidrofóbicas a las superficies minerales.
- Los espumantes, tienen como propósito la creación de una espuma capaz de mantener las burbujas cargadas de mineral hasta su extracción de las celdas.
- Los modificadores, que se utilizan para la regulación de las condiciones adecuadas para la acción selectiva de los colectores. A su vez pueden ser:
 - modificadores de pH
 - depresores
 - activantes

1.3. SULFUROS METÁLICOS ^[6] ^[7]

Se denominan sulfuros a las combinaciones del azufre con los demás elementos químicos. La mayor parte de los metales reaccionan directamente con el azufre para formar sulfuros metálicos, por ejemplo, la plata y el mercurio en presencia de azufre forman el sulfuro correspondiente, incluso a temperatura ambiente. Las afinidades de los metales por el azufre disminuyen regularmente a lo largo de cualquier periodo de la tabla periódica, desde el grupo I al VII; dentro de un grupo determinado, disminuye la afinidad a medida que aumenta la masa atómica del metal, según han puesto de manifiesto Britzke y Kaputinsky.^[11]

Todos los sulfuros, excepto el de hierro, son materia prima por el metal, es decir, se consideran menas metálicas, mientras que el azufre en tales casos es producto secundario que no siempre es aprovechado económicamente, aunque normalmente hay que hacerlo para evitar contaminar el aire por los gases sulfurosos. En el caso del hierro, el planteamiento del problema es distinto: el hierro es metal de valor relativamente menor, por lo que las piritas y pirrotitas se han beneficiado por el azufre (por ello se valoran según el contenido en este elemento), y, si se aprovechaba el metal, era como subproducto.

Tabla 1. Sulfuros metálicos más importantes

METAL	FÓRMULA	DENOMINACIÓN	% S
Fe	FeS ₂	Pirita	53.3
	Fe _(1-x) S	Pirrotita	36.7
Zn	ZnS	Esfalerita o Blenda	32.9
Pb	PbS	Galena	13.4
Hg	HgS	Cinabrio	13.8
Cu	Cu ₂ S	Calcocita	20.2
	CuS	Covelita	33.6
Cu, Fe	CuFeS ₂	Calcopirita	34.9
	Cu ₃ FeS ₃	Bornita	28.1
As, Fe	FeAsS	Arsenopirita o	19.7
		Mispiquel	

1.3.1. QUÍMICA DE LOS SULFUROS METÁLICOS ^[19]

El azufre es más blando y menos electronegativo que el oxígeno. Este elemento posee una mayor cantidad de estados de oxidación y una mayor afinidad por los metales blandos que están a la derecha en el bloque *d*. La contribución covalente a la entalpía reticular de los sulfuros de todos los metales blandos no se puede compensar en agua, así que la mayoría de los sulfuros son muy poco solubles en este disolvente. Otra característica importante del azufre es su tendencia a formar iones sulfuro (S²⁻) unidos en forma de cadena (catenación). Se ha sintetizado una amplia gama de compuestos que contienen S_n²⁻, y los polisulfuros más pequeños se pueden utilizar como ligantes para quelar iones metálicos del bloque *d*.

1.3.1.1. Disulfuros

Los disulfuros de los metales del bloque *d*, se pueden clasificar en dos clases, una consiste en compuestos formados por capas, con la estructura de CdI₂ o del MoS₂, y la otra consistente de compuestos que contienen unidades discretas de iones S₂²⁻.

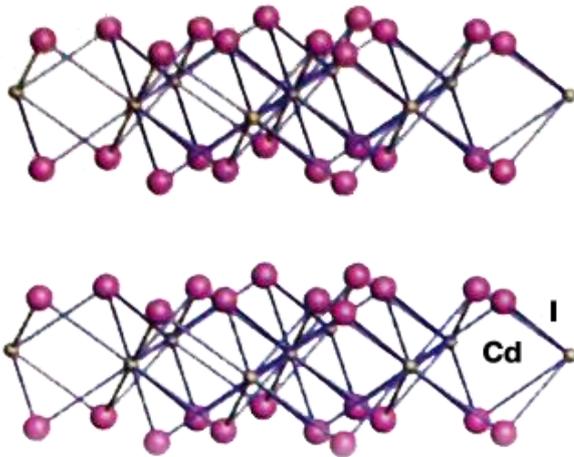


Figura 1. Estructura del CdI₂, que es adoptada por muchos disulfuros.

Los disulfuros en capas están constituidos por una capa de sulfuros, otra del metal y otra más de sulfuros (figura 1). Estos sándwiches se apilan en el cristal uno arriba del otro con las capas de sulfuro en un bloque adyacente a una capa de sulfuro en la siguiente. Claramente, esta estructura no concuerda con el modelo iónico simple y su formación revela el carácter covalente de los enlaces que se producen entre el ion sulfuro blando y los cationes metálicos *d*. En esta estructura de capas, el ion metálico está rodeado por seis átomos de S. Su ambiente de coordinación es octaédrico en algunos casos (como ocurre con el PtS₂) y prismático trigonal en otros (como sucede con el MoS₂). La estructura en capas del MoS₂ se favorece al presentarse enlaces S – S, como lo revelan las cortas distancias S – S en cada uno de los bloques del MoS₂.

Los compuestos que contienen unidades discretas del ion S₂²⁻ adoptan la estructura de la piritita o de la marcasita (figura 2). La estabilidad del ion formal S₂²⁻ en los sulfuros metálicos es mucho más grande que la del ion O₂²⁻ en los peróxidos, así que hay muchos más sulfuros metálicos en los que el anión es S₂²⁻ que peróxidos de metales del grupo *d*.

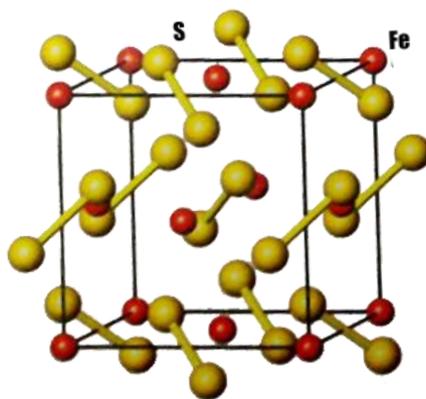


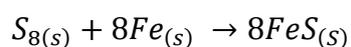
Figura 2. Estructura de la pirita, FeS_2

1.3.2. SULFUROS DE HIERRO

Los sulfuros de hierro comprenden a Fe_3S_4 (espinela), Fe_7S_8 (pirrotita), FeS (troilita) y FeS_2 (pirita y marcasita). El sulfuro ferroso raramente tiene la relación Fe:S igual a la unidad de forma precisa, aunque se puede preparar FeS estequiométrico. Se ha examinado por rayos X, por el método de polvos, una forma microcristalina preparada por precipitación y también por difracción de electrones. Esta forma (mackinawita) tiene una estructura parecida a la del $LiOH$.^{[4][7]}

1.3.2.1 Sulfuro de hierro (II)

Es un compuesto químico con la fórmula FeS . En la práctica, los sulfuros de hierro son a menudo no estequiométricos. El sulfuro de hierro en polvo es pirofórico. Se puede obtener por reacción entre hierro y azufre:



1.3.2.1.1. Minerales de sulfuro de hierro (II)

El sulfuro de hierro (II) existe en varias formas según su estequiometría y propiedades:

Pirrotita: $Fe_{1-x}S$ (x entre 0 y 0.2), un mineral que es también el producto residual de la bacteria *Desulfovibrio*. La pirrotita posee ferromagnetismo y cristaliza en el sistema monoclinico.

Troilita: FeS , que tiene una composición similar a la pirrotita, pero no posee propiedades ferromagnéticas debido a su composición estequiométrica y cristaliza en el sistema hexagonal.

Mackinawita: $Fe_{1+x}S$ (a menudo se escribe como $(Fe,Ni)_{(1+x)}S$; x entre 0 y 0.07), la forma menos estable de sulfuro de hierro, tiene una estructura en capas.

Pirita: Forma mineral del disulfuro de hierro (II) FeS_2 con una apariencia similar al oro, por lo que también es conocida como el “oro de los tontos”. Un mineral relacionado es la marcasita, polimorfo de la pirita.

Keilita: $(Fe,Mg)S$ fue encontrada recientemente en un meteorito y sigue siendo estudiada. Fue nombrada por el profesor Klaus Keil de la Universidad de Hawaii en Honolulu. Hasta ahora se conoce que su estructura es isométrico-hexoctaédrica, de color gris opaco (Canadian Mineralogist (2002): 40: 1687-1692)

1.3.2.1.2. Pirita ^{[7][11][19]}

La pirita es el más frecuente de los sulfuros, pudiéndose formar en ambientes muy variados: sedimentarios, hidrotermales, metamórficos, ígneos, magmáticos, etc. Se forma tanto a altas como a bajas temperaturas, pero las masas mayores son probablemente de alta temperatura. Aparece como segregación magmática directa y como mineral accesorio en las rocas ígneas.

Composición y estructura. Contiene Fe 46.6 % y S 53.4 %. Puede contener pequeñas cantidades de níquel y cobalto. Algunos análisis dan cantidades considerables de níquel: puede existir una serie completa de soluciones sólidas

entre la pirita y la bravoita (Ni,Fe)S₂. Frecuentemente aparece con pequeñísimas cantidades de oro y cobre, probablemente como impurezas microscópicas. La pirita tiene estructura tipo NaCl modificada, con el Fe ocupando la posición del Na y con grupos S₂ ocupando la posición del Cl (figura 2) enlazados covalentemente. El FeS₂ se presenta en dos polimorfos, pirita y marcasita. La marcasita tiene una estructura ortorrómbica. Esta estructura, al igual que la de la pirita, contiene pares S₂ muy próximos.

Cristalografía. Isométrico. La pirita cristaliza en el sistema regular, principalmente en forma de cubos y de dodecaedros pentagonales de color amarillo latón. Presenta una relación cristalina a=b=c y todos sus ángulos miden 90°. Tiene dureza 6 en la escala de Mohs, no se puede rayar con un cuchillo pero si con un cuarzo. A menudo forma grupos complejos llamados piritodros, y excepcionalmente en cristales más complejos, desde octaedros hasta discos estriados rayados (Figura 3).

Tabla 2. Características estructurales de la pirita

CARACTERÍSTICAS	
FÓRMULA QUÍMICA	FeS ₂
CLASE	Sulfuro
SISTEMA	Cúbico, isométrico
CRISTALOGRAFÍCO	
HÁBITO	Forma cristales cúbicos, piritodros u octaédricos

Tabla 3. Propiedades físicas de la pirita

PROPIEDADES FÍSICAS	
COLOR	Gris, amarillo de bronce
BRILLO	Metálico
DENSIDAD	5.02 g/cm ³
COLOR DE LA RAYA	Gris o parda negra
DUREZA	6 – 6.5 en la escala de Mohs

Se distingue de la calcopirita por su color más pálido y mayor dureza; del oro por su fragilidad y dureza, y de la marcasita por su color más intenso y la forma de los cristales.

La pirita se altera fácilmente a óxidos de hierro, normalmente limonita, sin embargo, es mucho más estable que la marcasita. Las rocas que contienen pirita no pueden utilizarse en arquitectura, puesto que la rápida oxidación de este mineral serviría tanto para desintegrarla como para mancharla con el óxido de hierro producido. No está todavía muy claro cuáles son los campos de estabilidad de los dos polimorfos.

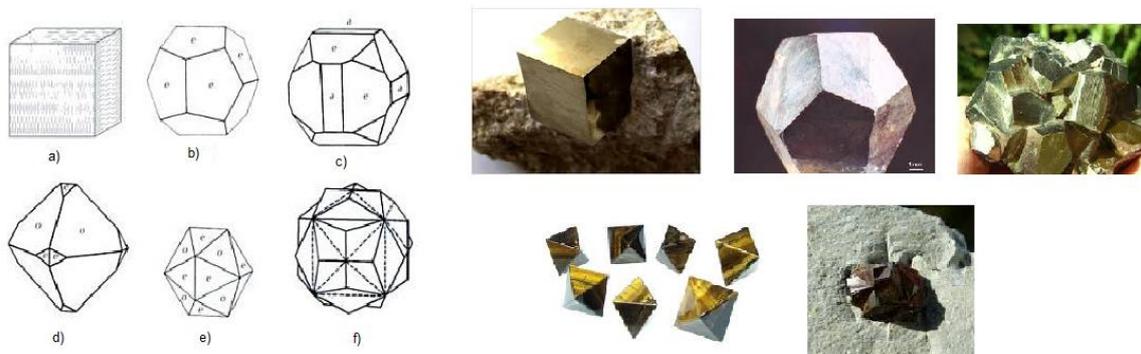


Figura 3. Cristales de pirita: a) Cubo estriado, b) Piritoedro, c) Cubo y piritoedro, d) y e) Octaedro y piritoedro, y f) Macla de piritoedro, cruz de hierro.

De la pirita se extrae frecuentemente el oro o el cobre asociado a ella. Debido a la gran cantidad de azufre que presenta, este mineral sólo se emplea como mena de hierro en los países que no disponen de menas de óxido. Principalmente se utiliza para suministrar azufre para la producción de ácido sulfúrico y caparrosa (sulfato ferroso). La caparrosa se emplea en tintes, en la fabricación de tintas, como preservativo de la madera y como desinfectante. La pirita puede tallarse como piedra preciosa y se vende con el nombre de su polimorfo marcasita.

Las propiedades superficiales de la pirita han sido usadas para explicar el comportamiento en la flotación, las que incluyen la carga superficial, ángulo de contacto, grado de oxidación y reactividad. Estudios electroquímicos muestran

que la superficie de la pirita es un mosaico de áreas anódicas y catódicas. Utilizando estas observaciones electroquímicas, pueden ser postulados varios mecanismos concernientes al comportamiento de la pirita en los sistemas de flotación y por qué ésta puede ser selectivamente removida. Otra propiedad de la pirita y de los otros sulfuros es su composición variable.

Esto es debido en parte a la naturaleza no estequiométrica de los compuestos naturales y otras inclusiones minerales. La variedad química es debida usualmente al ambiente de depositación y puede crear diferencias en el comportamiento de diferentes muestras de pirita.

La pirita se puede flotar usando muchos tipos de reactivos, que incluyen xantatos, ditiocarbamatos, ditioposfatos, ácidos grasos y aminas. De los mencionados, los xantatos son los más importantes y más estudiados. Miller y Du Plessis^[6] estudiaron el estado hidrofóbico de la pirita a bajo potencial. El estado hidrofílico de la pirita corresponde a la situación en la que la pirita presenta más afinidad por el agua que por las burbujas. Esta respuesta de la pirita es acentuada con reactivos depresores tales como los hidróxidos utilizados cuando la pirita no es el mineral de interés pero forma parte de la pulpa en tratamiento, como ocurre en muchas plantas de beneficio de nuestro país.

La forma más común de deprimir la pirita es elevando el pH hasta valores básicos, con la adición de cal, en forma de lechada de cal, que aporta a la pulpa hidróxido de calcio, que a su vez aporta los iones OH^- , de vital importancia en el efecto depresor de la pirita.

El uso de distintos reactivos modificadores de pH también influye en el efecto depresor de la pirita, se han realizado trabajos donde se han efectuado pruebas de flotación de pirita utilizando NaOH , Na_2CO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para el control de pH, mostrando que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ posee el mayor efecto depresor de los tres reactivos, concluyendo también que este efecto depresor puede ser asociado a la presencia del ion calcio presente también en la cal, CaO .^[2]

1.4. DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM)

El mineral en bruto es roca mineralizada que contiene minerales valiosos tales como oro o cobre, o alguna otra sustancia mineral como el carbón. La minería a tajo abierto implica la excavación de grandes cantidades de desperdicio de roca (material que no contiene el mineral buscado) para poder extraer el mineral en bruto deseado. El mineral en bruto es molido después hasta llegar a ser un grano fino de tierra que posteriormente es procesado con varios reactivos químicos, y separado en un proceso final. Después de que la roca de desperdicio ha sido removida, la cual contiene especies de azufre (S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , etc.) generadores de ácido, metales pesados y otros contaminantes, es usualmente amontonada en la superficie de pilas grandes de drenaje. Esta roca de desecho y las paredes de piedra de las que son extraídas, son la mayor fuente de contaminación por metales causada por la minería.

El proceso de beneficio de la mena de yacimientos minerales sulfurados produce residuos mineros de granulometría fina denominados jales, éstos contienen sulfuros metálicos residuales y otros minerales de ganga. La oxidación de los sulfuros metálicos en los jales puede generar condiciones ácidas y la liberación de metales y metaloides potencialmente tóxicos (Drenaje ácido de Mina "DAM"). Sin embargo, la oxidación de los sulfuros metálicos no siempre genera DAM; ya que la tendencia para generarlo es una función del balance entre los minerales productores de ácido (sulfuros) y los minerales consumidores de ácido (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos) que se acumulan en el depósito.

