



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA  
DETERMINACIÓN Y ESPECIACIÓN DE HIERRO POR MEDIO DE  
ESPECTROSCOPIA VISIBLE EN LIXIVIADOS MINEROS***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA**

**PRESENTA**

**MARIANA VELÁZQUEZ CASTRO**

**DIRECTOR DE TESIS**

**OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX 2017**



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.

---

---

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dirección General de Asuntos del personal Académico (DGAPA) a través del proyecto PE101316 del Programa de Apoyo a Proyectos de Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME): “Diseño y desarrollo de materiales para el fortalecimiento de la enseñanza de técnicas de análisis ambiental de los estudiantes de las Ciencias de la Tierra”.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de proyecto CONACyT Ciencia básica 221789: “Alteración de las comunidades microbianas edáficas por el cambio de uso de suelo y sus implicaciones en los procesos biogeoquímicos”.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través del proyecto CONACyT CB-2013-220489.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) a través del proyecto IN105715 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT): “Transporte de atrazina en suelos tipo Pheozem con diferente tiempo bajo riego con agua residual cruda”.

---

---

---

---

## **ÍNDICE**

<b>Contenido</b>	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	1
<b>Introducción</b>	2
<b>1. Marco teórico</b>	
<b>1.1 Drenaje Acido de Mina (DAM).</b>	4
1.1.1 Generalidades	4
1.1.2 Generación del drenaje ácido	5
1.1.3 Factores que influyen en el proceso de generación del drenaje ácido	8
1.1.4 Proceso de neutralización del drenaje ácido	11
1.1.4.1 Mecanismos de los principales minerales consumidores de ácido	12
1.1.5 Impacto ambiental entorno al drenaje ácido	14
<b>1.2 Espectroscopia</b>	19
1.2.1 Definición	19
1.2.2 Radiación electromagnética	20
1.2.3 Espectrofotometría UV-Vis	21
1.2.4 Ley de Lamber- Beer	22
1.2.5 Limitaciones de la ley de Lamber-Beer	23
1.2.6 Instrumentación UV/Vis	23
<b>1.3 Hierro</b>	25
1.3.1 Técnicas analíticas para la cuantificación de hierro	26
1.3.2 Cuantificación de hierro con 1, 10-fenantrolina	27
1.3.3 Cuantificación de hierro con tiocianato	27
<b>1.4 Validación de métodos analíticos</b>	28
1.4.1 Importancia de validar un método analítico	28
1.4.2 ¿Cuándo es necesario realizar la validación de un	29

---

---

---

---

método?	
1.4.3 Parámetros de la validación	30
<b>2. Objetivos</b>	
2.1 Objetivo general	36
2.2 Objetivos particulares	36
<b>3. Parte experimental</b>	
<b>3.1 Instrumentación</b>	37
3.1.1 Equipos y materiales	37
3.1.2 Reactivos y disolventes	37
<b>3.2 Desarrollo de las metodologías</b>	38
3.2.1 Determinación del contenido de Fe <sup>2+</sup> con 1, 10- fenantrolina como reactivo complejante	38
3.2.1.1 Selección de longitud de onda	38
3.2.1.2 Selección de condiciones óptimas para la determinación de Fe <sup>2+</sup> .	38
3.2.1.2.1 Efecto de la concentración del reactivo complejante (oFen)	38
3.2.1.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo	39
3.2.2 Determinación del contenido de Fe <sub>total</sub> con 1, 10- fenantrolina como reactivo complejante e hidroxilamina como agente reductor	39
3.2.2.1 Selección de longitud de onda	39
3.2.2.2 Selección de condiciones óptimas para la determinación de Fe <sub>total</sub>	40
3.2.2.2.1 Efecto de la concentración de agente reductor (NH <sub>2</sub> OH)	40
3.2.2.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo	40
3.2.3 Determinación del contenido de Fe <sup>3+</sup> con tiocianato como reactivo complejante	41

---

---

---

---

3.2.3.1	Selección de longitud de onda	41
3.2.3.2	Selección de condiciones óptimas para la determinación de $\text{Fe}^{3+}$	41
3.2.3.2.1	Efecto de la concentración del reactivo complejante ( $\text{SCN}^-$ )	41
3.2.3.2.2	Efecto del pH sobre la formación del complejo	42
<b>3.3</b>	<b>Validación de las metodologías</b>	<b>42</b>
3.3.1	Intervalo lineal	42
3.3.2	Precisión	42
3.3.3	Exactitud	43
3.3.4	Límite de detección (LOD)	43
3.3.5	Límite de cuantificación (LOQ)	44
<b>3.4</b>	<b>Aplicación de las metodologías en muestras de lixiviados mineros</b>	<b>44</b>
3.4.1	Descripción y conservación de las muestras de trabajo	44
3.4.2	Determinación del contenido de $\text{Fe}^{2+}$ en muestras reales	45
3.4.3	Determinación del contenido total de $\text{Fe}^{2+}$ en muestras reales	45
3.4.4	Determinación del contenido de $\text{Fe}^{3+}$ en muestras reales	45
3.4.5	Comparación de la determinación de $\text{Fe}_{\text{total}}$	46
<b>4.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	
<b>4.1</b>	<b>Desarrollo de las metodologías</b>	<b>47</b>
4.1.1	Determinación del contenido de $\text{Fe}^{2+}$ con 1, 10-fenantrolina como reactivo complejante	47
4.1.1.1	Selección de longitud de onda	47
4.1.1.2	Selección de condiciones óptimas para la determinación de $\text{Fe}^{2+}$	48

---

---

---

---

4.1.1.2.1 Efecto de la concentración de reactivo complejante (oFen)	48
4.1.1.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo	49
4.1.2 Determinación del contenido de $Fe_{total}$ con 1, 10-fenantrolina como reactivo complejante e hidroxilamina como agente reductor.	51
4.1.2.1 Selección de longitud de onda	51
4.1.2.2 Selección de condiciones óptimas para la determinación de $Fe_{total}$	52
4.1.2.2.1 Efecto de la concentración del agente reductor ( $NH_2OH$ )	52
4.1.2.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo	53
4.1.3 Determinación del contenido de $Fe^{3+}$ con tiocianato como reactivo complejante	56
4.1.3.1 Selección de longitud de onda	56
4.1.3.2 Selección de condiciones óptimas para la determinación de $Fe^{3+}$	57
4.1.3.2.1 Efecto de la concentración del reactivo complejante ( $SCN^-$ )	57
4.1.3.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo	59
<b>4.2 Validación de las metodologías</b>	<b>60</b>
4.2.1 Intervalo lineal	61
4.2.2 Precisión	62
4.2.3 Exactitud	63
4.2.4 Límites de detección y cuantificación	64
<b>4.3 Aplicación de las metodologías en muestras de lixiviados mineros</b>	<b>64</b>
4.3.1 Determinación del contenido de $Fe^{2+}$ en muestras	64