Las actividades mineras históricas han generado una gran cantidad de jales en diferentes regiones de México, que representan un riesgo potencial para el medio ambiente.

Los desechos de la actividad minera, denominados jales, son el producto de la trituración y molienda del mineral, una vez que se han recuperado los metales comerciales mediante procesos físicos y químicos. Los jales que provienen del procesamiento de yacimientos de sulfuros metálicos (SM) generalmente contienen cantidades variables de pirita (FeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita ($CuFeS_2$) y arsenopirita ($FeAsS$).

El principal fenómeno geoquímico que ocurre en los depósitos de jales de sulfuros metálicos es la oxidación, para lo cual es preciso que contengan sulfuros metálicos reactivos, condiciones climáticas apropiadas (aire y agua o atmósfera húmeda) y permeabilidad suficiente para permitir la difusión de los agentes oxidantes.

El principal producto de la oxidación de los sulfuros metálicos es la liberación de: a) protones, acidez, b) sulfatos y c) metales y metaloides potencialmente tóxicos (MMPT).

Es generalmente aceptado que la oxidación de los sulfuros metálicos, en particular de la pirita, está asociada a la generación de drenaje ácido, que consiste en soluciones con pH ácido, que a menudo pueden contener altas concentraciones de MMPT.

La oxidación de los sulfuros metálicos en los jales es generalmente muy limitada durante la operación y se desarrolla lentamente a lo largo del tiempo, después que cesa la acumulación en el depósito y que la porosidad en el mismo permite la difusión del oxígeno atmosférico.

Los jales tienen la misma composición química que los minerales beneficiados, sólo que con menores cantidades de metales y por ser partículas finas, con mayor superficie de reacción.

Además, en la composición de los jales se pueden encontrar algunos residuos de los reactivos utilizados en el proceso de beneficio (xantatos, sulfatos de Cu y Zn y cianuro de sodio).

Se ha estudiado la oxidación de los principales sulfuros metálicos que se encuentran en los jales, sin embargo, no se han realizado estudios en medio con fuerza iónica variable y en presencia de los reactivos utilizados en el beneficio, situación en la que ocurre la oxidación de éstos en los jales naturales.^{[12][13]}



Figura 4. Drenaje ácido de mina: a) Taxco, Guerrero. México; b) Huelva. España; c) Monte Washington, E.U.A

El drenaje ácido de mina puede generarse de manera natural o también por la explotación minera, ya sea superficial o profunda, y es un agua típicamente de alta acidez, rica en sulfato y con niveles elevados de cationes metálicos, principalmente hierro, manganeso y aluminio. Debido a la alta cantidad de hierro oxidado, el agua desechada de la mina es casi siempre de un color rojizo (Figura 4).

Las concentraciones medidas del drenaje de la mina de carbón se extienden de 50 a 300 mg Fe/L, 20 a 30 mg Mn/L, 20 a 2 000 mg SO_4^{2-} /L y pH de 3.0 a 5.5.

En términos generales, el drenaje ácido de mina se caracteriza por:

- valores de pH que oscilan de 1.5 a <7
- niveles de alcalinidad decreciente y de acidez creciente
- concentraciones elevadas de sulfatos
- concentraciones elevadas de metales (disueltos o totales), especialmente Fe, Al y Mn
- concentraciones elevadas de sólidos disueltos totales: alta conductividad específica

No todos los vertidos mineros son ácidos. Ciertos yacimientos o explotaciones mineras producen drenajes neutros o alcalinos que, aunque un poco menos

dañinos ambientalmente, también generan problemas de calidad y afectaciones en los ecosistemas.

1.5. FORMACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA

El drenaje ácido de mina ocurre cuando los minerales del sulfuro se ponen en contacto con el oxígeno y el agua, condiciones favorables para su oxidación química o a la oxidación rápida por bacterias tales como *Thiobacillus ferrooxidans* que puede aparecer cuando el agua alcanza cierto nivel de acidez ($\text{pH} < 4$), acelerando los procesos de oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} y acidificación, lixiviando aún más los metales de los residuos de desecho. Algunos *autotrophs* oxidantes del hierro tales como *Leptospirillum ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* y *Sulfolobus brierleyii* se adicionan a la oxidación biológica del mineral.

La alta acidez de DAM es causada a menudo por la oxidación de la pirita, la forma cristalina del sulfuro del hierro (FeS_2). Como resultado de esa oxidación, se genera ácido sulfúrico dando condiciones ácidas a los efluentes de la mina. La pirita está comúnmente asociada tanto con las situaciones de minas de carbón como las minas de metal, "pero el drenaje ácido de minas de metal presenta un problema más severo que la mayoría de drenajes de mina de carbón porque los agentes prioritarios de contaminación tales como As, Cd, Pb, Hg, Cu y Zn pueden estar presentes en concentraciones peligrosas" (Wildeman y Laudon, 1989).^[22]

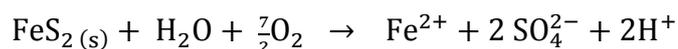
1.6. OXIDACIÓN DE LA PIRITA

Para tratar los drenajes ácidos de mina por métodos químicos, comúnmente denominados tratamientos convencionales, es necesario conocer a fondo las reacciones de oxidación que llevan a la formación de sustancias de carácter ácido. Estas reacciones se dan por la oxidación de los sulfuros metálicos presentes en algunos minerales, entre los que se encuentran principalmente la

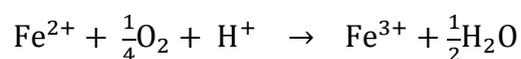
pirita y la marcasita, cuando éstos entran en contacto con el oxígeno del aire y el agua durante y después de las operaciones mineras.

Las reacciones se describen como:

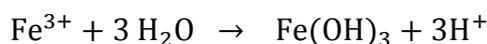
- Oxidación del sulfuro de hierro



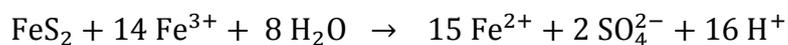
- Oxidación del hierro ferroso (a pH < 5)



- Hidrólisis del hierro férrico



- Oxidación de los iones sulfuro hasta sulfato



La cantidad de iones que se encuentren presentes en una disolución dependerá de la solubilidad del compuesto y de procesos como los de óxido-reducción que producen la solubilización de ciertos componentes.

1.7. FUERZA IÓNICA

Un electrolito es una sustancia capaz de producir iones en disolución, debido a las interacciones entre iones de la misma, incluso en aquellas que están diluidas.

P. Debye y E. Hückel, trabajaron en el problema de las interacciones iónicas, sobre la base de que los iones en disolución se encuentran rodeados de un exceso de iones de carga opuesta (atmósfera iónica), que limita su movimiento.

Las atracciones interiónicas y el efecto del disolvente son, en esencia, la causa de la desviación que sufren los electrolitos del comportamiento ideal.

Las fuerzas interiónicas afectan los valores de las constantes estequiométricas de equilibrio de las reacciones en las que participan electrolitos, como por ejemplo la constante de disociación y el producto de solubilidad. Estas interacciones crecen en importancia al aumentar la concentración de las sales y para los iones de mayor carga. Con base en estas observaciones experimentales, Gilbert N. Lewis y Merle Randall introdujeron en 1921 el llamado *Principio de la fuerza iónica*: “Las constantes de equilibrio de reacciones que involucren electrolitos débiles o poco solubles tienen el mismo valor en todas las soluciones diluidas de electrolitos que tengan igual fuerza iónica”. Ellos también definieron a la fuerza iónica como *la medida de la densidad de cargas en el seno de la disolución, sin distinción entre signos*.

Actualmente se sabe que en una disolución de electrolitos, no es sólo la concentración de los iones la que determina la desviación de la idealidad de la disolución, sino también la magnitud de sus cargas sobre todos los demás iones en disolución. Estas influencias se manifiestan en una serie de interacciones electrostáticas, como las fuerzas de atracción entre iones con cargas opuestas y de repulsión entre los iones con un mismo sentido de cargas (Ley de Coulomb); la agitación térmica que producen los iones en sus movimientos de atracción o repulsión (Ley de distribución de Boltzmann), etc. interacciones que son conocidas con el nombre de fuerza iónica. La fuerza iónica de una disolución es, por lo tanto, una medida de la población total de iones que existen en ella, de las fuerzas interiónicas de atracción y repulsión que se producen y por consiguiente, una medida general de la falta de idealidad del entorno de la disolución.

El modelo matemático para calcular la fuerza iónica de una disolución se expresa por:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Donde:

I = la fuerza iónica

C_i = concentración molar

Z_i = la carga de cada uno de los iones existentes en la disolución.

La fuerza iónica se determina entonces por la suma de los productos de la concentración de los iones existentes en disolución, por la magnitud de sus cargas eléctricas elevada al cuadrado.

La determinación cuantitativa de iones en disolución es importante en varios campos de la actividad humana. En la gran mayoría de los casos la presencia de iones está relacionada con un medio acuoso y por lo tanto las reacciones químicas más utilizadas para la determinación de iones en disolución son: reacciones ácido – base, reacciones de precipitación y reacciones de complejación.

Los electrolitos empleados en las disoluciones pueden ser de varios tipos:

- Uni – univalente: KCl
- Uni – bivalente: Na_2SO_4
- Bi – bivalente: $ZnSO_4$
- Uni – trivalente: Na_3PO_4

1.8. INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA SOBRE LA SOLUBILIDAD

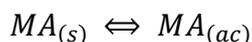
1.8.1. SOLUBILIDAD (s)

Podemos definir a la solubilidad de un analito en un disolvente dado como la cantidad de analito necesaria para formar una disolución saturada en una cantidad dada de disolvente. Será por tanto, la máxima cantidad de analito que pueda disolverse en una cantidad fija de disolvente. Se expresa en g/L o mol/L. La solubilidad (s) es un valor característico y constante (a una temperatura determinada) para cada sustancia.

Una disolución saturada es aquella que contiene la máxima cantidad de analito que puede disolverse en una determinada cantidad de disolvente a una temperatura determinada.

La solubilidad depende de un balance complejo de fuerzas intermoleculares. En el proceso de disolución se rompen enlaces analito – analito y disolvente – disolvente para formarse enlaces analito – disolvente, si este proceso es favorable la solubilidad será alta. Si es desfavorable, el factor entrópico controlará la solubilidad. En el proceso de disolución el desorden del sistema y entropía aumentan siempre.

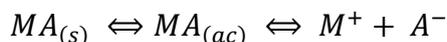
Cuando se alcanza el equilibrio de solubilidad, la disolución está saturada y se cumple la constante de equilibrio:



$$K_m = [MA_{(ac)}]$$

$$s_m = [MA_{(ac)}]$$

Si la sustancia disuelta se disocia:



$$K_m = [MA_{(ac)}]$$

$$s_m = [MA_{(ac)}]$$

$$K_d = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]}$$

$$s_i = [M^+] = [A^-]$$

$$s = s_m + s_i$$

$$K_s = K_d K_m = [M^+][A^-]$$

Esta última expresión se conoce como producto de solubilidad y se cumple en disoluciones saturadas, en presencia de precipitado o justo al inicio de la precipitación, cuando todavía no hay precipitado, pero la disolución ya se encuentra saturada de M^+ y A^- .

En la mayoría de los casos en disolución acuosa, la solubilidad molecular o intrínseca es muy pequeña, por lo que no se suele considerar, aunque, en algunos casos es apreciable.

Existen factores que afectan a la solubilidad de un compuesto (temperatura, efecto del ion común, la forma cristalina del precipitado, el disolvente, equilibrios laterales, efecto salino). Al aumentar la concentración iónica del medio los iones se estabilizan en la disolución y la solubilidad aumenta, este fenómeno se conoce como efecto salino.

1.8.1.1. Efecto salino

Es el efecto producido por la presencia en disolución de iones diferentes que no reaccionan ni con los iones de los reactivos ni con el precipitado, pero que, sin embargo, producen una modificación en la solubilidad.

Dicho efecto contribuye a disminuir las concentraciones efectivas de los iones en disolución constitutivos del precipitado, favoreciendo su disolución (no se alcanza el valor de K_s o se incrementa su solubilidad). Cuanto mayor sea la concentración salina, más se hace notar el efecto salino que contribuye a solubilizar el precipitado.



$$k_s = a_{A^+} * a_{B^-}$$

$$a_{A^+} = [A^+] \gamma_{A^+}$$

$$a_{B^-} = [B^-] \gamma_{B^-}$$

Donde γ = coeficiente de actividad, y a = actividad

$$k_s = [A^+][B^-] \gamma_{A^+} \gamma_{B^-}$$

$$\gamma_{A^+} = \gamma_{B^-} = 1 \text{ cuando es una disolución infinitamente diluida}$$

La aproximación no puede hacerse cuando la concentración de iones iguales o diferentes es significativa, ya que el coeficiente de actividad de una especie iónica en disolución depende de su propia naturaleza y de su carga, así como de la naturaleza y concentración de los iones restantes.

En general si γ_A y γ_B se hacen más pequeños, como K_s es constante, $[A]$ y $[B]$ deben aumentar, es decir aumenta la solubilidad. Por ello, la presencia de electrolitos con iones no comunes con el precipitado, aumenta la fuerza iónica, aumentando la solubilidad del mismo [25].

1.8.2. INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA SOBRE EL COMPORTAMIENTO CINÉTICO

Un sistema en el que tenga lugar un proceso espontáneo, tiende a un estado de equilibrio en el cual las variables del sistema permanecen constantes. Durante este proceso la energía libre disminuye hasta alcanzar un valor mínimo en el equilibrio. En un sistema en el que tenga lugar una reacción química, el equilibrio se puede cuantificar mediante la constante de equilibrio, que está relacionada con la variación de energía libre estándar para la reacción. La constante termodinámica es función de las actividades de las sustancias que intervienen en la reacción. La actividad de una sustancia en una disolución es una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad. La actividad, a , está relacionada con la concentración, C , mediante el coeficiente de actividad, γ , siendo $a = \gamma \cdot C$. El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal. Para el disolvente la actividad se relaciona con su presión de vapor, $a_D = P_D / P_D^0$, donde P_D es la presión de vapor del disolvente puro.

La relación entre la constante de equilibrio termodinámica, K^0 , y la de concentraciones, K^c , puede ponerse como:

$$K^0 = K^c K^\gamma$$

Donde K' es el producto de los coeficientes de actividad elevados a los coeficientes estequiométricos. Los coeficientes de actividad varían de la unidad, debido principalmente a las diferentes fuerzas intermoleculares que experimentan en la disolución con respecto al estado de referencia, por lo tanto cuando en la reacción intervienen especies cargadas, la discrepancia será mayor.

Desde un punto de vista cinético, en el equilibrio químico la velocidad de la reacción directa y la reacción inversa se igualan, puesto que las concentraciones de reactivos y productos se mantienen constantes. Por ello, la constante de equilibrio es igual al cociente entre las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa:

$$K_c = k_d/k_i$$

Es necesario un tiempo para que se alcance el equilibrio, en un principio, cuando sólo hay reactivos, la velocidad de la reacción directa es máxima y la de la reacción inversa cero, conforme se acerca al equilibrio ambas se igualan y en el equilibrio son iguales. Pero es necesario un tiempo para que esto ocurra.

Factores que afectan al equilibrio

El equilibrio puede desplazarse por diversos factores, que podemos clasificar según afecten o no al valor de la constante termodinámica:

Tabla 4. Factores que modifican y no modifican la constante de equilibrio

Modifican el valor de la constante de equilibrio termodinámica	No modifican el valor de la constante de equilibrio termodinámica
Temperatura	Actividad del disolvente
Presión	Fuerza iónica
Naturaleza del disolvente	Reacciones laterales

Brönsted, Bjerrum y otros demostraron que la velocidad de una reacción iónica depende de la fuerza iónica de la disolución. Dado que la fuerza iónica de una disolución puede variarse añadiendo una sal inerte, se conoce como efecto salino primario. El fundamento teórico de la influencia de la fuerza iónica en la constante de velocidad se deduce en la forma siguiente.

Si tenemos una reacción: $A + B \rightarrow X^\ddagger \rightarrow \text{Productos}$

La constante de equilibrio de esta reacción viene expresada en función de las actividades relativas. La actividad relativa a de una disolución está dada por:

$$a = \gamma c$$

Dónde:

c = concentración

γ = coeficiente de actividad

La constante de equilibrio K es:

$$K = \frac{a_{X^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[X^\ddagger] \gamma_{X^\ddagger}}{[A][B] \gamma_A \gamma_B}$$

Por tanto $[X^\ddagger] = K [A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}}$

Se supone que la velocidad de la reacción anterior sólo depende de la concentración del complejo activo, de modo que la velocidad de reacción v está dada por:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k'[X^\ddagger]$$

Sustituyendo $[X^\ddagger]$ en la ecuación anterior:

$$v = Kk'[A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}}$$

Podemos escribir la ecuación anterior para una constante de velocidad bimolecular de la forma:

$$k = Kk' \left[\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} \right]$$

Si le aplicamos logaritmo a toda la ecuación:

$$\log k = \log Kk' + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_{X^\ddagger}$$

Si sustituimos en esta ecuación, la ecuación límite de Debye – Hückel para coeficientes de actividad de electrolitos fuertes:

$$\log \gamma = -A z_A z_B I^{1/2}$$

$$\log \gamma_A = -0.509 Z_A^2 I^{1/2}$$

$$\log \gamma_B = -0.509 Z_B^2 I^{1/2}$$

$$\log \gamma = -0.509(Z_A + Z_B)^2 I^{1/2}$$

$$\log k = \log Kk' + 1.018 Z_A Z_B I^{1/2} = \log k_0 + 1.018 Z_A Z_B I^{1/2}$$

El estado k_0 es agua pura y con fuerza iónica prácticamente cero.