---

---

---

---

reales	
4.3.2 Determinación del contenido de $Fe_{total}$ en muestras reales	65
4.3.3 Determinación directa del contenido de $Fe^{3+}$ en muestras reales	67
4.3.4 Comparación de dos técnicas analíticas para la cuantificación de $Fe_{total}$	70
<b>5. Conclusiones</b>	<b>74</b>
<b>6. Anexo I</b>	<b>75</b>
<b>7. Anexo II</b>	<b>76</b>
<b>8. Referencias bibliográficas</b>	<b>79</b>

---

---



---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Número de figura</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 1.1.</b> Soluciones generadas por la oxidación de los sulfuros de hierro	5
<b>Figura 1.2.</b> Formación del drenaje ácido	8
<b>Figura 1.3.</b> Resistencia a la meteorización de minerales sulfurados	9
<b>Figura 1.4.</b> Descenso de la acidez del agua de los ríos Monongahela y Youghiogheny	15
<b>Figura 1.5.</b> Antes/ después de la recuperación de Sudbury, Canadá	16
<b>Figura 1.6.</b> Recursos hídricos contaminados por el drenaje ácido de mina	18
<b>Figura 1.7.</b> Campos eléctrico y magnético de la radiación electromagnética	20
<b>Figura 1.8.</b> Espectro electromagnético	21
<b>Figura 1.9.</b> Componentes principales de espectrofotómetro	24
<b>Figura 1.10.</b> Estructura de la Tris(1, 10-fenantrolina) de hierro (II) o ferroína	27
<b>Figura 1.11.</b> Estructura del complejo hexakis(tiocianato) ferrato (III)	28
<b>Figura 4.1.</b> Espectro de absorción del complejo $[\text{Fe}(\text{oFen})_3]^{2+}$	47
<b>Figura 4.2.</b> Gráficos del efecto de la concentración del reactivo complejante.	48
<b>Figura 4.3.</b> Gráficos del efecto del pH sobre la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{oFen})_3]^{2+}$	50
<b>Figura 4.4.</b> Espectro de absorción de una disolución de 10 mg/L de $\text{Fe}^{3+}$ , tratada con $\text{NH}_2\text{OH}$ en presencia de oFen	51
<b>Figura 4.5.</b> Gráficos del efecto de la concentración del agente reductor	53

---

---

---

---

<b>Figura 4.6.</b> Gráficos obtenidos al estudiar el efecto del pH para la determinación de hierro	54
<b>Figura 4.7. a)</b> Diagrama de reacción entre la $\text{NH}_2\text{OH}$ y el $\text{Fe}^{3+}$ en medio ácido. <b>b)</b> Diagrama de reacción entre la $\text{NH}_2\text{OH}$ y el $\text{Fe}^{3+}$ en medio básico.	55
<b>Figura 4.8.</b> Espectro de absorción del complejo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	56
<b>Figura 4.9.</b> Gráfico del efecto de la concentración de reactivo complejante sobre la complejación de $\text{Fe}^{3+}$	58
<b>Figura 4.10.</b> Curvas de calibración obtenidas al evaluar nuevamente las 3 concentraciones de $\text{SCN}^-$ a un valor de pH de 0.8 unidades	60
<b>Figura 4.11.</b> Gráfico de calibración obtenido para la determinación de las especies de hierro	62
<b>Figura 4.12.</b> Comparación de los contenidos de $\text{Fe}^{3+}$ determinados por metodologías independientes	69
<b>Figura 4.13.</b> Comparación de los contenidos de $\text{Fe}^{3+}$ determinados por metodologías independientes para las muestras cuyo contenido de $\text{Fe}^{3+}$ es menor a 400 mg/L	70
<b>Figura 4.14.</b> Grafico comparativo de los resultados obtenidos de Fetotal por medio de ICP-OES y espectroscopia visible	73

---

---

---

---

## **ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Número de tabla</b>	<b>Página</b>
<b>Tabla 1.1.</b> Principales minerales asociados con el drenaje ácido	4
<b>Tabla 1.2.</b> Reacciones de oxidación de algunos minerales sulfurados	7
<b>Tabla 1.3.</b> Propiedades del mineral que influyen en la generación del drenaje ácido	9
<b>Tabla 1.4.</b> Factores externos que influyen en la generación del drenaje ácido	10
<b>Tabla 1.5.</b> Principales minerales consumidores de ácido	11
<b>Tabla 1.6.</b> Límites para determinar la peligrosidad por el potencial de generación del drenaje ácido	17
<b>Tabla 1.7.</b> Características del impacto ambiental que generan las aguas ácidas	18
<b>Tabla 1.8.</b> Algunas propiedades químicas y físicas del hierro	25
<b>Tabla 1.9.</b> Tipo de validación o revalidación que debe realizarse	30
<b>Tabla 1.10.</b> Parámetros de desempeño en función de la técnica analítica del método	31
<b>Tabla 4.1.</b> Evaluación del efecto de la concentración de oFen a un pH igual a 9 (n=3)	48
<b>Tabla 4.2.</b> Evaluación del efecto de pH con una concentración de oFen de $2.47 \times 10^{-3}$ M (n=3)	50
<b>Tabla 4.3.</b> Evaluación del efecto de la concentración de NH <sub>2</sub> OH a un pH igual a 9 (n=3)	52
<b>Tabla 4.4.</b> Evaluación del efecto del pH con una concentración final de NH <sub>2</sub> OH al 1% (n=3)	54
<b>Tabla 4.5.</b> Evaluación del efecto de la concentración de SCN <sup>-</sup> a un pH igual a 4.2 (n=3)	57
<b>Tabla 4.6.</b> Evaluación del efecto del pH y de la concentración del	59

---

---

---

---

reactivo complejante (n=3)	
<b>Tabla 4.7.</b> Análisis de regresión para la determinación de hierro con las tres metodologías propuestas (n=3)	61
<b>Tabla 4.8.</b> Análisis del parámetro de precisión para tres niveles de concentración (n=5)	63
<b>Tabla 4.9.</b> Porcentajes de exactitud obtenidos para los tres niveles de concentración (n=5)	63
<b>Tabla 4.10.</b> LOD's y LOQ's determinados para las tres metodologías desarrolladas	64
<b>Tabla 4.11.</b> Análisis de muestras ambientales para determinar el contenido $Fe^{2+}$	65
<b>Tabla 4.12.</b> Resultados de los análisis del contenido $Fe^{2+}_{total}$ en las muestras ambientales de estudio	66
<b>Tabla 4.13.</b> Concentraciones de $Fe^{3+}$ calculado por diferencia entre el contenido de $Fe^{2+}_{total}$ y el contenido de $Fe^{2+}$	67
<b>Tabla 4.14.</b> Resultado de los análisis del contenido de $Fe^{3+}$ en las muestras ambientales de estudio	68
<b>Tabla 4.15.</b> Recobros obtenidos en la determinación del contenido de $Fe_{total}$ , mediante la comparación de ICP-OES y espectroscopia visible	71

---

---

---

---

## **RESUMEN**

Se realizó el diseño y validación de metodologías espectrofotométricas para la determinación de hierro en muestras ambientales, específicamente de lixiviados mineros. Por medio de estas metodologías es posible la determinación de  $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$ , así como la especiación de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Se obtuvieron los parámetros típicos de un proceso de validación como son: límite de detección, límite de cuantificación, intervalo de linealidad y de trabajo, precisión, exactitud y recobros en los lixiviados de mina. Se realizó la evaluación estadística de los resultados obtenidos para las tres metodologías propuestas. Se encontró que las metodologías presentan una linealidad que se encuentra en un intervalo de concentración entre 0.05 y 17.5 mg/L para  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$ , mientras que para  $\text{Fe}^{3+}$  el intervalo de concentraciones se encuentra comprendido entre 0.15 y 17.5 mg/L. Los límites de cuantificación encontrados fueron 0.05, 0.03 y 0.14 mg/L para  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente, mientras que los límites de detección son de 0.04, 0.02 y 0.12 mg/L para  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente. Las metodologías espectroscópicas propuestas presentan precisión ( $\%CV \leq 3\%$ ) y exactitud ( $100 \pm 10\%$ ) y son libres de interferencias al utilizarse en el análisis de las muestras ambientales de estudio (recobros  $100 \pm 20\%$ ). Se realizó una prueba intercomparativa de la cuantificación de hierro total en las muestras de lixiviados mineros, con la metodología propuesta en el presente trabajo y la técnica de ICP-OES, donde se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9955 y un valor de pendiente cercano a la unidad, lo que indica que los resultados obtenidos por ambas técnicas son equivalentes.

---

---

## **INTRODUCCIÓN**

A lo largo de los años la industria minera ha ido evolucionando al grado de llegar a ser una de las actividades económicas potencialmente más rentable. Así mismo, la actividad minera en México contribuye con una aportación ascendente en la economía nacional. Sin embargo, el desarrollo y modernización de este sector industrial está ligado a la generación de grandes volúmenes de residuos líquidos, sólidos y gaseoso que han provocado la contaminación de aire, suelo y aguas subterráneas. [22]

Actualmente la minería a cielo abierto es una de las más factibles y comúnmente utilizadas. Sin embargo, Vaughan (1989) considera que “en términos ambientales y sociales, ninguna actividad es tan devastadora como la minería superficial”. [59] Esta actividad provoca que los minerales sulfurosos queden expuestos a la presencia de agua y oxígeno, llevándose a cabo el proceso de oxidación, con el cual se genera agua acida cargada de sulfatos, metales y metaloides. [31]

Lo anteriormente mencionado corresponde al fenómeno denominado drenaje acido de mina (DAM), esta problemática se relaciona con los procesos de oxidación de la pirita y otros minerales sulfurados, reacciones de neutralización e hidrolisis donde se generan especies secundarias, consideradas poco solubles como lo son los hidróxidos e incluso algunas sales eflorescentes. El drenaje acido representa un riesgo para el ambiente ya que afecta aguas superficiales, aguas subterráneas, suelos, sedimentos, flora y fauna. Dentro de las especies generadas durante el DAM se encuentra el hierro, el cual no es considerado un contaminante como tal, sin embargo, la presencia de especies de Fe cataliza el DAM con la subsecuente lixiviación de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) como el plomo, arsénico, cadmio, entre otros, con lo cual el contenido de Fe presente en el DAM es un indicador indirecto de riesgo. Debido a esto es necesario contar con procedimientos libres de interferencias que permitan su correcta cuantificación. En el presente trabajo se desarrollaron y validaron tres metodologías que permitan realizar la especiación y el monitoreo de Fe presente en los lixiviados de mina, ya que el equilibrio entre hierro ferrosos y hierro férrico es un factor determinante

---

---

---

---

para la generación del DAM. Aunque en la actualidad existen una gran variedad de técnicas que permiten la cuantificación del hierro, se hace uso de la espectrofotometría debido a que es una técnica sencilla, de fácil acceso y bajos costos para realizar el monitoreo de Fe.

---

---

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Drenaje Ácido de Mina

#### 1.1.1 Generalidades

El drenaje ácido de mina (DAM) es el escurrimiento de soluciones ácidas sulfatadas que generalmente presentan un contenido significativo de metales disueltos y son resultado de la oxidación química y biológica de los minerales sulfurados y de la lixiviación de los metales pesados asociados. Las reacciones de oxidación se llevan a cabo de forma natural y pueden llegar a ser aceleradas cuando el mineral es expuesto a oxígeno, agua y/o a la actividad catalítica de algunas bacterias. Los principales minerales sulfurados asociados con la generación del DAM se mencionan en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1.** Principales minerales asociados con el drenaje ácido.

Mineral	Composición
<b>Arsenopirita</b>	FeAsS
<b>Bornita</b>	CuFeS <sub>4</sub>
<b>Calcosita</b>	Cu <sub>2</sub> S
<b>Calcopirita</b>	CuFeS <sub>2</sub>
<b>Covelina</b>	CuS
<b>Esfalerita</b>	ZnS
<b>Galena</b>	PbS
<b>Millerita</b>	NiS
<b>Molibdenita</b>	MoS <sub>2</sub>
<b>Pirita</b>	FeS <sub>2</sub>
<b>Pirrotita</b>	Fe <sub>11</sub> S <sub>12</sub>

Normalmente el drenaje ácido se caracteriza por un valor de pH bajo (valor de pH de 5.0 hasta 1.5); asociado con una acidez creciente a través del tiempo, una alta conductividad eléctrica y por concentraciones elevadas de sólidos totales disueltos

---

---



---

---

(STD): de sulfatos (2,000 mg/L), hierro y otros elementos potencialmente tóxicos (EPT's) como lo son plomo, cadmio, zinc, cobre, mercurio, selenio, arsénico, entre otros. [30] Las soluciones del drenaje ácido presentan frecuentemente una coloración rojiza-café (ver figura 1.1) debido a la presencia del hierro (III) o una coloración azul- verdoso por la presencia del hierro (II) y otros metales, la cual tenderá a oscurecerse debido a la conversión a hierro (III) por el proceso de oxidación. [18].