Ésta es la ecuación de Brønsted – Bjerrum y predice que la representación de $\log k$ en función de $I^{1/2}$ debe ser lineal.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1. MATERIALES Y REACTIVOS

A continuación se enlistan los materiales y reactivos utilizados durante la fase experimental

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Marca: Merck. Pureza 98 %
- Agua destilada RA
- Ácido clorhídrico. Marca: J. T. Baker. Pureza: 36.5 – 38.0 %
- o-fenantrolina, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Marca: Merck. Reactivo analítico
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Marca: Merck. Pureza: 99 %
- Tiocianato de potasio, KSCN. Marca: J. T. Baker. Pureza: 99.6 %
- Disolución de hipoclorito de sodio, NaClO. Marca: Clorox
- Ácido acético, CH_3COOH al 30 %. Marca: J. T. Baker
- Sulfato de sodio anhidro, Na_2SO_4 . Marca: J. T. Baker. Pureza: 99.2 %
- Disolución de almidón soluble al 1 %
- Yoduro de potasio, KI. Marca: Aldrich. Pureza: 99 %
- Yodato de potasio, KIO_3 . Marca: Monterrey. Reactivo Analítico
- Tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Marca: Merck. Pureza: 99.5 %
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 . Marca: Mallinckrodt. Pureza: 98.2 %

- Alúmina, Al_2O_3 . Marca: Aldrich. Pureza 98 %
- Electrodo de pirita
- Electrodo de Ag/AgCl Cole Parmer
- Electrodo de Pt Cole Parmer
- Pirita (mineral molido)

2.2. EQUIPO

El equipo utilizado para realizar las diferentes mediciones se presenta a continuación.

- pH-metro (Metrohm 620 pH-meter)



- Analizador polarográfico 174A (Princeton Applied Research)



- Registrador X-Y RE0074 (Princeton Applied Research)



- Espectrofotómetro SPECTRONIC 21D (Milton Roy)



2.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.3.1. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

- DEL MINERAL

El mineral empleado fue la pirita (FeS_2) masiva. Los trozos de pirita se molieron en un mortero hasta obtener un polvo muy fino, una vez obtenido el mineral molido, se lavó en una disolución de HCl al 3 %, este lavado se realizó con el ácido colocando el mineral en agitación en una parrilla de agitación aproximadamente por 60 minutos. Transcurrido el tiempo se filtró y se secó en desecador. Este lavado se realizó para retirar el óxido de la superficie del mineral.

- DEL ELECTRODO DE PIRITA

El electrodo de pirita está formado por un pequeño trozo cúbico de pirita soldado a un alambre conductor que se conecta al polarógrafo o al potenciómetro, tanto el trozo de mineral como el alambre están cubiertos por una resina no conductora, dejando al descubierto una cara del cubo de pirita que estará en contacto con la disolución. Después de cada medida o trazo se limpia la superficie del mineral con un material abrasivo que no afecte al mismo, en este caso se utilizó alúmina (Al_2O_3), para realizar la limpieza entre cada medición, solamente se frota el electrodo sobre la alúmina y se enjuaga con agua destilada.

2.3.2. PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

- DISOLUCIONES A DIFERENTES VALORES DE FUERZA IÓNICA

Se utilizó sulfato de sodio (Na_2SO_4) para fijar la fuerza iónica de las disoluciones. Para preparar cada una de las disoluciones necesarias, se pesaron 47.3, 23.7 y 4.73 g de Na_2SO_4 para preparar un litro de las disoluciones de valores de $I = 1, 0.5$ y 0.1 , respectivamente.

2.3.3. METODOLOGÍA

- SEGUIMIENTO DE LA SOLUBILIDAD DE LA PIRITA

Como producto de la solubilización de la pirita, ya sea por efecto del pH o por oxidación, se obtienen iones en la disolución, como pueden ser Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , etc. y/o especies moleculares como el azufre elemental.

Para el seguimiento de la solubilidad de la pirita es necesario conocer las especies que se liberan, para lo cual se realizan pruebas de identificación de estas especies:

- PRUEBA 1. Identificación de Fe (II) con *o-fenantrolina*. La *o-fenantrolina* da con los iones ferrosos un complejo rojo-anaranjado muy estable.

Concentración límite detectable: 0.5 ppm

Se agregan 5 gotas de $\text{HCl} \approx 0.1 \text{ M}$ y 7 gotas de *o-fenantrolina* en disolución para obtener el complejo colorido.

- PRUEBA 2. Identificación de Fe (III) con *tiocianato*. El ion Fe(III) forma con el ion tiocianato un complejo de coloración roja en medio ácido.

Concentración límite detectable: 3 ppm

Se agregan 5 gotas de $\text{HCl} \approx 0.1 \text{ M}$ y 5 gotas de una disolución de tiocianato de potasio (KSCN) esperando observar una coloración roja intensa, característico de la especie Fe^{3+} .

- PRUEBA 3. Identificación de sulfato con una sal de bario (BaCl_2). Precipitación del sulfato de bario. Se precipita en medio ácido.

Concentración límite detectable: 10 ppm

Se agregan 2 gotas de $\text{HCl} \approx 1 \text{ M}$ y 2 gotas de una disolución de BaCl_2 , se calienta el tubo en baño María cuidando que no hierva y se espera la formación de un precipitado al fondo del tubo de ensaye, la cual nos confirma la presencia de sulfato en disolución.

Para la identificación de las especies que se producen durante las pruebas de solubilidad de la pirita, se pesaron aproximadamente 0.2 g de pirita molida y se colocaron en 70 mL de agua destilada a valores de pH = 1, 6 y 12 para poder abarcar prácticamente todo el intervalo de pH en el agua. Los valores de pH se fijaron con HCl o NaOH según correspondiera. Se tomaron muestras en tubos de ensaye cada 15 min.

A las disoluciones obtenidas se les aplican las pruebas anteriores para la identificación de las especies que se producen durante la disolución de la pirita.

- DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE LA PIRITA.

La solubilidad de la pirita se determinó a partir de la concentración de Fe^{2+} liberado en la disolución (identificado en la prueba anterior), aprovechando la propiedad del ion Fe^{2+} para formar complejos coloridos con el reactivo o – fenantrolina, de color rojo - anaranjado.

Para determinar el Fe^{2+} liberado se trazó una curva de calibración de diez puntos partiendo de una concentración de 10^{-6} M hasta llegar al máximo de 10^{-5} M de Fe^{2+} . Esta curva de calibración se realizó a partir de una disolución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de concentración 10^{-2} M que se obtuvo al pesar 0.1426 g de sulfato ferroso aforando a 50 mL con agua destilada y diluyendo hasta obtener la concentración deseada.

1. Solubilidad de la pirita en función del pH

Se realizaron pruebas de solubilidad de la pirita en función del pH, para lo cual se pesaron aproximadamente 0.2 g de pirita molida en 70 mL de agua destilada, fijando el pH en el intervalo de 1 a 10 con HCl y/o NaOH.

Para la cuantificación de la concentración de Fe^{2+} liberado se toma una muestra de la disolución a cada tiempo establecido, aplicando las pruebas de identificación para el ion Fe^{2+} se pudo medir su absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 486 nm.

Los valores obtenidos de concentración de Fe^{2+} se grafican en función del tiempo a cada valor de pH.

2. Potenciometría a $i = 0$ en función del pH y del tiempo.

Para estudiar potenciométricamente el comportamiento de la pirita utilizamos nuestro electrodo conformado con un trozo de mineral, además de un electrodo de referencia de Ag^0/AgCl .

Se midieron los valores de potencial a intensidad nula en función del pH y en función del tiempo.

EN FUNCIÓN DEL pH: En vasos de precipitados se colocó un volumen de agua suficiente para cubrir los electrodos utilizados (electrodo de trabajo: pirita y electrodo de referencia: Ag/AgCl), se ajustó el pH en un intervalo de 1 a 12 con HCl y/o NaOH, para estudiar este comportamiento en los medios extremos. El registro del valor de potencial para cada una de las muestras se realizó introduciendo los electrodos y esperando aproximadamente 30 segundos para la estabilización de cada lectura. Los datos obtenidos se presentan en una gráfica E vs pH.

EN FUNCIÓN DEL TIEMPO: El estudio se realizó en tres medios (ácido, neutro y básico), para ello se tomaron condiciones extremas para ajustar su valor de pH llegando a los valores 1 y 12; para el medio neutro se tomó como referencia el valor natural del agua destilada 6.5 aproximadamente. Para registrar el valor del potencial se introdujeron los electrodos de trabajo y referencia, para la lectura inicial se esperó un tiempo de 30 segundos para que la lectura se estabilizara y partiendo de ésta cada minuto se hizo el registro de la lectura hasta llegar a 20 minutos. Estos datos se representan en una gráfica E vs t.

3. Curvas i-E en función del pH

Se trazaron las curvas i-E con la técnica de voltamperometría clásica. Para este trabajo se utilizó como electrodo de trabajo el electrodo de pirita, como

electrodo de referencia el electrodo de $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$, además se utilizó un contra-electrodo de Pt. Las mediciones se realizaron a partir de agua destilada a pH natural (6.5), con este valor se encontró el valor del potencial de oxidación del mineral, se ajustaron las condiciones necesarias para tener un trazo voltamperométrico óptimo.

Se prepararon disoluciones con los valores de pH 1, 3, 5, 7 y 9, ajustando el pH de cada una con HCl y NaOH, para posteriormente determinar el potencial de oxidación del mineral a cada valor de pH. Se trabajó a una velocidad de barrido de 10 mV/s y el intervalo de potencial fue de 1.5 V, se estableció como valor de potencial inicial 0.550 V para realizar el barrido.

- SOLUBILIDAD DE LA PIRITA A FUERZA IÓNICA CONTROLADA A pH FIJO (pH=4).

En las pruebas anteriores se determinó el valor de pH de mayor solubilidad de la pirita, por lo que para el estudio en función de la fuerza iónica se trabaja a pH 4, que corresponde a la máxima solubilidad.

1. Disolución de la pirita a I = 0.1, 0.5 y 1, a pH = 4

Se prepararon 3 disoluciones de diferentes valores de fuerza iónica para las cuales se utilizó un electrolito fuerte (Na_2SO_4).

En un vaso de precipitados de 100 mL se colocaron 70 mL de la disolución electrolítica y aproximadamente 0.2 g de pirita molida. Ajustamos nuestro pH en un valor de 4 con HCl.

Para la cuantificación de la concentración de Fe^{2+} liberado se toma muestra de la disolución a cada tiempo establecido y se mide su absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 486 nm.

La cuantificación de la cantidad de Fe^{2+} que se disolvió se determina utilizando la curva de calibración previamente trazada.

Los valores obtenidos de concentración de Fe^{2+} producidos se grafican en función del tiempo a cada valor de fuerza iónica del medio.

2. Potenciometría a $i = 0$ de la pirita a $I = 0.1, 0.5$ y 1 , a $\text{pH} = 4$

Se realizó el registro de potencial en un potenciómetro colocando los dos electrodos dentro de la disolución de sulfato de sodio, con un $\text{pH} = 4$ previamente ajustado con HCl. El registro de las lecturas en cada una de las disoluciones de diferente fuerza iónica se realizó en función del tiempo por lo que cada minuto se toma registro hasta llegar a 20 minutos. Los datos de potencial se grafican en función del tiempo a cada valor de fuerza iónica.

3. Curvas i - E de la pirita a $I = 0.1, 0.5$ y 1 , a $\text{pH} = 4$

Se realizó el estudio de voltamperometría clásica utilizando como electrodo de trabajo el mismo mineral (pirita), como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$, además de utilizar un contraelectrodo de Pt. Este estudio se realizó a los tres valores de fuerza iónica.

Se manejó como lectura de referencia la obtenida en el experimento sin fuerza iónica.

Para ajustar el valor de pH en cada una de las disoluciones se utilizó HCl.

El trazo de las curvas se inició con una disolución de $\text{pH} = 4$ sin fuerza iónica, para posteriormente ir trazando las disoluciones electrolíticas de menor a mayor fuerza iónica.

El barrido de potencial se realizó a partir de 0.480 V , en un intervalo de potencial de 1.5 V y a una velocidad de barrido de 10 mV/s , en dirección anódica

4. Cinética de la reacción.

Con base en los experimentos del seguimiento de solubilización de la pirita, se realizó un estudio cinético para conocer la velocidad con la que el ion Fe^{2+} se libera en el medio de disolución, además de cómo cambia la rapidez de solubilización del mineral empleado bajo la modificación de la fuerza iónica del medio.

Uno de los factores que modifican la disolución de un reactivo es la cantidad de iones electrolíticos presentes en la disolución, por lo que el uso de disoluciones con diferentes valores de fuerza iónica (I) afectará de alguna manera la concentración de Fe^{2+} libre en la disolución.

Para estudiar este fenómeno se trabajó con los datos obtenidos del estudio para la disolución de la solubilización de la pirita. Así se realizaron varias gráficas en las que se compara la cantidad de Fe^{2+} liberado después de cierto tiempo de reacción modificando el medio de disolución y poder determinar si, para este caso, la fuerza iónica es un factor que influye de manera importante en la solubilización del mineral.

Se determina la concentración de Fe^{2+} espectrofotométricamente en función del tiempo para cada uno de los valores de fuerza iónica del medio y se grafican en función del tiempo y se comparan las curvas de disolución de la pirita sin y con control de fuerza iónica.

5. Determinación del orden de reacción.

Tomando como referencia la ley de velocidad para una reacción química se necesita determinar de forma experimental el orden de reacción que nos permite conocer cómo se lleva a cabo y qué especies determinan la reacción.

Para la determinación del orden de reacción se necesita plantear la ley de velocidad para la reacción que se realiza, a partir del ajuste lineal de las ecuaciones matemáticas provenientes de la ecuación de la variación de concentraciones en función del tiempo:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (1)$$

Donde n es el orden de reacción.

Para poder realizar esta determinación, los resultados que se utilizan son los obtenidos de la prueba “Solubilidad de la pirita en función del pH”, así como los obtenidos de la prueba “Disolución de la pirita a $I = 0.1, 0.5$ y 1 , a $pH = 4$ ”. En estos experimentos se obtienen como primeros resultados los datos de absorbancia con los que se puede obtener la concentración de Fe^{2+} para posteriormente utilizarlos en los estudios cinéticos.

Para poder determinar el orden de reacción se utilizará el método gráfico en el cual se toma como referencia la fórmula (1) para obtener las siguientes ecuaciones:

$$\text{Orden 0} \quad C_t = (-k)(t) + C_0$$

$$\text{Orden 1} \quad \ln C_t = (-k)(t) + \ln C_0$$

$$\text{Orden 2} \quad \frac{1}{C_t} = (k)(t) + \frac{1}{C_0}$$

Para la determinación del orden de reacción, se grafican los datos obtenidos en cada una de las fórmulas anteriores y la ecuación que mejor se ajuste a un comportamiento lineal representará el orden de reacción del sistema de estudio. A partir de conocer este orden de reacción se podrá también inferir qué especie determina la velocidad de solubilización de la pirita.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. SEGUIMIENTO DE LA SOLUBILIDAD DE LA PIRITA

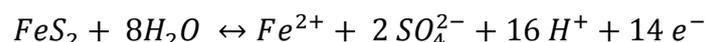
Para dar seguimiento a la cantidad de pirita que se disuelve en cada medio se utilizaron pruebas rápidas de identificación de iones para el Fe^{2+} , Fe^{3+} y especies del azufre.

Para las especies del hierro, la identificación se realiza gracias a la formación de especies complejas que muestran una coloración, en las cuales se puede medir su absorbancia para determinar la cantidad exacta de hierro en el agua. Para las especies de azufre se realizó una prueba de identificación para obtener una respuesta positiva a la presencia de éstas.

De las pruebas de identificación realizadas dieron positivas la prueba con o-fenantrolina y la prueba con bario, indicando que se produce Fe^{2+} y SO_4^{2-} . La prueba con tiocianato para Fe^{3+} dio negativa.