**Figura 1.1.** Soluciones generadas por la oxidación de los sulfuros de hierro.

### **1.1.2 Generación del drenaje ácido**

Los minerales sulfurados se encuentran principalmente en rocas que yacen en la litosfera y algunas veces en la napa freática. Los minerales se ven regularmente expuestos a la presencia de oxígeno debido a procesos naturales como la actividad tectónica y a la erosión. Bajo condiciones naturales, el suelo que cubre la roca y la presencia de agua subterránea minimiza el contacto de los minerales sulfurados con el oxígeno, haciendo que la generación del drenaje ácido se lleve a cabo de una forma lenta, con lo cual la calidad del agua se ve afectada de una manera insignificante. Sin embargo, bajo condiciones antropogénicas, tales como obras civiles, construcción de vías y especialmente la actividad minera, la generación del drenaje ácido se ve acelerado, ya que deja expuestos los desechos de algunos minerales sulfurados. En la oxidación de los minerales

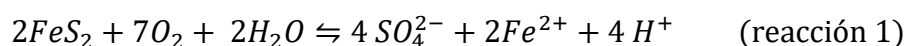
---

---

sulfurados pueden intervenir numerosas reacciones, aunque comúnmente se considera se lleva a cabo en tres pasos principales (ver figura 1.2). [41]

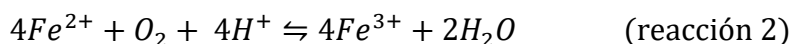
### I) Oxidación del sulfuro

En presencia de oxígeno atmosférico y humedad los minerales sulfurados, principalmente la pirita ( $FeS_2$ ) [30, 38, 33, 53], son oxidados químicamente. Los productos generados por el proceso de oxidación son: el ión sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), el ión ferroso ( $Fe^{2+}$ ) y los protones ( $H^+$ ), responsables de generar la acidez (reacción 1).

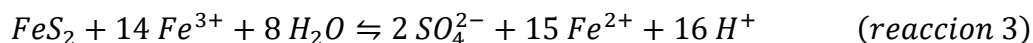


### II) Oxidación del hierro ferroso

Posteriormente el hierro ferroso reacciona con el oxígeno para formar hierro férrico (reacción 2). El proceso de oxidación es acelerado cuando el pH del microambiente desciende hasta un valor de 4.5 dando inicio a las reacciones de oxidación biológicas llevadas a cabo por microorganismos, especialmente *Acidithiobacillus ferroxidans*.



A valores de pH por debajo de 3.5, el hierro férrico se convierte en el oxidante dominante del sistema, reemplazando al oxígeno (reacción 3).



El hierro férrico comienza a oxidar otros minerales sulfurosos y algunos aumentan la acidez del medio. Todas las reacciones de oxidación de los minerales sulfurados liberan cationes metálicos. La tabla 1.2 muestra algunas reacciones de oxidación de los minerales de sulfuros metálicos.

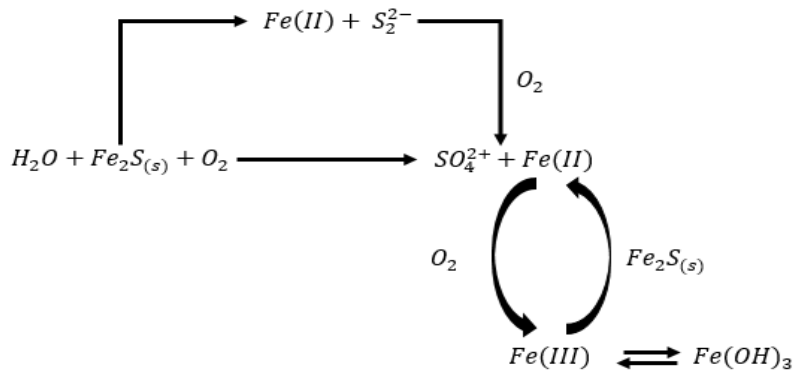
**Tabla 1.2.** Reacciones de oxidación de algunos minerales sulfurados <sup>[12]</sup>.

Mineral	Reacción de oxidación	Mol de H <sup>+</sup> liberados
<b>Pirita</b>	$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} + 4H^+$	4
<b>Arsenopirita</b>	$4FeAsS + 13O_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 4SO_4^{2-} + 4Fe^{2+} + 4H^+ + 4H_2AsO_4^-$	4
	$2FeAsS + 7O_2 + 12H_2O \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + 2Fe(OH)_3 + 2H^+ + 2H_2AsO_4^-$	2
<b>Calcopirita</b>	$2CuFeS_2 + 4O_2 \rightleftharpoons 2Cu^{2+} + Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	-
	$4CuFeS_2 + 17O_2 + 10H_2O \rightleftharpoons 8SO_4^{2-} + 4Fe(OH)_3 + 8H^+ + 4Cu^{2+}$	8
<b>Galena</b>	$PbS + 2O_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	-
<b>Esfalerita</b>	$ZnS + 2O_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + SO_4^{2-}$	-

En esta etapa la velocidad de reacción es más rápida en comparación con la etapa I. A partir de diversos estudios se ha observado que la velocidad aumenta de 10 a 100 veces. <sup>[66]</sup>

### III) Hidrolisis y precipitación de complejos férricos

En el rango normal de pH del suelo (Valor de pH entre 5.0 y 7.0) el DAM rico en Fe<sup>3+</sup> se hidroliza y precipita como hidróxidos de hierro (ferrihidrita, schwertmannita, goethita o jarosita) un sólido desagradable, fangoso y de color amarillo denominado yellow boy. La hidrolisis y precipitación de estos hidróxidos genera una gran cantidad de acidez, generando que el Fe<sup>3+</sup> se mantenga en solución y provocando la oxidación de otros minerales sulfurados que liberan EPT's solubles en pH neutro o alcalino como el Zn, Ar y Mo.



**Figura 1.2.** Formación del drenaje ácido. <sup>[26]</sup>


### 1.1.3 Factores que influyen en el proceso de generación del drenaje ácido.

La calidad y cantidad del drenaje ácido es determinada por las propiedades de los minerales sulfurados y por ciertos factores químicos, físicos y biológicos. Entre las propiedades mineralógicas se incluyen: el tamaño de partícula, porosidad, resistencia de los sulfuros a la meteorización y cristalografía. Entre los factores externos se encuentran: la presencia de otros minerales sulfurados, la ausencia o presencia de microorganismos, el pH, la temperatura, el equilibrio entre hierro ferroso- hierro férrico disuelto y la presencia de oxígeno entre otros. <sup>[18,31]</sup>

En la tabla 1.3, se describen las principales propiedades del mineral que influyen para la generación del drenaje ácido.