El Fe^{2+} liberado en los diferentes ensayos se cuantificó por espectrofotometría visible, mientras que la especie de azufre se identificó sin cuantificar.

Considerando los resultados obtenidos podemos proponer la siguiente semireacción de oxidación de la pirita:



3.2. DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE LA PIRITA.

3.2.1. ESPECTROFOTOMETRÍA PARA EL Fe^{2+}

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en disolución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración.

Tabla 5. Longitudes de onda correspondientes a cada color

Longitud de onda aproximada (nm)	Color de luz que se absorbe	Color de luz que se refleja o se ve
380 – 435	Violeta	Amarillo – Verde
435 – 480	Azul	Amarillo
480 – 500	Verde – Azul	Anaranjado – Rojo
500 – 560	Verde	Púrpura
560 – 580	Amarillo – Verde	Violeta
580 – 595	Amarillo	Azul
595 – 650	Anaranjado	Verde – Azul
650 – 780	Rojo	Azul – Verde

Se trazó la curva de calibración del Fe^{2+} haciéndolo reaccionar con la o-fenantrolina, combinados forman un complejo de color anaranjado.

Se preparó una disolución de $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ M para poder elegir la longitud de onda de máxima absorción en la cual se trabajó obteniendo los siguientes resultados. El espectro de absorción del complejo se presenta en la figura 5 en la que se observa que el complejo formado tiene una absorción máxima a 486 nm, por lo que la curva de calibración se trazó a esta longitud de onda.

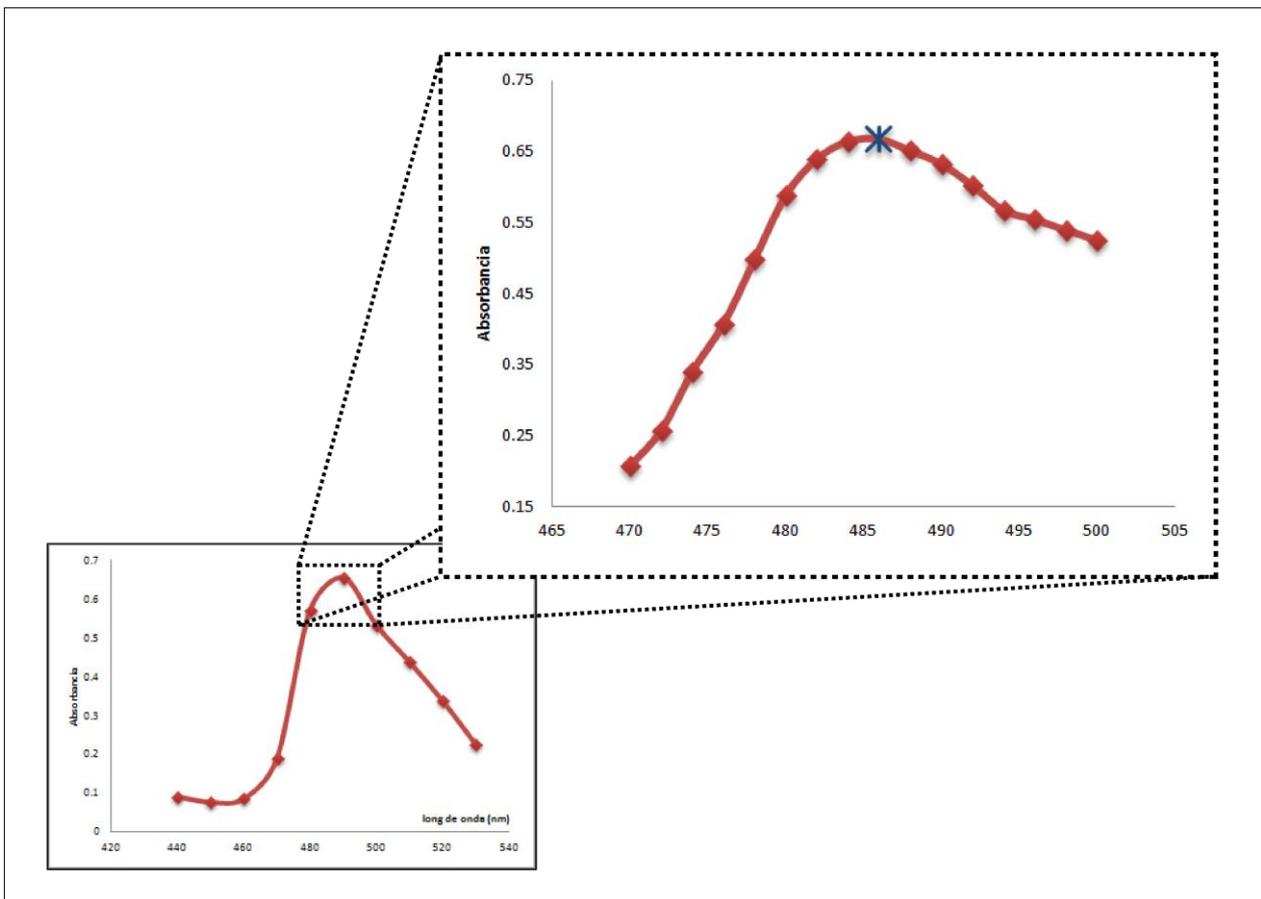


Figura 5. Espectro de absorción del complejo Fe²⁺-o-fenantrolina

- **Curva de calibración**

La curva de calibración se trazó utilizando diez estándares, comenzando desde una concentración de 10⁻⁶ M hasta 10⁻⁵ M de Fe²⁺. La curva de calibración se presenta en la figura 6.

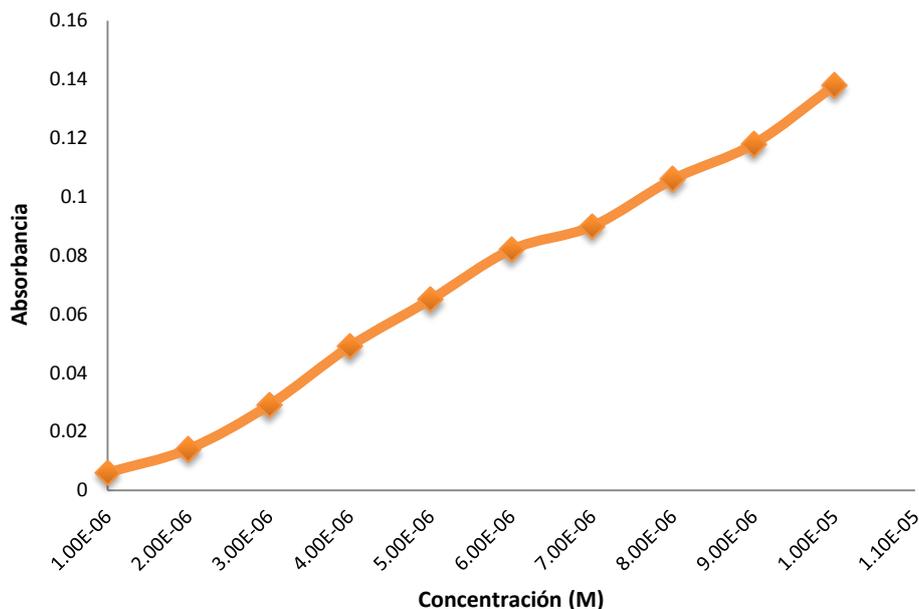


Figura 6. Curva de calibración espectrofotométrica para el complejo Fe^{2+} -o-fenantrolina a 486 nm.

En la figura 6 se observa un comportamiento lineal en la respuesta de 10^{-6} M hasta 10^{-5} M.

La ecuación de la curva de calibración obtenida mediante el ajuste por mínimos cuadrados es la siguiente: **$A = 14794 \cdot C - 0.0117$** .

Se observa que el aumento de concentración corresponde con un incremento lineal en la absorbancia (zona de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer). Lo cual nos ayuda a determinar nuestra pendiente para poder analizar la cinética de solubilización de la pirita.

Para los resultados obtenidos de nuestro experimento se utilizó la fórmula:

$$A = \varepsilon * l * C$$

l es la longitud del paso óptico, en cm

C es la concentración del absorbente en el medio en M

ε es el coeficiente de absortividad molar, en $cm^{-1}M^{-1}$

La pendiente de la curva de calibración con valor de $m = 14794 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, corresponde al valor de ε (coeficiente de absortividad molar). Para poder determinar las concentraciones en nuestro medio de estudio de Fe^{2+} después de los tiempos determinados, despejando a C de nuestra fórmula, obtenemos:

$$C = \frac{A}{\varepsilon * l}$$

3.2.2. SOLUBILIDAD DE LA PIRITA EN FUNCIÓN DEL pH

Para estudiar la solubilización de la pirita en diferentes condiciones, se realizó un estudio cuantitativo de la concentración obtenida del mineral después de transcurrido cierto tiempo (5 h), a través del seguimiento de la concentración de Fe^{2+} liberado al medio.

Se realizaron pruebas de solubilidad de la pirita en función del pH, para lo cual se pesaron aproximadamente 0.2 g de pirita molida en 70 mL de agua destilada, fijando el pH en el intervalo de 1 a 10 con HCl y/o NaOH.

Los resultados obtenidos para cada valor de pH y en función del tiempo se presentan en la figura 7.

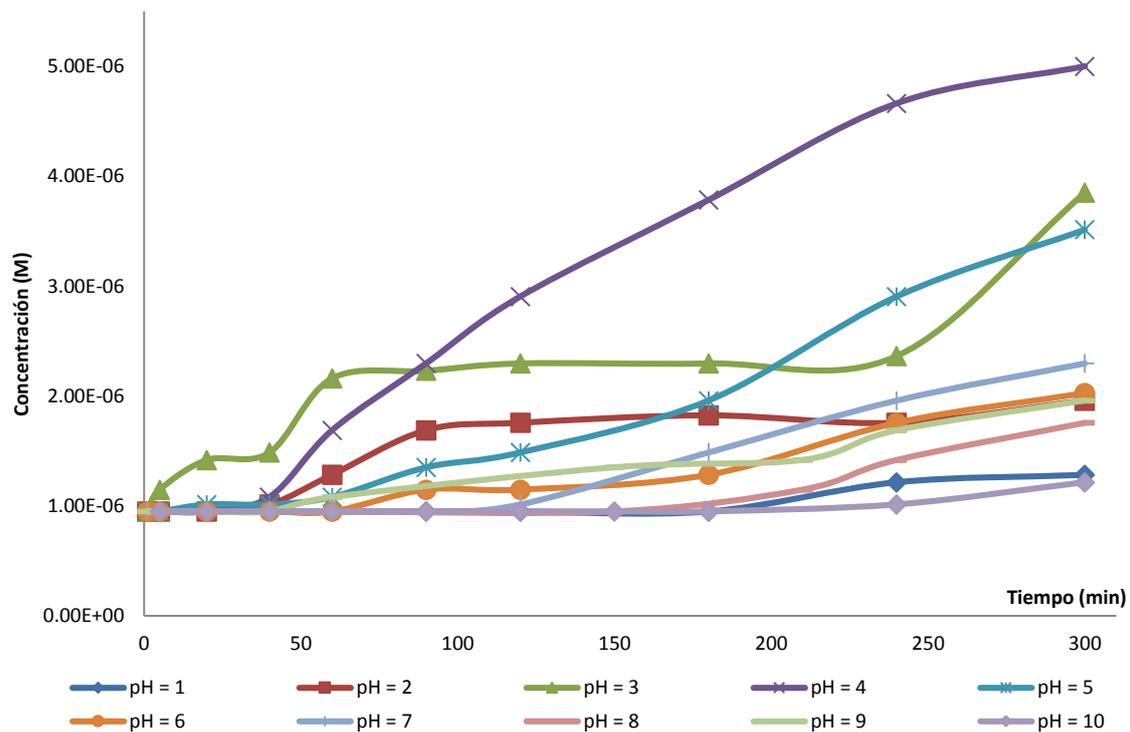


Figura 7. Concentración de Fe²⁺ en función del tiempo a diferentes valores de pH

En la figura 7 podemos observar el valor de la concentración para el Fe²⁺ liberado en el agua en función del pH. Se observa que en medios muy ácidos, la concentración de Fe²⁺ solubilizado alcanza un valor de 1×10^{-6} M, al aumentar el pH la concentración de ion ferroso también aumenta hasta que se llega a un pH de 4 en el que la concentración que se obtiene es máxima y alcanza un valor aproximado de 5×10^{-6} M. Esto estaría de acuerdo con la reacción de solubilización/oxidación de la pirita presentada anteriormente, ya que se observa que se liberan protones, por lo que un aumento en la concentración de protones en el medio no favorece esta reacción.

Al aumentar el pH y llegar a un valor de 9 la concentración va siendo menor hasta que ésta llega a un valor mínimo (1.7×10^{-6} M) en el cual la identificación del ion Fe²⁺ es casi imperceptible, debido probablemente a la formación de hidroxocomplejos de Fe (II).

3.2.3 POTENCIOMETRÍA A $i = 0$

Se estudió el comportamiento potenciométrico de la pirita en función del tiempo a diferentes valores de pH. La medición se realizó utilizando un electrodo de pirita masiva, además de un electrodo de referencia de Ag^0/AgCl .

La diferencia de potencial que existe entre el electrodo de trabajo utilizado (pirita) y el electrodo de referencia (Ag^0/AgCl) nos da una respuesta, la cual se registró en función del tiempo a diferentes valores de pH.

3.2.3.1 EN FUNCIÓN DEL pH

En vasos de precipitados se colocó un volumen de agua suficiente para cubrir los electrodos utilizados (electrodo de trabajo: pirita y electrodo de referencia: Ag/AgCl), se ajustó el pH en un intervalo de 1 a 12 con HCl y/o NaOH. Se midió el potencial redox para cada una de las muestras introduciendo los electrodos y esperando aproximadamente 30 segundos para la estabilización de cada lectura.

Los datos obtenidos se presentan en la figura 8.

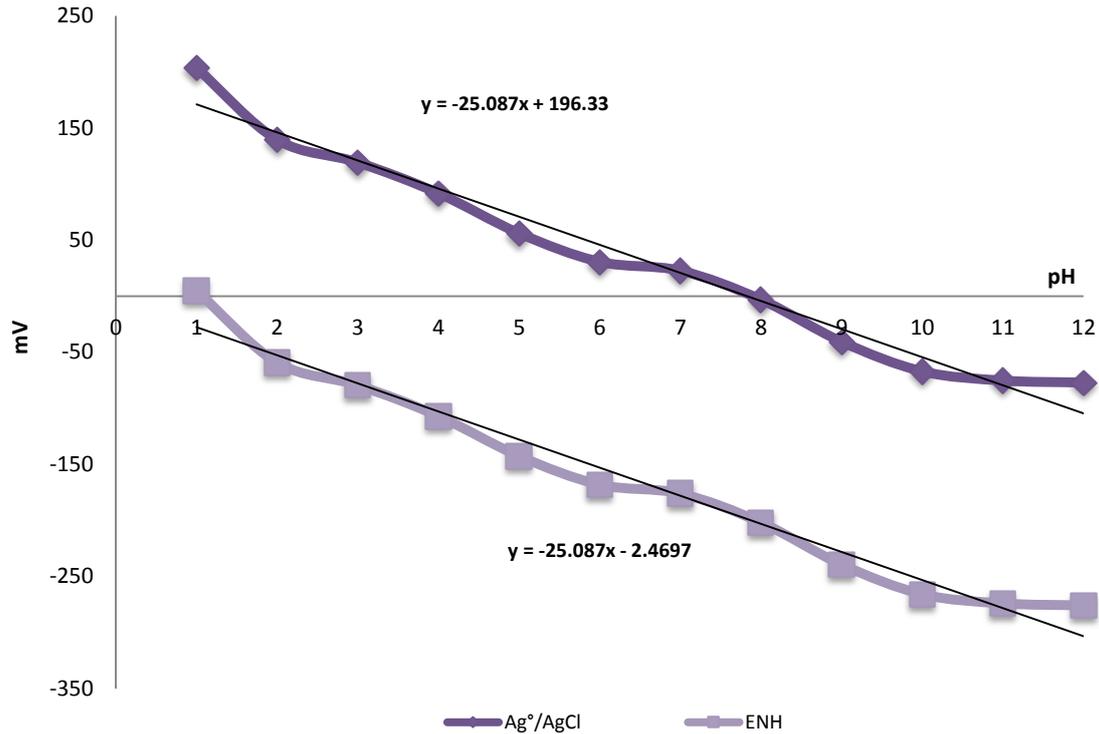


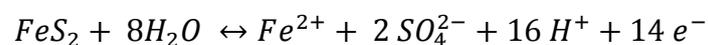
Figura 8. Comportamiento del electrodo de pirita en f(pH) a $i = 0$

En la figura 8 se observa la variación de potencial a intensidad nula que presenta la pirita en función del pH respecto al electrodo de $Ag^{\circ}/AgCl$ y al electrodo ENH.

Conforme aumenta el pH el potencial va disminuyendo. Cuando el valor de pH = 1 se tiene un potencial de 4.8 mV, el cual nos indica que la forma predominante de hierro es el Fe^{2+} .

Al obtener las pendientes de las gráficas tenemos un valor de 25.087 mv/pH con lo cual podemos confirmar que existe una disminución equivalente en el potencial del sistema O_2/H_2O conforme el pH aumenta.

Considerando la semireacción de oxidación de la pirita:



La ecuación de Nernst correspondiente es:

$$E_{eq} = (E^0) + \frac{0.06}{14} \log([Fe^{2+}][SO_4^{2-}]^2[H^+]^{16})$$
$$E_{eq} = (E^0) - \frac{0.06}{14} p[Fe^{2+}] - \frac{0.12}{14} p[SO_4^{2-}] - 0.069 pH$$

Esta ecuación predice que al aumentar el pH el potencial de equilibrio debe disminuir, lo cual concuerda con lo obtenido experimentalmente. Al comparar la pendiente de estas gráficas (25.087 mv/pH) con el valor de la pendiente de la ecuación anterior se observa que es un valor muy por encima de lo que esperamos, sin embargo, no hay que olvidar que la ecuación de Nernst que estamos utilizando es para un sistema electroquímico reversible y no considera los parámetros cinéticos de la reacción.

3.2.3.2 EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

El estudio se realizó en tres medios (ácido, neutro y básico), para ello se tomaron condiciones extremas para ajustar el valor de pH llegando a los valores 1 y 12; para el medio neutro se tomó como referencia el valor natural del agua destilada, 6.5 aproximadamente. Para registrar el valor del potencial se introdujeron los electrodos de trabajo, de referencia y auxiliar para la lectura inicial se esperó un tiempo de 30 segundos para que la lectura se estabilizara y partiendo de ésta se hizo el registro cada minuto hasta llegar a 20 minutos.

Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 9 y 10.

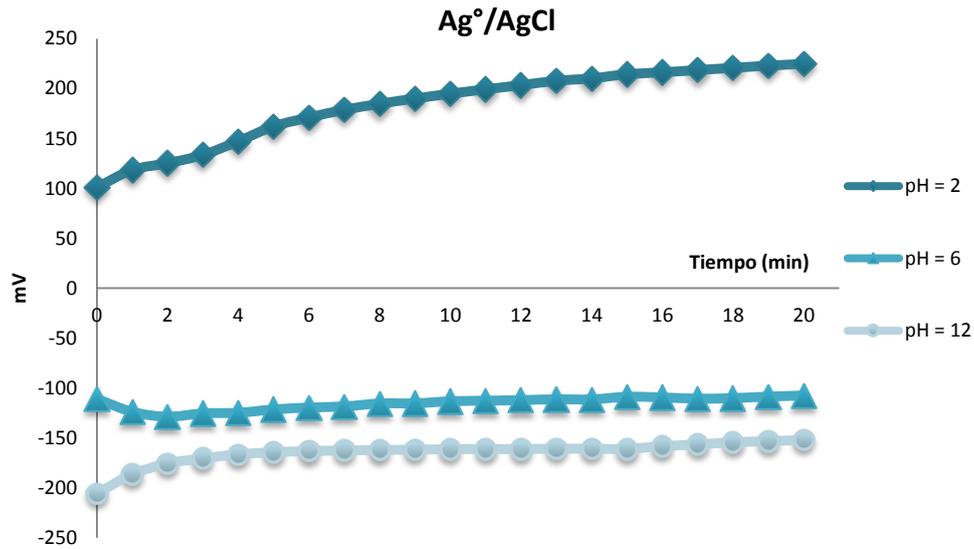


Figura 9. Respuesta potenciométrica de la pirita en función del tiempo con respecto al electrodo de $Ag^{\circ}/AgCl$ a diferentes valores de pH

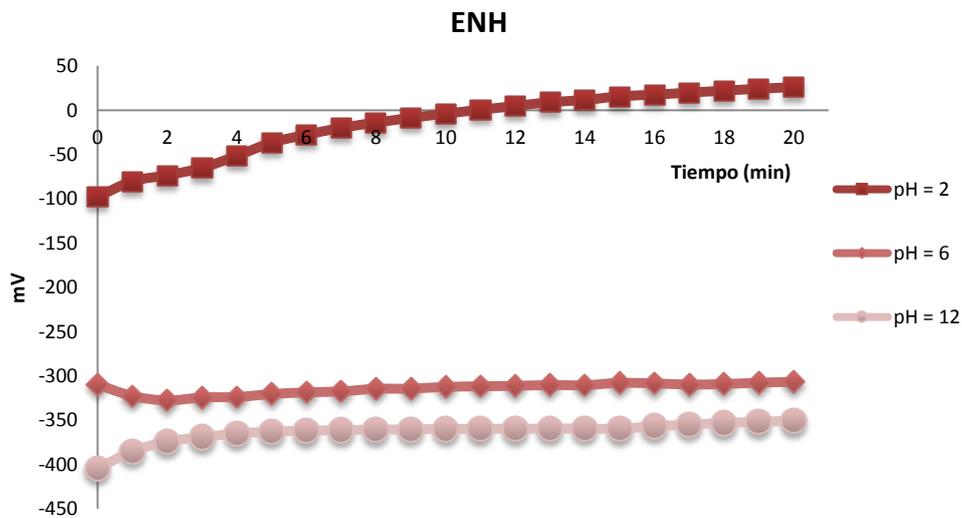


Figura 10. Respuesta potenciométrica de la pirita en función del tiempo con respecto al ENH a diferentes valores de pH

En la figura 9 se observa que la respuesta eléctrica para el medio ácido tuvo un potencial positivo empezando con una lectura aproximada de 100 mV y finalizando muy cerca de los 200 mV después de 20 min. A un pH neutro (pH natural del agua destilada ≈ 6.5), la lectura de potencial desciende hacia

valores negativos, empezando en un valor aproximado de -120 mV, terminando sin ninguna variación apreciable. Para valores de pH más alcalinos, la respuesta potenciométrica empieza en un valor más bajo, de -200 mV, conforme transcurre el tiempo el potencial aumenta ligeramente finalizando en un valor de -130 mV. Todos estos valores de potencial son con respecto al electrodo de $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$, si nos referimos al potencial redox con respecto al ENH (figura 10), podemos observar que a valores muy ácidos ($\text{pH} = 2$) el valor de potencial redox registrado es de 26.0 mV, en pH neutro el valor del potencial redox es de -306.4 mV y para pH alcalinos ($\text{pH} = 12$) el potencial es de -350.7 mV.

Estos valores al ser estudiados con un diagrama de especies para la pirita (Figura 11) se observa que para valores ácidos la especie que predomina es el Fe^{2+} en forma soluble en este medio. Sin embargo, al aumentar el pH para llegar a un valor neutro, el Fe^{2+} soluble disminuye en su concentración y compite con la reacción de reducción del agua y la especie estable de FeS_2 , en medio más alcalino se observa que el predominio es de la especie $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, una especie oxidada pero acomplexada con OH^- .

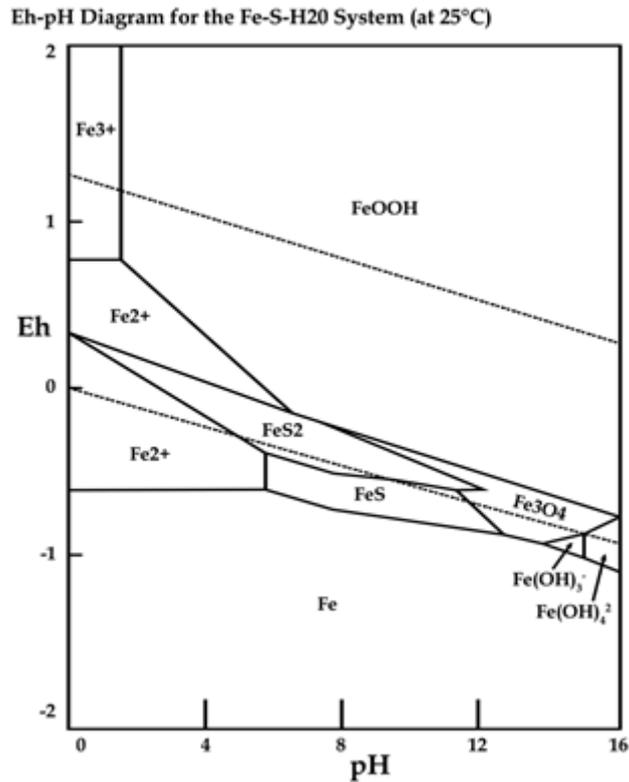


Figura 11. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-H₂O a 25 °C.^[27]

3.2.4. Curvas i-E en función del pH

Se prepararon disoluciones de pH 1, 3, 5, 7 y 9, ajustando el pH de cada una con HCl y NaOH, para posteriormente determinar el potencial de oxidación del mineral a cada valor de pH. El barrido se realizó desde un valor de potencial de 0.55 V y a una velocidad de barrido de 10 mV/s en dirección anódica. Los resultados se pueden observar en la figura 12.

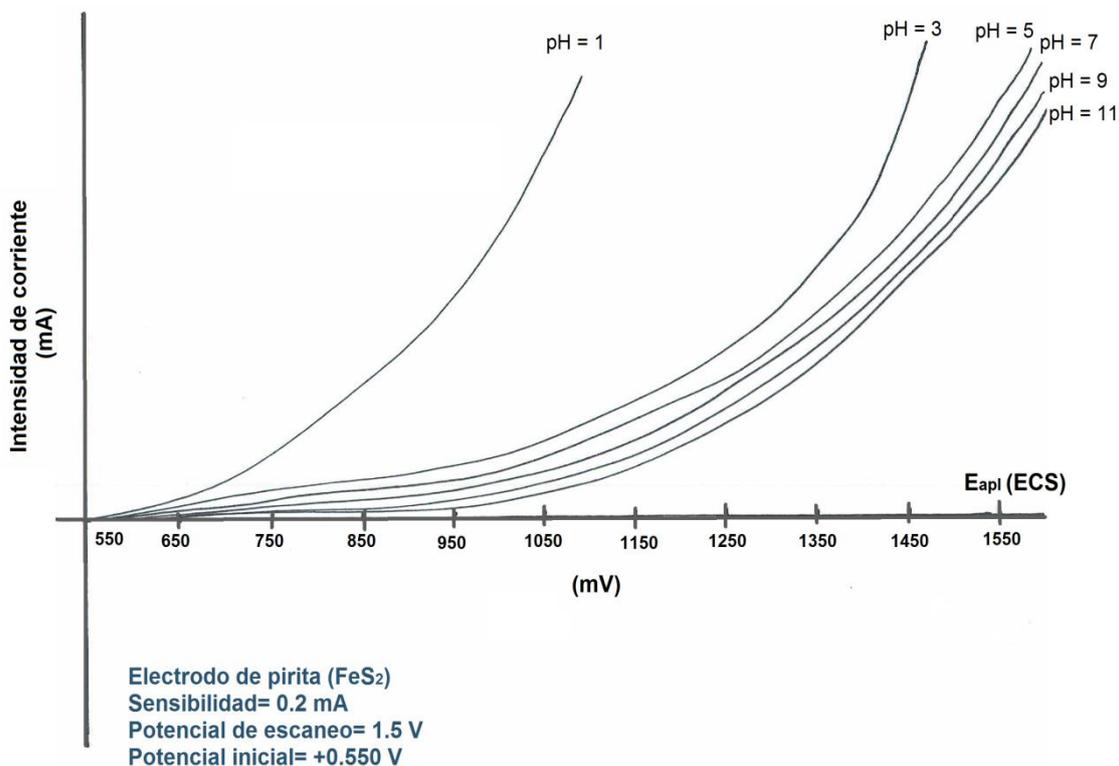


Figura 12. Estudio voltamperométrico a diferentes valores de pH para la oxidación de la pirita.

Se puede observar que entre más aumenta el pH, el potencial que se necesita para oxidar al Fe o al azufre de la pirita es mayor, lo que puede ser explicado a que a valores de pH más altos el hierro ya no se encuentra libre sino que está unido a las moléculas de OH^- y el potencial del hidróxido también interviene en este proceso. Se puede observar que cuando se pasa del valor de $\text{pH}=1$ a 3 el potencial aumenta considerablemente, sin embargo, cuando se llega a $\text{pH}=5$ la diferencia se hace menor. Cuando se alcanzan valores de pH más alcalinos la diferencia es apenas perceptible, lo que confirma que la cantidad del hierro libre capaz de oxidarse va siendo menor y existe la especie de Fe unida al OH^- en la superficie del electrodo.

3.3 SOLUBILIDAD DE LA PIRITA A FUERZA IÓNICA CONTROLADA A pH FIJO (pH=4).

Al realizar la prueba de solubilidad, se determinó el valor de pH en el que se tiene una mayor solubilidad de la pirita. El pH de máxima solubilidad es de 4, por lo que para el estudio en función de la fuerza iónica se trabaja a pH fijo (4).

Para determinar el comportamiento la muestra de pirita, se estudió su solubilidad en función de la fuerza iónica.

3.3.1. Disolución de la pirita a $I = 0.1, 0.5$ y 1 en función del pH

Los valores obtenidos de concentración de Fe^{2+} producidos se grafican en función del pH para cada valor de fuerza iónica del medio. Los resultados se presentan en la figura 13.

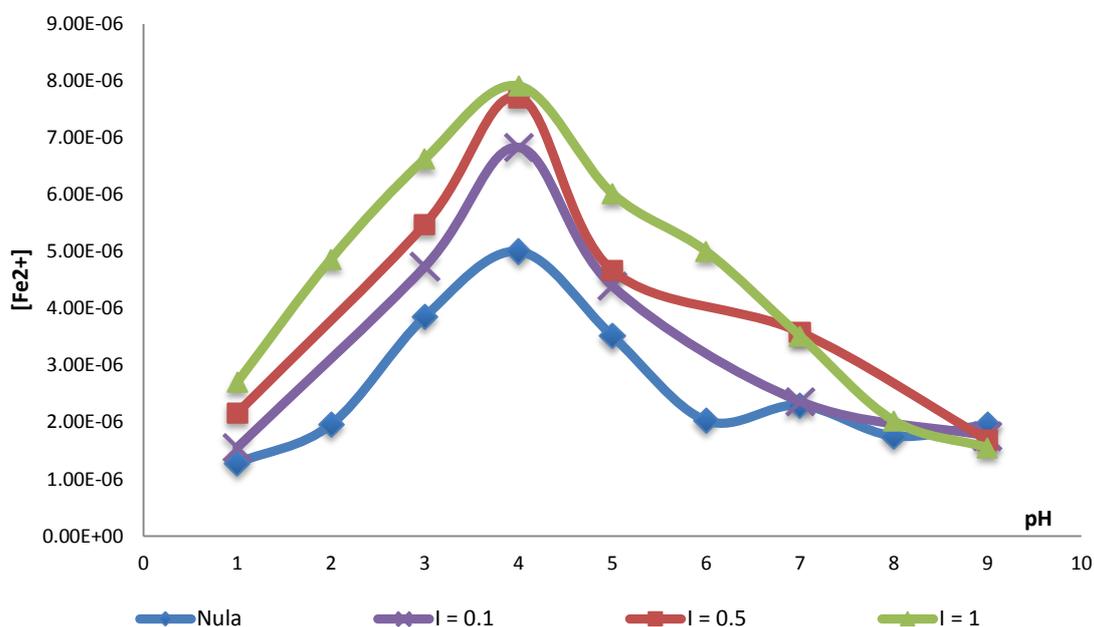


Figura 13. Efecto de la fuerza iónica sobre la solubilización de la pirita a diferentes valores de pH

La figura 13 nos muestra cómo influye la fuerza iónica en la solubilidad de la pirita en función del pH, donde se confirma que la solubilidad se incrementa al

aumentar el valor de fuerza iónica, ya que al ir aumentando la concentración de electrolito (Na_2SO_4), la concentración de Fe^{2+} liberado en la disolución también resultó ser mayor.

En la figura 14 se presentan los resultados a diferentes valores de pH sin adicionar electrolito para fijar la fuerza iónica.