**Tabla 1.3.** Propiedades del mineral que influyen en la generación del drenaje ácido.

Propiedad del mineral	Descripción
<b>Tamaño de partícula</b> <sup>[32]</sup>	Un tamaño de partícula pequeño proporciona una mayor superficie de contacto del mineral con los factores externos, con lo cual el proceso de oxidación se ve acelerado.
<b>Porosidad y compactación</b> <sup>[44]</sup>	Estas características de los materiales controlan la permeabilidad de la acumulación de residuos y por tanto condicionan la entrada y velocidad de oxígeno y flujo de agua.
<b>Cristalografía</b> <sup>[32]</sup>	Las piritas poco cristalinas o con defectos estructurales presentan una red cristalina imperfecta, lo que provoca que el mineral sea más susceptible a ataques químicos.
<b>Resistencia de los sulfuros a la meteorización</b> <sup>[26]</sup>	Es la fragmentación (meteorización mecánica) o alteración química (meteorización química) que presenta la superficie de las rocas. Cuando la roca experimenta meteorización mecánica, se rompe en fragmentos cada vez más pequeños que incrementan el área superficial disponible para el ataque químico. Las rocas minerales presentan diferentes grados de resistencia a la meteorización de acuerdo con su composición (ver figura 1.3). A mayor resistencia al proceso de meteorización menor es la probabilidad de los minerales sulfurados a ser oxidados y generar DAM.

Mineralogía	Tamaño	Textura	Impureza (trazas)	Resistencia
<b>Pirrotita</b>	Fino	Framboidal	Alto	Bajo
<b>Calcosina</b>		Coliformo		
<b>Galena</b>				
<b>Esfalerita</b>				
<b>Pirita</b>	Mediano	Masivo		
<b>Enargita</b>				
<b>Marcasita</b>				
<b>Calcopirita</b>				
<b>Molibdenita</b>	Grueso	Euhedral	Bajo	Alto

**Figura 1.3.** Resistencia a la meteorización de minerales sulfurados. <sup>[18]</sup>

En la tabla 1.4 se muestran a manera de resumen los factores externos que influyen en la generación del drenaje ácido.

**Tabla 1.4.** Factores externos que influyen en la generación del drenaje ácido.

Factor externo	Descripción
<b>pH</b> <sup>[18]</sup>	<p>A valores bajos de pH, se acelerará la generación del DAM.</p> <p>La máxima oxidación de la pirita se da en valores de pH entre 2.4 y 3.6, y decrece rápidamente por encima de este valor.</p> <p>Influye en el equilibrio <math>Fe^{2+}/Fe^{3+}</math>, ya que a pH bajos el <math>Fe^{3+}</math> actúa como oxidante poderoso, llegando a oxidar a otros minerales sulfurados.</p> <p>Aumenta la actividad microbiológica</p>
<b>Temperatura</b>	<p>El proceso de oxidación del sulfuro es exotérmico, generando una de las condiciones óptimas para el crecimiento y desarrollo de bacterias oxidantes.</p>
<b>Actividad microbiológica</b> <sup>[18]</sup>	<p>La principal bacteria que participa acelerando el proceso de oxidación es <i>Acidithiobacillus ferroxidans</i>. Es una bacteria acidófila ferro-oxidante y sulfo-oxidante, mesófila, es aerobia y aerobia facultativa. Puede llegar a acelerar 106 veces la oxidación de la pirita. Las condiciones óptimas de crecimiento son un intervalo de pH de 1.5 a 5.0 y una temperatura de 25 a 45°C, donde su actividad catalítica es alta.</p>
<b>Equilibrio <math>Fe^{2+}/Fe^{3+}</math></b>	<p>El <math>Fe^{3+}</math> oxida más rápido a la pirita en comparación con el oxígeno. Por lo tanto, la cantidad de <math>Fe^{3+}</math> producida controla la cantidad de pirita que será oxidada, dando como resultado que la conversión de <math>Fe^{2+}</math> a <math>Fe^{3+}</math> se vea acelerada y con ello inicie la oxidación de otros minerales sulfurados que pueden llegar a ser nocivos para la salud.</p>
<b>Abundancia de agua</b>	<p>Algunos investigadores consideran al agua como el medio en el cual se lleva a cabo el proceso de oxidación, mientras que otros las consideran un factor esencial. Es importante como medio de transporte y humectación.</p>

Factor externo	Descripción
Ubicación del yacimiento	La altura donde se encuentra la mina a cielo abierto, la labor subterránea o relave influyen directamente en la disponibilidad y concentración de oxígeno, la temperatura, disponibilidad de agua y actividad microbológica.

La etapa de oxidación de la pirita depende de los parámetros que se mencionan anteriormente. Una reacción rápida de la pirita puede ser un potencial generador de grandes cantidades de ácido y de la movilización de EPT's.

#### 1.1.4 Proceso de neutralización del drenaje ácido.

Existe una serie de minerales considerados como consumidores de ácido, los cuales pueden llegar a neutralizar las aguas ácidas generadas por el drenaje ácido. Los minerales consumidores de ácido corresponden principalmente a los silicatos, carbonatos, hidróxidos y algunas arcillas <sup>[31]</sup>, en la tabla 1.5 se muestran algunos ejemplos.

**Tabla 1.5.** Minerales consumidores de ácido <sup>[31]</sup>.

Grupo consumidor de ácido	Ejemplo de mineral
Carbonatos	Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), ankerita ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) o magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ).
Silicatos	Clorita $((\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2^*(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_6)$
Hidróxidos	Limonita ( $\text{FeO}(\text{OH})^*n\text{H}_2\text{O}$ ), Gipsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Boehmita ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), Lioforita $((\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2)$ , Goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) o Manganita ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ).

Estos minerales reaccionan amortiguando el valor de pH, por medio del consumo de protones ( $\text{H}^+$ ) presentes en el medio.

---

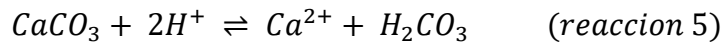
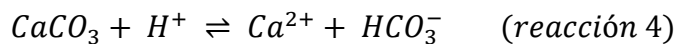
---

#### 1.1.4.1 Mecanismos de los principales minerales consumidores de ácido.

A continuación, se describirán los mecanismos de neutralización de los minerales consumidores de ácido.