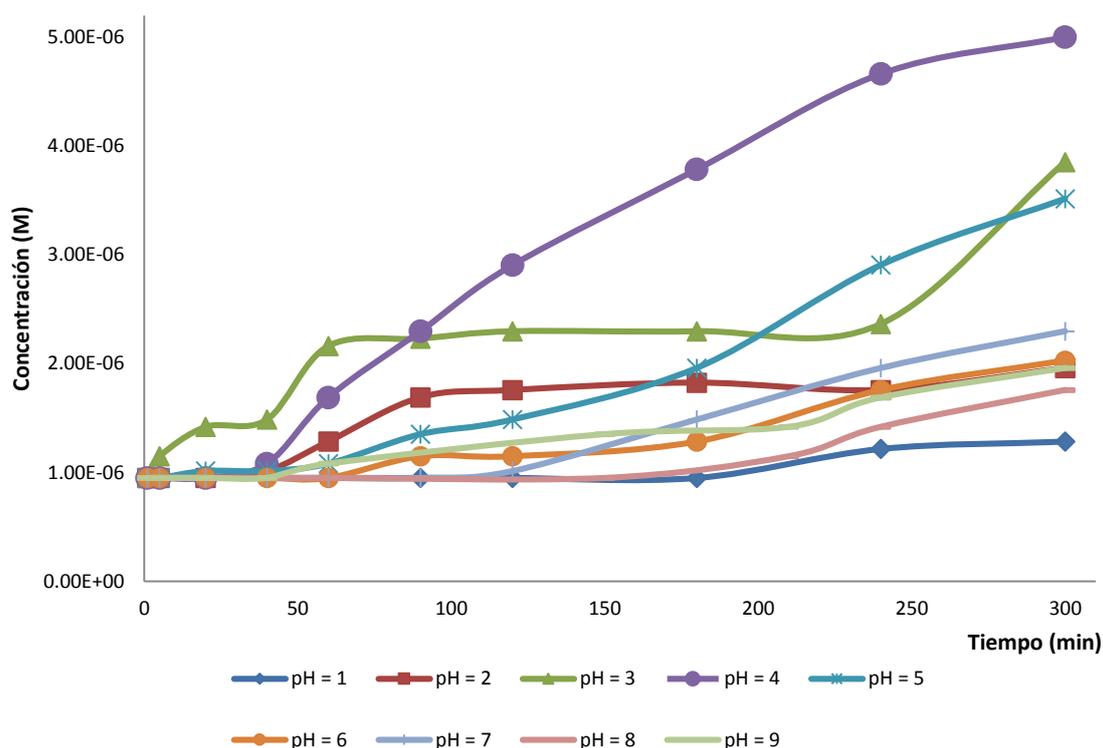


Figura 14. Concentraciones de Fe^{2+} obtenidas para la disolución de la pirita a $I = 0$ a diferentes valores de pH.

Esto mismo se realizó para cada uno de los medios electrolíticos, teniendo como resultado las siguientes gráficas que representan la concentración obtenida de Fe^{2+} variando la fuerza iónica.

Los resultados obtenidos a las diferentes fuerzas iónicas a diferentes valores de pH se presentan en las figuras 15, 16 y 17.

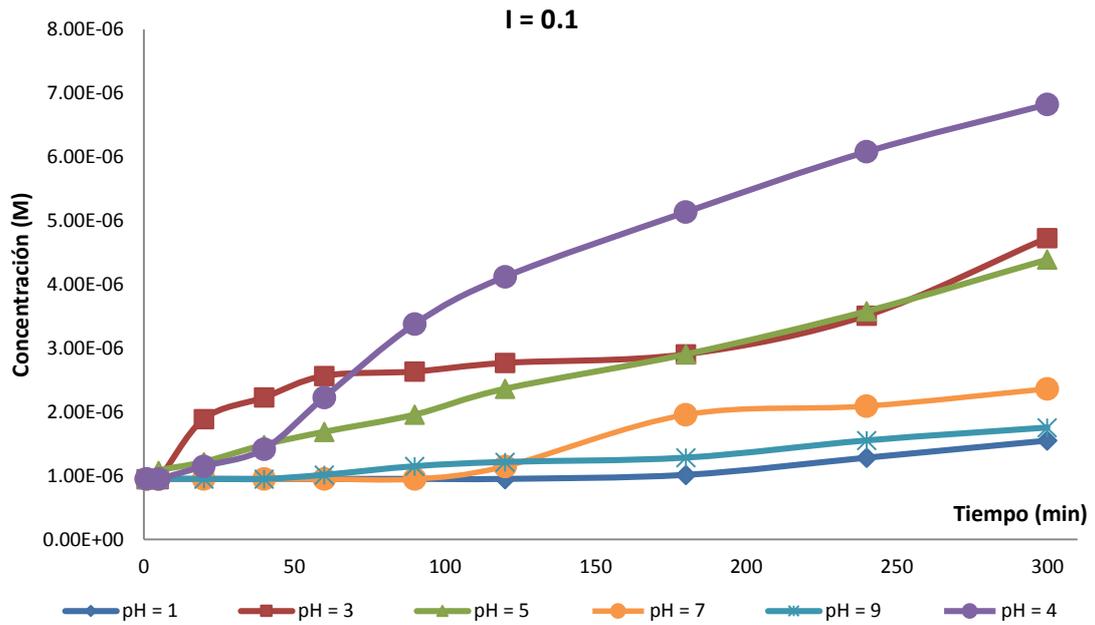


Figura 15. Concentraciones de Fe^{2+} obtenidas para la disolución de la pirita a $I = 0.1$ a diferentes valores de pH.

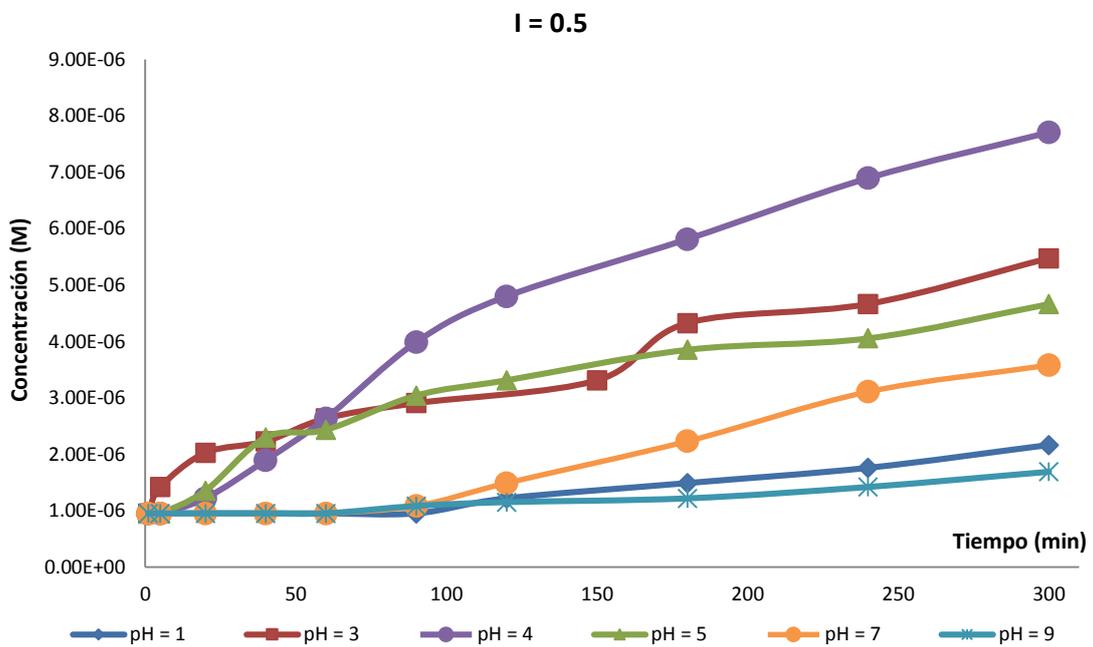


Figura 16. Concentraciones de Fe^{2+} obtenidas para la disolución de la pirita a $I = 0.5$ a diferentes valores de pH.

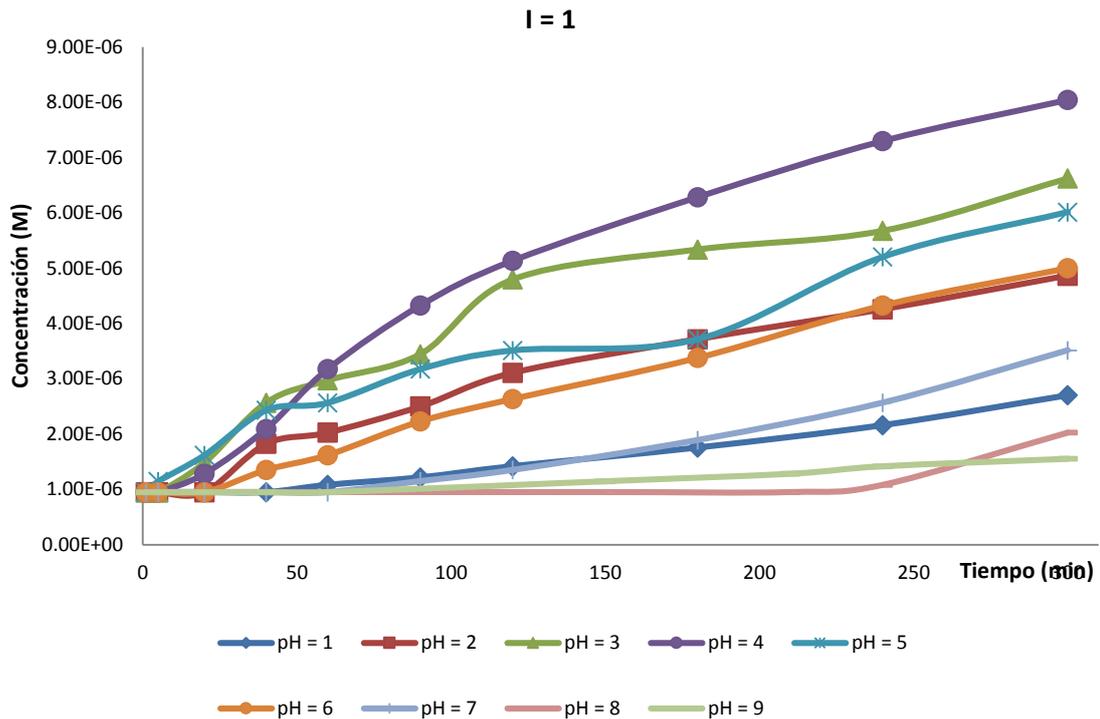


Figura 17. Concentraciones de Fe^{2+} obtenidas para la disolución de la pirita a $I = 1$ a diferentes valores de pH

Al estudiar la respuesta del mineral en los diferentes medios de trabajo podemos observar que se obtuvo una mejor respuesta en un valor de pH = 4, en el cual se tiene la mayor concentración de Fe^{2+} en disolución.

Con base en estos resultados, se realizaron las siguientes pruebas experimentales fijando el valor de pH en 4 para cada una de las disoluciones empleadas.

3.3.2. Solubilización de la pirita a $I = 0.1, 0.5$ y 1 a pH = 4

Para estudiar la solubilización de la pirita a diferentes valores de fuerza iónica, se realizó un estudio cuantitativo de la concentración obtenida del mineral después de transcurrido cierto tiempo (5 h), a través del seguimiento de la concentración de Fe^{2+} liberada al medio.

Se realizaron pruebas de solubilidad de la pirita en función de la fuerza iónica, para lo cual se pesaron aproximadamente 0.2 g de pirita molida en 70 mL de agua destilada, fijando el pH en un valor de 4.

Se cuantificó la cantidad de Fe^{2+} liberado en disoluciones electrolíticas variando la concentración de Na_2SO_4 y fijando el valor de pH en 4.

Los resultados se presentan en la figura 18.

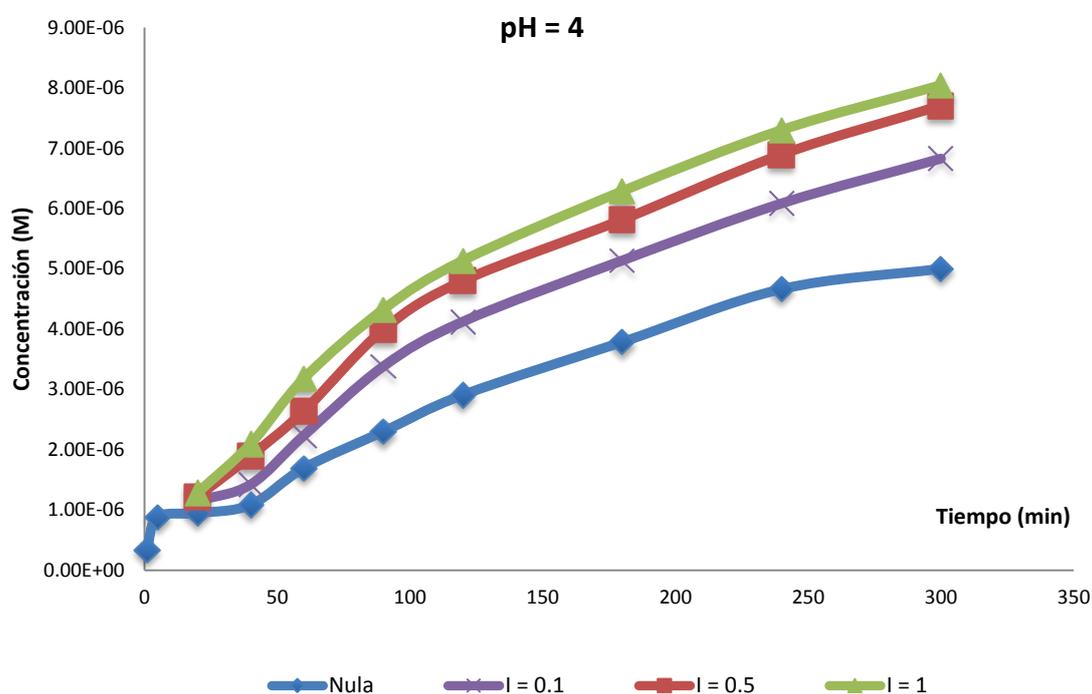


Figura 18. Resultado de la solubilización de la pirita a diferentes valores de fuerza iónica y pH = 4 en función del tiempo

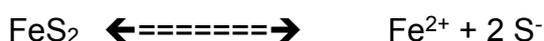
De los resultados registrados en la figura 18, podemos observar que al inicio de los experimentos no hay variación significativa. Cuando analizamos el valor del agua y los valores obtenidos aumentando la fuerza iónica a 0.1 podemos darnos cuenta que transcurrido el tiempo de experimentación, la diferencia obtenida con la presencia del electrolito en la disolución es de casi 2 unidades.

Al seguir aumentando la concentración del electrolito, la solubilidad se incrementa considerablemente, así al llegar a un valor de $I = 1$, la

concentración obtenida de Fe^{2+} es de 3 unidades más que al sólo tener como disolvente agua destilada. El comportamiento de cada uno de los experimentos realizados es el mismo, sin embargo, los experimentos realizados a valores de fuerza iónica de 0.5 y 1 presentan una variación mínima entre ellos.

Con estos resultados se determinó el producto de solubilidad a fuerza iónica nula.

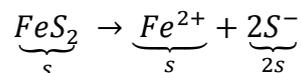
Se considera el siguiente equilibrio:



Tomando el valor máximo de concentración para el ion Fe^{2+} después del tiempo transcurrido, se sustituye en la ecuación:

$$K_{ps}^0 = [Fe^{2+}][S^{-}]^2; [Fe^{2+}] = \frac{1}{2}[S^{-}] = 5.00203 \times 10^{-6} M$$

Con base en la ecuación de disociación para la pirita tenemos:



$$K_{ps} = [Fe^{2+}][S^{-}]^2 = s * (2s)^2 = 4s^3$$

Se obtiene un valor de $K_{ps} = 5.00609 \times 10^{-16}$ para la pirita en el agua destilada. Si bien este valor de K_{ps} es a un valor de $pH = 4$, considerando un valor de fuerza iónica de $I = 0.0001$, el valor del coeficiente de actividad para el ion Fe^{2+} es de 0.977 y para el S^{-} es de 0.989, por lo que consideraremos que este valor de K_{ps} prácticamente corresponde al producto de solubilidad termodinámico, es decir, $K_{ps}^{\circ} = 5.00609 \times 10^{-16}$ y la corrección que se hace sería mínima.