##### a) Carbonatos <sup>[31]</sup>

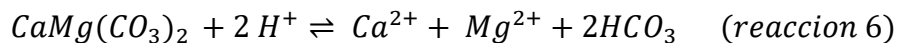
Los carbonatos son los minerales más efectivos en cuanto a la neutralización de las aguas ácidas generadas por la oxidación de los minerales sulfurados. El mineral neutralizante más importante es la calcita, debido a su alta reactividad en comparación con la tasa de disolución de la pirita y a que es un mineral muy abundante en los yacimientos minerales. Este mineral reduce la acidez del medio a través del consumo de protones que da como resultado la disolución del mineral y la formación del ion bicarbonato y del ácido carbónico.



La disolución de la calcita puede modificar la acidez hasta un valor de pH aproximadamente neutro. Si la reacción de la calcita ocurre en un intervalo de pH entre 6.0 y 9.0, se lleva a cabo la formación del ion bicarbonato (reacción 4). Si la reacción de la calcita se lleva a cabo a un valor de pH inferior a 6.0, se obtendrá como producto el ácido carbónico (reacción 5).

El bicarbonato y el ácido carbónico pueden reaccionar con el  $Fe^{2+}$  resultando en la formación de minerales carbonatados secundarios como la siderita ( $FeCO_3$ ) o la ankerita ( $CaFe(CO_3)$ ), los cuales llegan a modificar el pH en un rango de 4.5 a 6.0. Si por alguna razón el  $Fe^{2+}$  de estos minerales se oxida y se hidroliza, entonces la acidez se irá incrementando.

Otro mineral con alta capacidad neutralizante es la dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ), aunque su reactividad es menor a la de la calcita. La reacción de la dolomita (reacción 6) es similar a la de la calcita.



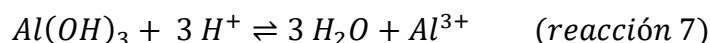


---

---

### b) Hidróxidos

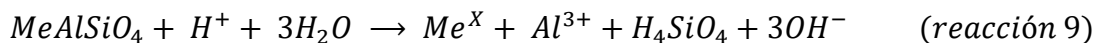
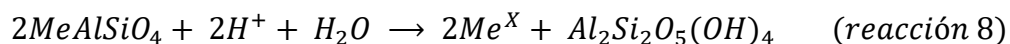
Los hidróxidos son el segundo grupo más reactivo para proporcionar alcalinidad al medio. Los hidróxidos aumentan el valor de pH del medio mediante una reacción de neutralización, entre los protones generados durante la generación del DAM y los hidróxidos contenidos en algunos minerales (ver tabla 1.5) dando como resultado la formación de agua y dejando en solución algún ion metálico (reacción 7).



En condiciones de pH neutro, la mayoría de los metales presentan baja solubilidad y precipitan en forma de hidróxidos u óxidos metálicos. Sin embargo, el Zn, As y Mo presentan una mayor solubilidad en condiciones alcalinas.

### c) Silicatos

Los silicatos presentan un fenómeno conocido como intemperismo químico por hidrólisis, a partir del cual se lleva a cabo la neutralización de las aguas ácidas generadas por la oxidación de los minerales sulfurados. Este fenómeno consiste en la incorporación de  $H^+$  del agua a la red estructural de los minerales. Al llevarse a cabo la incorporación de los protones se liberan cationes metálicos ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) que quedan disueltos y pueden formar minerales secundarios (reacción 8 y 9). <sup>[13]</sup>



Donde  $Me^X$ :  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ .

Las reacciones de neutralización con los carbonatos son más rápidas, en especial la calcita, en comparación con los silicatos, los cuales reaccionan más lentamente debido a que no se disuelven por completo. Por lo tanto, los yacimientos mineros

---

---

que presenten un alto contenido de silicatos no logran evitar el impacto ambiental generado por el proceso de oxidación de la pirita.

### **1.1.5 Impacto ambiental entorno al drenaje ácido.**

Desde la antigüedad, el hombre ha tenido conciencia del impacto ambiental que genera la actividad minera y de la existencia del drenaje ácido. Los romanos fueron una de las civilizaciones que emplearon la existencia de aguas ácidas para conocer la localización de minas de sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica, donde extraían principalmente pirita y calcopirita. Tras la búsqueda de nuevos yacimientos en el río Tinto, el clérigo Diego Delgado advirtió de la extrema acidez que presentaban las aguas, así como la cantidad de cobre que llevaban disuelto. [46] En la segunda mitad del siglo XX se realizaron los primeros trabajos que describían la oxidación de los minerales sulfurados y los principales factores implicados en la generación del drenaje ácido, a partir de esto comenzó una creciente conciencia pública sobre el impacto ambiental generado por la actividad minera, especialmente por el drenaje ácido. [17] El alcance que ha tenido esta problemática ha llevado a que diversas organizaciones e investigadores hayan tomado cartas en el asunto.

En 1985 la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU (USEPA) informa que en EE. UU existen  $5 \times 10^{10}$  toneladas de residuos mineros con alto contenido de metales pesados y un riesgo significativo de generar drenaje ácido. Así mismo informó que cada año se generaban  $10^9$  toneladas de material estéril de mina y residuos de plantas de beneficios que deberían ser tratados para no generar drenaje ácido. [30]

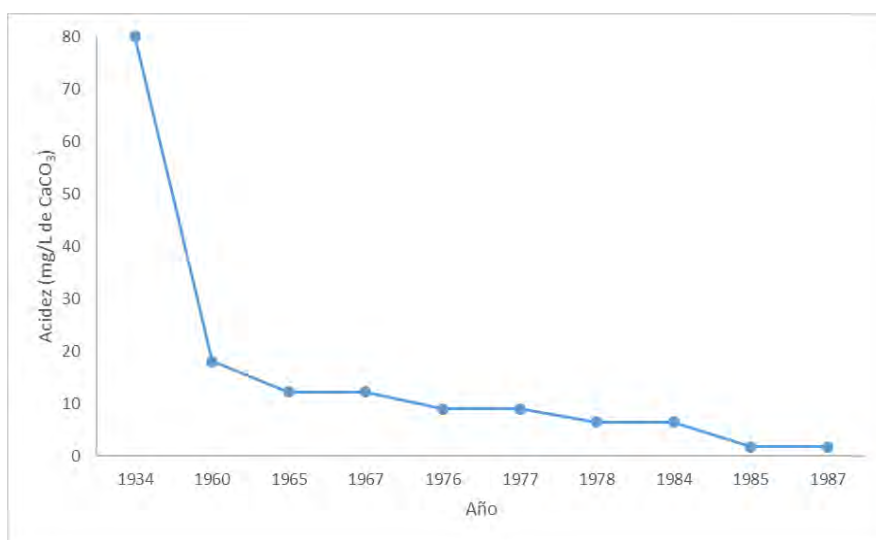
En 1994 la USEPA en el documento técnico: *"Predicción del drenaje ácido de mina"*, se estimó que al oeste de EE. UU existían entre 20,000 a 50,000 minas que generaban drenaje ácido, contaminando aproximadamente 16,000 km de ríos con Cd, Cu, Ag, As y Zn [30,54], mientras que al este del país hay 7,000 km de aguas superficiales afectados por el drenaje ácido de carbono y cuyo tratamiento es muy costoso. [29]

---

---

En el año 2000 la USEPA estima la existencia de 4,400 km<sup>2</sup> de minas de carbón abandonadas, 15,625 km de ríos contaminados por drenaje ácido, 66 km de escombreras peligrosas y 3.5 km<sup>2</sup> de presas inestables [30,55].