Para poder obtener el producto de solubilidad para los diferentes valores de fuerza iónica necesitamos conocer el valor de γ_n (coeficiente de actividad):

Para valores de fuerza iónica entre $0.02 < I < 0.2$ se utiliza la ecuación ampliada de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_n = \frac{0.5 * Z_n^2 * \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Así para un valor de $I = 0.1$

$$-\log \gamma_{Fe^{2+}} = \frac{0.5 * 2^2 * \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = \frac{0.632456}{1.31623} = 0.48051$$

$$\gamma_{Fe^{2+}} = 10^{-0.48051} = 0.33074$$

$$\log \gamma_{S^-} = \frac{0.5 * 1^2 * \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = \frac{0.15811}{1.31623} = 0.120126$$

$$\gamma_{S^-} = 10^{-0.120126} = 0.75836$$

Así podemos utilizar estos valores y poder obtener el valor de Kps a cada valor de fuerza iónica de la siguiente forma:

$$Kps^0 = \gamma_{Fe^{2+}} [Fe^{2+}] (\gamma_{S^-})^2 [S^-]^2$$

$$Kps^0 = Kps * \gamma_{Fe^{2+}} (\gamma_{S^-})^2$$

$$Kps^0 = Kps * (0.33074) (0.75836)^2$$

$$Kps = 5.00609 \times 10^{-16} / 0.19021$$

$$Kps = 2.63188 \times 10^{-15}$$

Teniendo el valor del producto de solubilidad obtenemos el valor de la solubilidad para este valor de fuerza iónica:

$$s = \sqrt[3]{\frac{Kps}{4}}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{2.63188 \times 10^{-15}}{4}} = \sqrt[3]{6.5797 \times 10^{-16}}$$

$$s = 8.69765 \times 10^{-6} \text{ mol / L}$$

Para valores de $I > 0.2$, se utiliza la modificación de Davies

$$-\log \gamma_n = \frac{0.5 * Z_n^2 * \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C_i I$$

Para un valor de $I = 0.5$

$$-\log \gamma_{Fe^{2+}} = \frac{0.5 * 2^2 * \sqrt{0.5}}{1 + \sqrt{0.5}} + (0.15)(0.5)$$

$$-\log \gamma_{Fe^{2+}} = \frac{1.414213}{1.707107} + (0.15)(0.5)$$

$$-\log \gamma_{Fe^{2+}} = \frac{1.414213}{1.707107} + 0.075$$

$$-\log \gamma_{Fe^{2+}} = 0.8284267 + 0.075 = 0.903427$$

$$\gamma_{Fe^{2+}} = 10^{-0.903427} = 0.124903$$

$$-\log \gamma_{S^-} = \frac{0.5 * 1^2 * \sqrt{0.5}}{1 + \sqrt{0.5}} + (0.15)(0.5)$$

$$-\log \gamma_{S^-} = \frac{0.35355}{1.707107} + 0.075$$

$$-\log \gamma_{S^-} = \frac{0.35355}{1.707107} + 0.075$$

$$-\log \gamma_{S^-} = 0.207104 + 0.075 = 0.282104$$

$$\gamma_{S^{2-}} = 10^{-0.282104} = 0.522271$$

Al sustituir este valor en la fórmula de Kps^0 tenemos:

$$Kps^0 = Kps * \gamma_{Fe^{2+}} (\gamma_{S^{2-}})^2$$

$$Kps^0 = Kps * (0.124903) (0.522271)^2 = Kps * 0.034069$$

$$Kps = 5.00609 \times 10^{-16} / 0.034069$$

$$Kps = 1.46940 \times 10^{-14}$$

La solubilidad para este valor de fuerza iónica es de:

$$s = 1.54298 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Para un valor de $I = 1$ utilizamos la misma fórmula para $I > 0.2$ y al sustituir nuestros valores de concentración obtenemos un valor de **$Kps = 1.41103 \times 10^{-12}$** ; y una solubilidad de **$s = 7.0657 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$** .

Los valores de Kps aumentan conforme la fuerza iónica del medio de disolución aumenta, al obtener los valores de solubilidad (s) se puede observar que la cantidad de Fe^{2+} obtenido de estas disoluciones es mayor, como es teóricamente esperado, al aumentar el valor de la fuerza iónica.

Tabla 6. Resultados para la pirita de solubilidad y Kps en función de la fuerza iónica

Fuerza iónica	Kps^0	$\gamma_{Fe^{2+}}$	$\gamma_{S^{2-}}$	Kps	s (M)
$I = 0.0001$	5.00609×10^{-16}	0.977	0.989	5.00609×10^{-16}	5.00203×10^{-6}
$I = 0.1$	5.00609×10^{-16}	0.33074	0.75836	2.63188×10^{-15}	8.69765×10^{-6}
$I = 0.5$	5.00609×10^{-16}	0.124903	0.522271	1.46940×10^{-14}	1.54298×10^{-5}
$I = 1.0$	5.00609×10^{-16}	0.007079	0.22387	1.41103×10^{-12}	7.0657×10^{-5}

3.3.3. Potenciometría a $i = 0$ de la pirita a $I = 0.1, 0.5$ y 1 , a $\text{pH} = 4$

Para poder obtener el comportamiento potenciométrico en diferentes medios electrolíticos, se prepararon tres disoluciones en las que se varió la fuerza iónica con Na_2SO_4 para posteriormente fijar nuestro pH a un valor de 4. Como en experimentos anteriores, donde no existía un electrolito presente en nuestra disolución, se mide el valor del potencial del electrodo de pirita y se toma lectura en ciertos intervalos de tiempo. Estos datos se representan en una gráfica de potencial vs tiempo (figura 19).

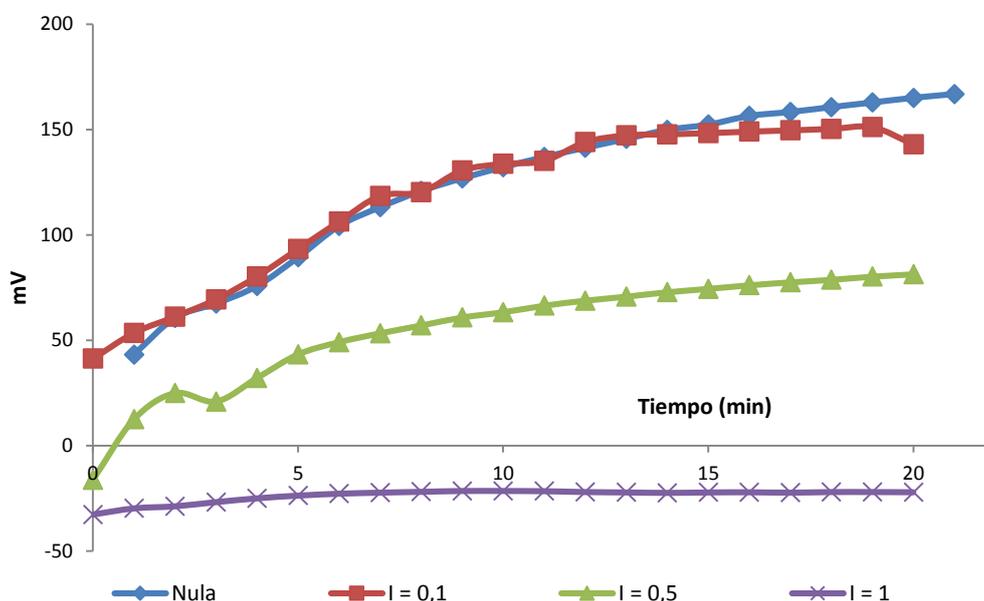
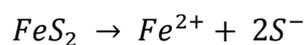


Figura 19. Estudio potenciométrico a diferentes valores de fuerza iónica en función del tiempo y a pH de 4

Al obtener nuestras gráficas podemos observar que el valor del potencial disminuye conforme aumenta el valor de la fuerza iónica debido a la presencia de los electrolitos en la disolución.

Esto quiere decir que se necesitan valores de potencial de óxido-reducción menos oxidantes, cabe señalar que aquí están combinados el proceso de disolución y el proceso de oxidación, de acuerdo con las siguientes reacciones:



+ Oxidante (O_2)

↓



3.3.4. Curvas i-E de la pirita a I = 0.1, 0.5 Y 1, a pH = 4

El barrido de potencial se realizó desde un valor de potencial de 0.48 V y a una velocidad de barrido de 10 mV/s, obteniendo los resultados de la figura 20 en donde podemos analizar el comportamiento de la pirita al variar la fuerza iónica.

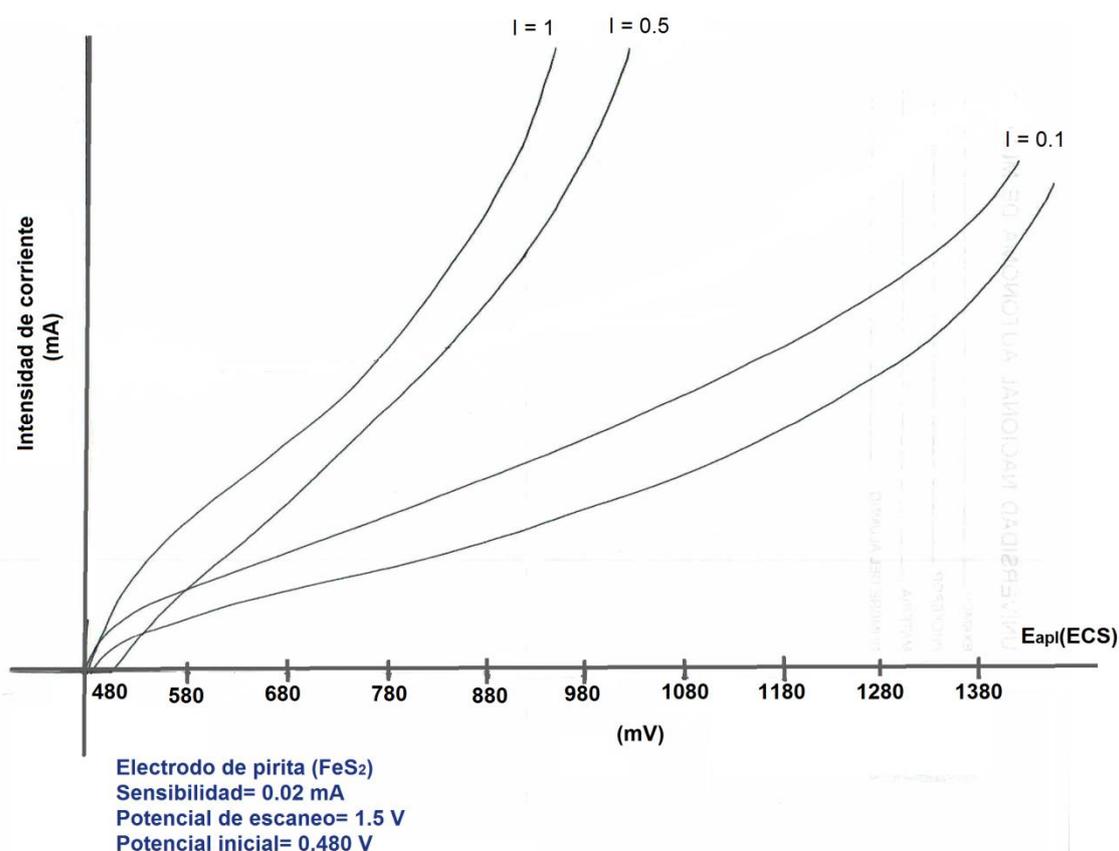


Figura 20. Estudio voltamperométrico para la pirita a diferentes valores de fuerza iónica a un valor fijo de pH = 4, para la oxidación de la pirita.

Al analizar los resultados obtenidos podemos observar que entre más aumenta la fuerza iónica de la disolución al aumentar la concentración de nuestro electrolito en el medio, el potencial para comenzar a oxidar a la especie Fe^{2+} es más bajo, es decir es más fácil oxidar a la pirita.

Esto concuerda con los resultados obtenidos por potenciometría a intensidad nula y con los valores de Fe^{2+} encontrados en la disolución al variar la fuerza iónica de ésta. Se debe tener en cuenta que están considerando los equilibrios de solubilidad y oxidación de manera acoplada, ya que se trabajó en un sistema abierto, es decir en presencia del oxígeno de la atmósfera.

3.3.5. Cinética de la reacción a pH = 4.

Con base en los experimentos del seguimiento de solubilización de la pirita sin control de fuerza iónica, se realiza un estudio cinético para determinar la velocidad con la que el ion Fe^{2+} se libera en el medio de disolución fijando el valor del pH a 4.

Se determina la concentración de Fe^{2+} espectrofotométricamente en función del tiempo obteniendo los resultados de la figura 21.

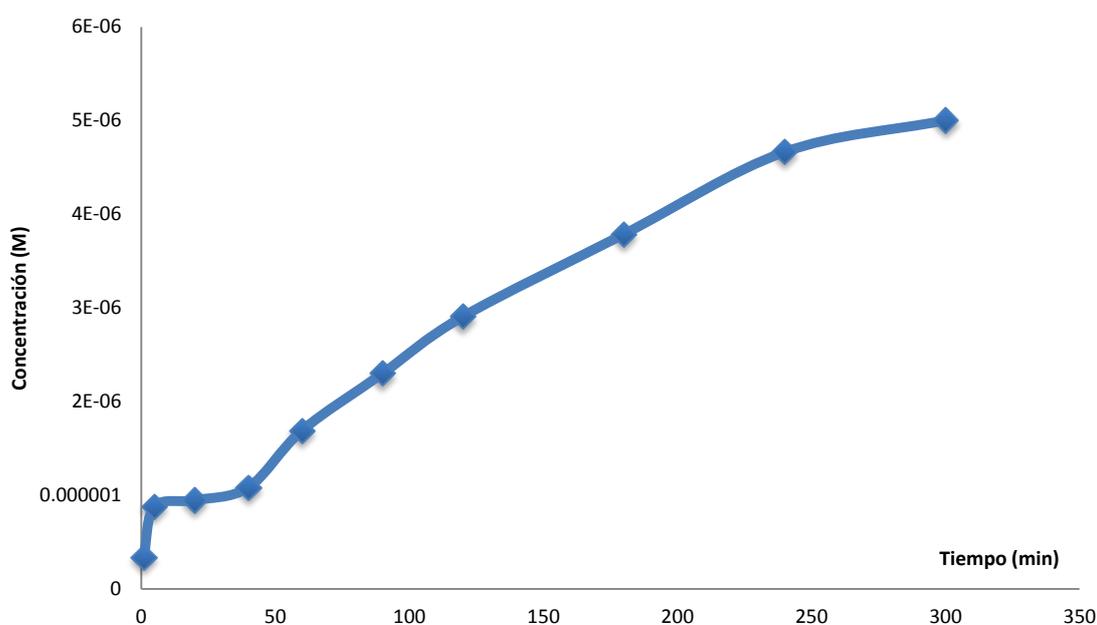


Figura 21. Solubilización de la pirita en función del tiempo a pH 4 sin fuerza iónica

En la figura 21 se puede observar que al colocar la pirita molida en agitación con agua se tiene una concentración muy baja de Fe^{2+} durante los primeros 40 minutos. Transcurrida una hora de agitación la concentración de Fe^{2+} comienza a aumentar, para cuando se alcanza un tiempo de cinco horas (5 h), la cantidad de Fe^{2+} liberado es de 5.002×10^{-6} M.

Para el estudio de la cinética de la reacción se considera el siguiente equilibrio:



Con la siguiente fórmula:

$$v = \frac{-d[FeS_2]}{dt} = \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{1d[S^{-}]}{2 dt}$$

La especie de nuestro interés es Fe^{2+} , por lo que utilizamos la fórmula:

$$v = \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}]$$

La constante de velocidad se obtiene de la gráfica de C vs t, la cual corresponde al valor de la pendiente $k=2 \times 10^{-8}$, que se representa en la figura 22 para el medio sin fuerza iónica.

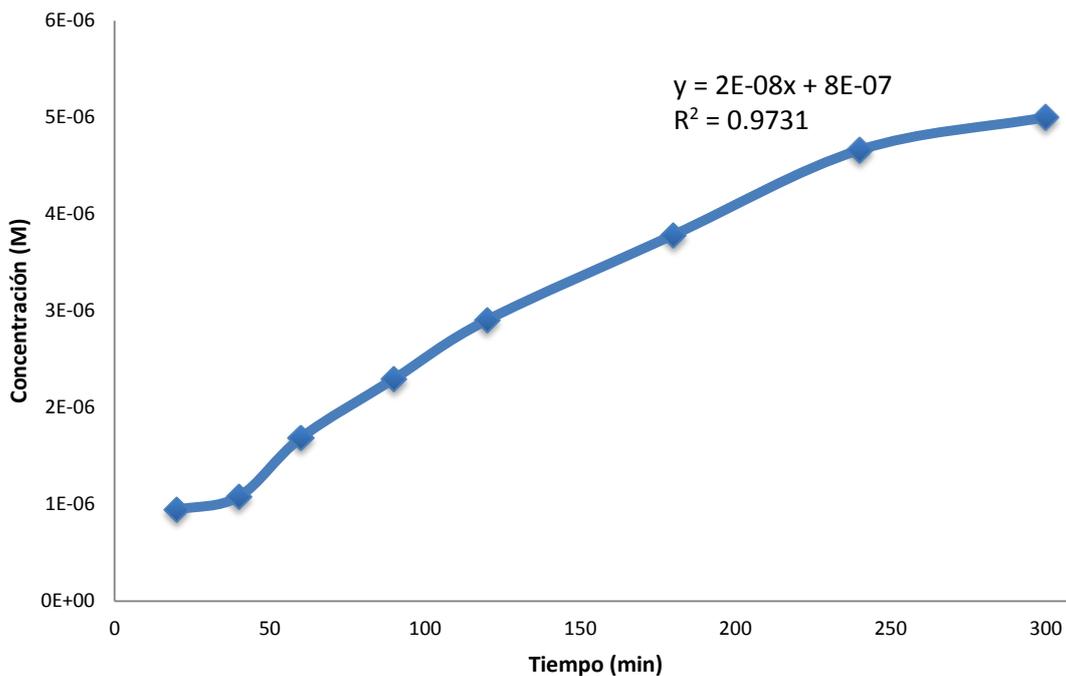


Figura 22. Gráfica C vs t para la obtención de la constante de velocidad de la solubilización de la pirita a pH = 4 en agua destilada.