El caso más documentado en EE. UU ha sido en el estado de Pensilvania, donde la minería carbonífera ha afectado y contaminado más de 6,000 km de ríos y arroyos. A partir de 1934 se realizó un monitoreo para conocer la calidad del agua, el muestreo fue realizado en la unión de los ríos Monongahela y Youghiogheny, en el cual se observó una acidez decreciente. La figura 1.4 muestra el descenso de la acidez, expresados como mg/L de CaCO<sub>3</sub>, que se produjo entre los años de 1934 a 1987 en los ríos anteriormente mencionados. [48]



**Figura 1.4.** Descenso de la acidez del agua de los ríos Monongahela y Youghiogheny.

El panorama de aguas ácidas descrito para EE. UU puede ser extrapolado al resto del mundo donde se practique actividad minera. Algunos ejemplos de ello son:

En Australia las zonas mineras de Run Jungle, Capatain Flat, Peko, Gregory y cientos más se han visto afectadas por la contaminación del drenaje ácido y presentan altas concentraciones de metales pesados y EPT's disueltos. En Canadá el primer caso de estudio por contaminación de drenaje ácido y residuos piríticos fue en el complejo minero de Inco Limited en Sudbury, en 1950 se

---

---

implementó un programa de recuperación y revegetación, el cual tuvo una duración de 30 años (ver figura 1.5). [45] Otros casos documentados fueron el río Tsolum en la Colombia Británica, la contaminación generada por la mina Equity Silver, la mina de Doyon en Quebec y muchas más. [6]



**Figura 1.5.** Antes y después de la recuperación (Sudbury, Canadá).

En Honduras, en el proyecto San Martín o Entre Mares, se denunció la contaminación de las quebradas Agua Tibia y Guajiniquil por una grave infiltración del drenaje ácido en 2008. [39] En Italia, en el área minera de cobre de Libiola se originan efluentes que presentan un valor de pH bajo y altos contenidos de hierro (775 mg/L), cobre (175 mg/L), cerio (86 ng/L), escandio (181 ng/L) e itrio (209 ng/L) [28]. En Guatemala las actividades de la mina Marlin han generado la contaminación de los ríos Tzala y Riachuelo con metales pesados tales como el hierro, magnesio, zinc y arsénico. [20]

En México, un estudio realizado en la zona sur y centro del país informó la composición mineralógica de los jales, se encontró que contenían EPT's como arsénico (140 – 3,627 mg/kg), cadmio (0.5 – 434 mg/kg), plomo (148 – 10,900 mg/kg), cobre (0.002 – 1.55%), zinc (0.021 – 3.86%) y hierro (2.4 – 35.7%). [15] De acuerdo con la NOM- 147- SEMARNAT-SSA1 las concentraciones de bario, mercurio, plomo, selenio, berilio, talio, níquel, vanadio, cromo y plata se encuentran dentro de los límites permisibles, por lo que no representan un problema para el medio ambiente. [10]

En la zona sur del país se identificó un 60% de las muestras con valores de pH entre 2.4 a 3.7, lo que indica la generación del drenaje ácido producto de la

---

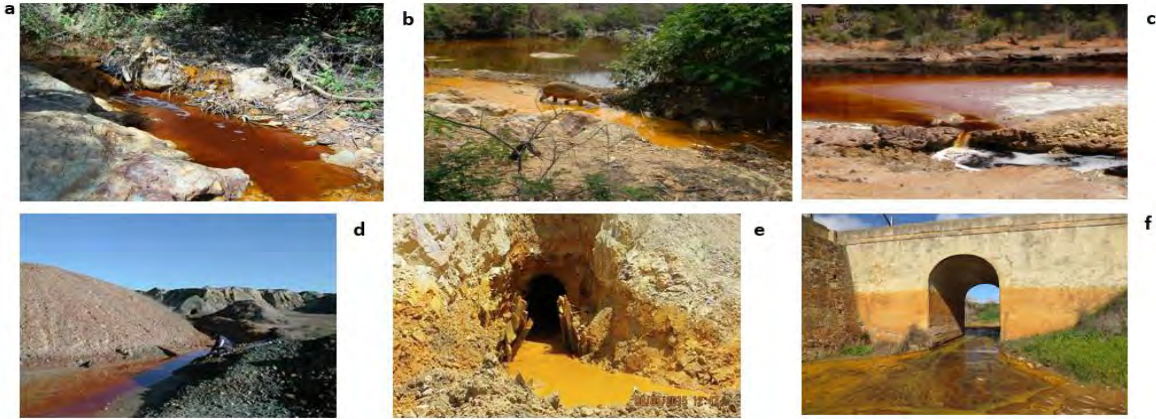
---

intensa oxidación de los sulfuros metálicos y la presencia de una alta movilidad de arsénico, cadmio, zinc y plomo. En la zona centro se identificó un valor de pH entre 6.5 a 8.2, lo cual indica que existe una neutralización del drenaje ácido por parte de minerales alcalinos como la calcita y la wollastonita. En el mismo estudio se muestra un valor promedio de potencial de neutralización/potencial de acidez (PN/PA) igual 5.8 <sup>[11]</sup>, el cual indica que el drenaje ácido en el centro del país será eficientemente contrarrestado. <sup>[15]</sup> En la tabla 1.6 se muestran los límites para determinar la peligrosidad por el potencial de generación del drenaje ácido de acuerdo a la NOM-159-SEMARNAT-2009 <sup>[11]</sup>.

**Tabla 1.6.** Límites para determinar la peligrosidad por el potencial de generación del drenaje ácido.

<b>Criterio</b>	<b>Calificación</b>	<b>Peligrosidad</b>
<b>PN/PA ≤ 3</b>	Generador de drenaje ácido	Peligroso
<b>PN/PA ≥ 3</b>	No generador de drenaje ácido	No peligroso

A partir de la problemática del drenaje ácido alrededor del mundo (ver figura 1.6), surge la necesidad de reducir la contaminación y así preservar el medio ambiente y los recursos hídricos con tecnologías de fácil acceso y bajo costo.