Sustituyendo este valor en la fórmula de la velocidad, se obtiene una velocidad inicial de reacción para la solubilización de la pirita de $v_0 = 1.89266 \times 10^{-14} \text{ Ms}^{-1}$, indicando un proceso lento.

1. Influencia de la fuerza iónica (I) en la cinética de la reacción.

En presencia del electrolito de trabajo (valores de fuerza iónica mayores), se obtienen modificaciones en la concentración de Fe^{2+} liberado en la disolución, así como en la velocidad con la que éste se libera. Se toma como referencia la figura 14, en donde se observa la solubilización de la pirita en los medios electrolíticos empleados en función del tiempo.

Se utiliza la fórmula $v = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}]$, para poder estudiar la velocidad ahora en presencia de la fuerza iónica.

Las constantes de velocidad para cada una de las disoluciones las obtenemos de las pendientes obtenidas de los datos graficados (figura 23).

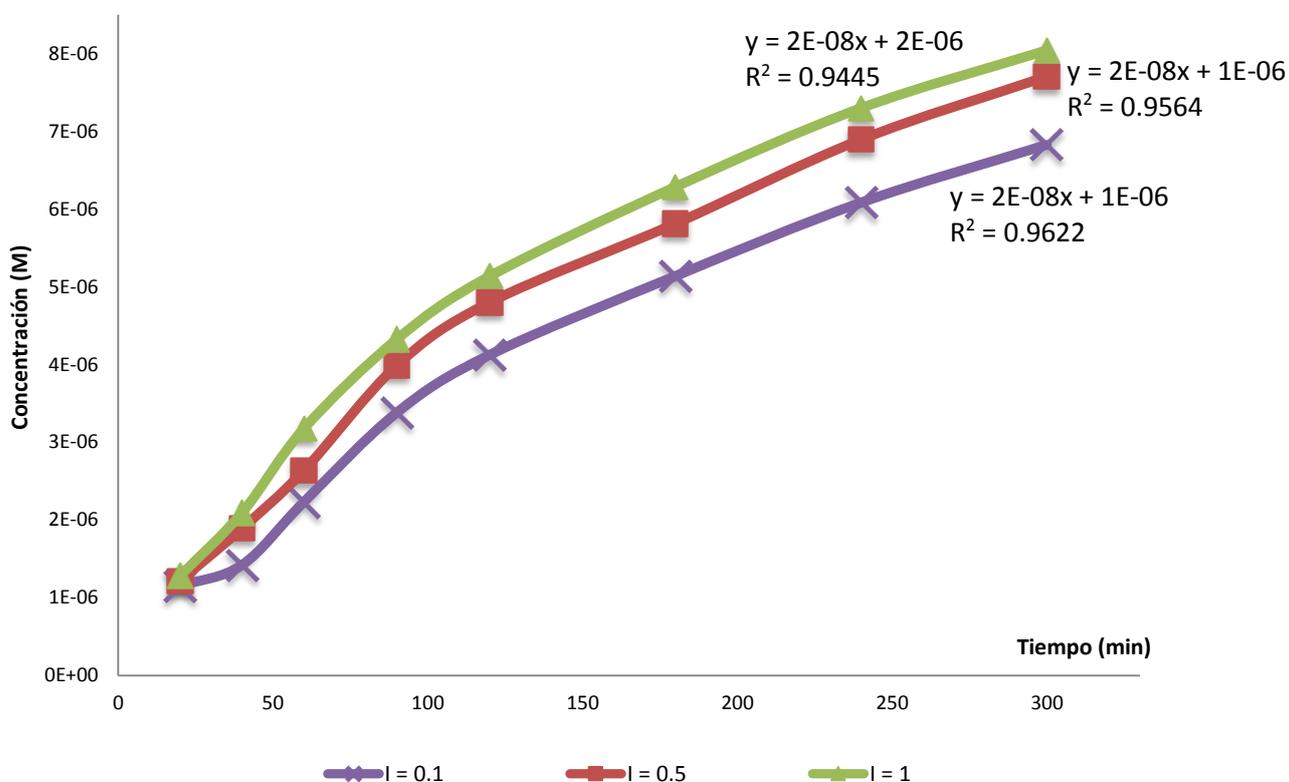


Figura 23. Determinación de las pendientes para los medios iónicos.

Estos valores se sustituyen en la fórmula para determinar la velocidad de reacción a los diferentes valores de fuerza iónica. Estos resultados se presentan en la tabla 7, en donde se muestra la velocidad inicial de la solubilización de la pirita a diferentes valores de fuerza iónica.

Tabla 7. Constantes de velocidad y velocidades iniciales de reacción para diferentes valores de fuerza iónica.

FUERZA IÓNICA (I)	CONSTANTE DE VELOCIDAD (k)	VELOCIDAD INICIAL (v₀)
0.0001	2×10^{-8}	$1.89266 \times 10^{-14} \text{ Ms}^{-1}$
0.1	2×10^{-8}	$2.29822 \times 10^{-14} \text{ Ms}^{-1}$
0.5	2×10^{-8}	$2.43342 \times 10^{-14} \text{ Ms}^{-1}$
1.0	2×10^{-8}	$2.5686 \times 10^{-14} \text{ Ms}^{-1}$

Se puede observar que en todos los medios, la velocidad inicial de solubilización de la pirita es un proceso lento pero al ir aumentando la concentración de los iones en disolución, es decir al aumentar la fuerza iónica de la disolución, la velocidad también aumenta, sin embargo, aún en estas condiciones, la cinética para esta reacción es demasiado lenta, obteniendo una concentración de Fe^{2+} demasiado baja en el tiempo establecido.

2. Determinación del orden de reacción.

A partir de los experimentos para la solubilización de la pirita y como un experimento posterior a determinar la cinética de este proceso, se determina el orden de reacción.

Para determinar el orden de reacción se utilizó el método gráfico, los datos que se utilizan son los de la figura 14, en donde se grafican las concentraciones de Fe^{2+} contra el tiempo en los diferentes medios. El principio de este método es encontrar una gráfica con mejor ajuste lineal.

Con base en nuestra fórmula $[\text{Fe}^{2+}] = k dt$, se obtienen las fórmulas para cada uno de los órdenes de reacción:

Orden de Reacción	Fórmula
Orden 0	$C_t = (-k)(t) + C_0$
Orden 1	$\ln C_t = (-k)(t) + \ln C_0$
Orden 2	$\frac{1}{C_t} = (k)(t) + \frac{1}{C_0}$

Aplicando estas fórmulas a cada uno de los medios estudiados podemos obtener cuál de ellas se puede ajustar mejor de forma lineal.

En la figura 24 podemos observar la aplicación de las tres fórmulas para determinar cuál es el orden de reacción para nuestro medio de fuerza iónica 0.1 a pH=4. El mejor ajuste lineal para este medio en un orden de reacción de 0.

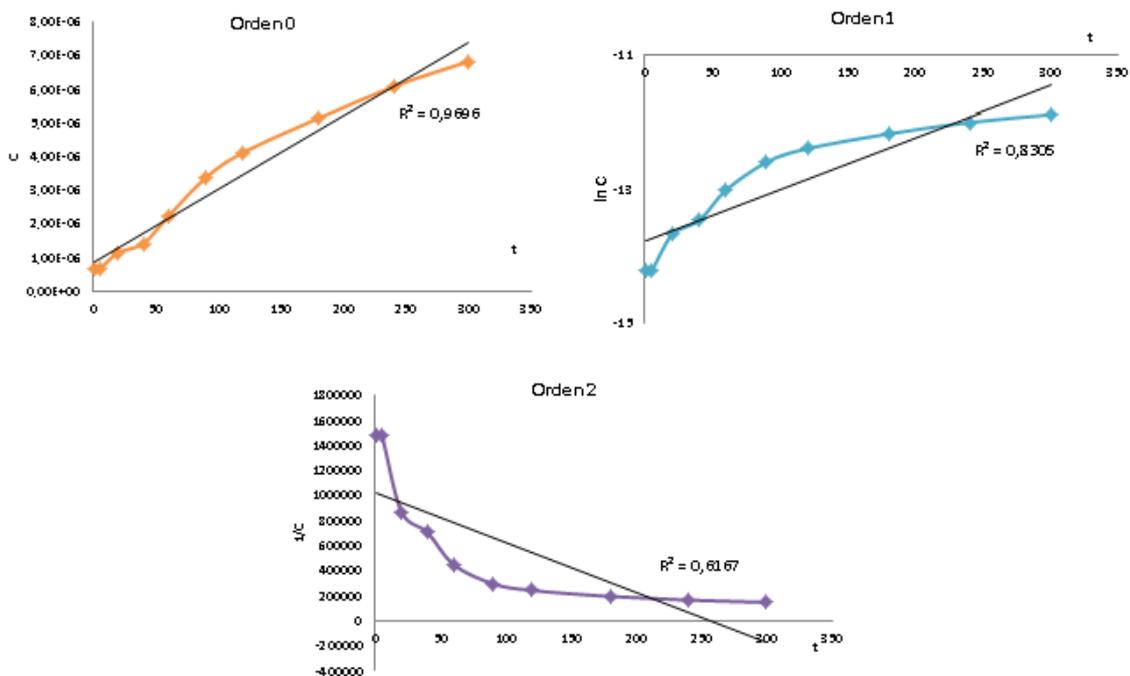


Figura 24. Determinación del orden de reacción para $I = 0.1$

Al realizar esto para cada uno de los medios estudiados se obtuvo como mejor ajuste lineal el orden de reacción 0, tanto para el medio sin fuerza iónica como para los medios $I = 0.1, 0.5$ y 1 .

Este orden nos indica que la solubilización de la pirita no depende de la cantidad inicial que se tenga. Debemos de considerar que la pirita no está en disolución, sino que es un sólido.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

Los sulfuros son estables y muy insolubles bajo las condiciones reductoras que existen en el subsuelo. La exposición de estos minerales en condiciones atmosféricas desestabiliza su estructura mediante reacciones de oxidación.

El proceso de oxidación de la pirita y el resto de sulfuros se produce de forma natural en la parte de los yacimientos de sulfuros que afloran en la superficie, denominándose en este caso drenaje ácido de rocas o de mina.

El principal problema para la formación de los DAM es especialmente la presencia de hierro en estado soluble (Fe^{2+}), que al oxidarse ya sea de forma química o microbiológica forma lodos ricos en hidróxidos de Fe^{3+} , que le imprimen un color rojo al sedimento y a los niveles inferiores del agua.

En este trabajo, la realización de las pruebas fisicoquímicas en las que se estudia la solubilidad y el proceso de oxidación del sulfuro de hierro (II) en presencia de una disolución electrolítica nos ayuda a poder crear una opción más de control o mitigación de los DAM, ya que como se menciona con anterioridad la principal fuente para la formación de estos drenajes es la presencia del Fe^{2+} en el agua.

Con este trabajo se puede decir que al aumentar la fuerza iónica, la solubilidad de este metal irá aumentando al incrementarse la concentración del electrolito.

Al realizar los estudios voltamperométricos en condiciones en las que la fuerza iónica va aumentando, los valores de los potenciales de oxidación van disminuyendo haciendo que se alcance el estado de oxidación a un potencial menos oxidante.

Para estudiar la oxidación de la pirita en los yacimientos mineros, debemos tener en cuenta la fuerza iónica del medio al haber pasado por los procesos de lixiviación y flotación de los metales que son de importancia para la industria, ya que tienen un valor de fuerza iónica elevada.

La fuerza iónica provoca una mayor solubilización de la pirita, debido a la disminución de los valores de los coeficientes de actividad de las especies.

La velocidad de disolución de la pirita es muy baja, inclusive con valores de fuerza iónica elevada.

El orden de reacción determinado para las diferentes fuerzas iónicas estudiadas es 0.

BIBLIOGRAFÍA

1. Roberto C. Vilas-Boos, Roberto Page; *La minería en el contexto de la ordenación del territorio*; Ed. RJ; Brasil, (2001). 166.
2. Ángel Vian Ortuño; *Introducción a la Química Industrial*; Ed. Reverté; Cap. 9 (Sulfuros metálicos. La pirita como materia prima Químico-industrial); España (2006).
3. F. Pino Pérez, D. Pérez Bendito; *Análisis de elementos – traza por espectrofotometría de absorción molecular UV-Visible*; Ed. Publicaciones de la Universidad de Sevilla y Monte de Piedad; España (1998). Cap. 15, 322 – 328.
4. Otero, M.A.; Pividal, A.J, “*Geología*”; Ediciones del Laberinto, S.L. 2ª edición, (1999).
5. Cornelis Klein; Cornelius S. Hurlbut; *Manual of Mineralogy*; 21ª edición; Ed. John Wiley & Sons, Inc.; U.S.A (2003).
6. L. Valderrama, M. Santander, O. Pavez, M. Guevara, C. Castillo, P. Humeres; *Caracterización de pirita contenidas en relaves de cobre*, Revista de la Facultad de Ingeniería; El Salvador; 26 (2011), 58 – 64.
7. D. Vaughan, J. Craig, *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*, Cambridge University Press, (1978).
8. R. Woods; CSIRO Division of Mineral Chemistry, P.O. Box 124; Port Melbourne, Victoria 3207; Australia. *Electrochemistry of Sulfide flotation*; Chapter 10.
9. Daniel C. Harris; *Análisis químico cuantitativo*, 3ª Edición; Ed. W. H. Freeman and Company; U.S.A (2007) 151 – 157, 173, 391.

10. Vogel, Arthur Israel; *Textbook of Macro and Semimicro qualitative inorganic analysis, 5^a edition*; Ed. London and New York; USA (1979) 241 – 250, 301 – 309.
11. A. F. Wells; *Structural Inorganic Chemistry*; Ed. Clarendon Press, Oxford; Inglaterra; 629 – 659.
12. Akcil A., y Koldas S., *Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies*. In: *Journal of Cleaner Production*, 14 (2006), 1139 – 1145.
13. Juan Pablo Salazar Giraldo, Marta Lucía Hernández Ángel, Álvaro de Jesús Arango Ruiz; *Alternativas de tratamientos de las aguas de los drenajes ácidos de minas: una revisión*; Cap. 19; 347 – 366.
14. H. E. Avery; *Basic Reaction Kinetics and Mechanisms*; Ed. The MacMillan Press Ltd. (2002), 115 – 117.
15. Stanley E. Manahan; *Introducción a la Química Ambiental*; Ed. Reverté; España (2007), 136 – 140.
16. Manuel Aguilar Sanjuán; *Introducción a los equilibrios iónicos*; 2^a edición; Ed. Reverté; España (2012), 186 – 188.
17. Vicente Bolaños Chombo; *Química Analítica Cualitativa (Reacciones en solución)*; México; 210 -227.
18. Glenn H. Brown, Eugene M. Sallee; *Química Cuantitativa*; Ed. Prentice Hall; Londres (1999), 649.
19. Duward F. Shriver, Peter William Atkins, Cooper H. Langford; *Química Inorgánica Vol. 2, 2^a edición*; Ed. Oxford University Press; España (2004).

20. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6^a edition; Ed. Saunders College Publishing. (2001), 741.
21. Matsumotoen, H.; *Electrochemical aspects of ionic liquids*; Ed. H. Ohno S. I.: John Wiley & Sons (2005), 35 – 54.
22. Dr. Osvaldo Aduvire; *Drenaje ácido de mina. Generación y tratamiento*; Instituto Geológico y Minero de España Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente; Madrid, (2006).
23. Wayne E. Wentworth, S. Jules Ladner; *Fundamentos de Química Física*; Ed. Wadsworth Publishing Company, Inc.; U.S.A (1998), Cap. 7, 259.
24. Otto M. Leidenger; *Procesos industriales*; Ed. Fondo Editorial; Perú, (2002).
25. Dr. Fernando Burriel Marti; *Química Analítica Cualitativa, 18^a edición*; Ed. Thomson; (2003).
26. James, Kenneth C.; *Solubility and related properties*; Ed. Taylor & Francis; U.S.A, (1986).
27. Daniel F. Lovera Dávila, Janet Quiñones, Luis Puente Santibáñez, Vidal Aramburú Rojas, Ricardo Rosales, Orlando Ipanaqué. (2001); *Simulación de la Producción y Remediación de Aguas provenientes del drenaje de rocas ácidas (ARD)*; Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica; V. 4 n. 7; Recuperado desde: http://revistas.concytec.gob.pe/scielo.php?pid=S1561-08882001000100005&script=sci_arttext
28. Canadian Mineralogist (2002): 40: 1687-1692.