**Figura 1.6.** Recursos hídricos contaminados por el drenaje ácido de mina. a) río Sonora, México. b) río San Sebastián, El Salvador. c) río Tinto, Andalucía. d) San Quintín, España. e) Colorado, EE. UU. f) río Guadalquivir, España.

De acuerdo con la EPA, el drenaje ácido es uno de los mayores problemas ambientales generados por la actividad minera. <sup>[53]</sup> A continuación, se muestran en la tabla 1.7 las características del impacto ambiental que generan los drenajes ácidos de mina (DAM).

**Tabla 1.7.** Características del impacto ambiental que generan las aguas ácidas <sup>[32]</sup>.

Propiedad del DAM	Especie química	Concentración o rango	Problemática ambiental
EPT's	Hg, Pb, As, Cd, Zn, Co, Cu, Sb, Ni	0.01 a 1,000 mg/L	Toxicidad y muerte de animales y plantas, bioacumulación, reducción en la calidad del agua potable.
Precipitación de hierro	Fe(OH) <sub>3</sub>	100 a 1000 mg/L	Incrustación de hierro en estructuras hechas por el hombre, tapa las branquias de los peces, impide el paso de la luz para los organismos fotosintéticos, da turbidez al agua, da un olor, sabor y color desagradables.

Propiedad del DAM	Especie química	Concentración o rango	Problemática ambiental
Acidez	H <sup>+</sup>	pH < 4.5	Pérdida de bicarbonato para los organismos fotosintéticos, movilización de metales pesados y EPT's, reduce la calidad del agua, corroe estructuras hechas por el hombre, muerte de animales y plantas.
SDT	Ca, K, Na, Mg, Al, Fe, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Mn, Si	Mayor a 100 mg/L	Incrustación en estructuras hechas por el hombre en forma de sales, reduce la calidad del agua potable.

Debido a la naturaleza de los drenajes ácidos de mina, es necesario contar con técnicas de evaluación y de análisis de bajo costo y fácil acceso como la espectroscopia, que permitan monitorear su impacto al medio ambiente, el adecuado control y manejo de DAM.

## 1.2 Espectroscopia

### 1.2.1 Definición

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Se basa en la detección de la absorción o emisión de la radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda y se encuentra relacionada con las transiciones energéticas que los átomos y moléculas puedan presentar. <sup>[50]</sup>



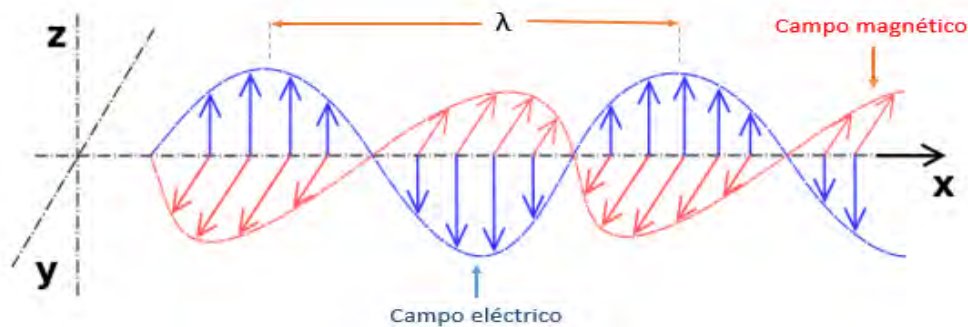
---

---

## 1.2.2 Radiación electromagnética

La radiación electromagnética es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes, que se propagan a través del espacio, transportando energía de un lugar a otro. Es considerada como una onda que viaja a la velocidad de la luz y está constituida por fotones, partículas discretas (cuantos) de energía, son emitidas por una fuente de radiación y caracterizadas por una onda electromagnética.

Los diferentes tipos de radiación electromagnética se encuentran definidos por dos parámetros: la longitud de onda, que se define como la distancia que existe entre dos picos o máximos, y la frecuencia que se define como el número de ciclos por unidad de tiempo ( $s^{-1}$  o Hz) (ver figura 1.7).



**Figura 1.7.** Campos eléctrico y magnético de la radiación electromagnética. <sup>[21]</sup>

Por otro lado, al conjunto de radiaciones se le conoce como espectro electromagnético y se agrupa por regiones de acuerdo a sus propiedades, como lo son: la longitud de onda, la frecuencia y los efectos que producen en la materia (Figura 1.8).



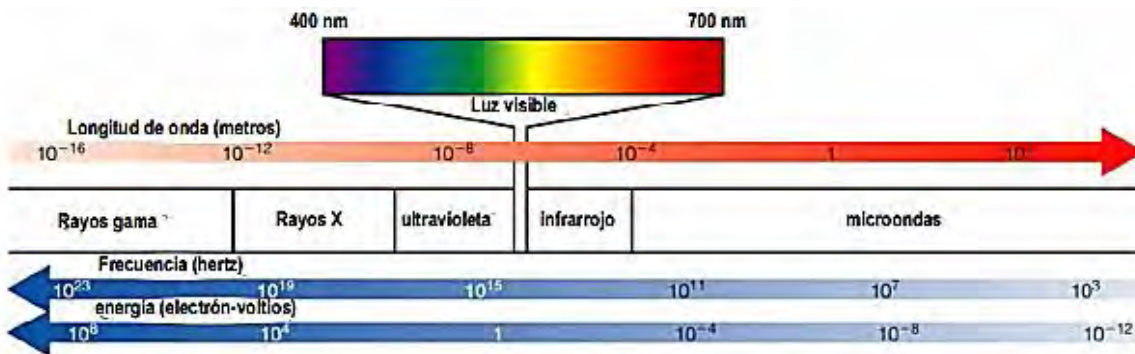


Figura 1.8. Espectro electromagnético. <sup>[51]</sup>

### 1.2.3 Espectrofotometría UV- Vis

La espectrofotometría de ultravioleta-visible es una técnica de medición de la concentración (análisis cuantitativo) de elementos y compuestos químicos (especies), <sup>[19]</sup> cuyo principio es irradiar a la materia con radiación electromagnética, cuya longitud de onda se encuentra comprendida entre 180 y 780 nm, su efecto produce transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos o moleculares de la sustancia. Los fotones de energía que se emiten en la región UV-Vis son capaces de promover a los electrones de una molécula de su estado fundamental a un estado excitado. Este proceso de excitación se lleva a cabo en tres etapas: 1) la interacción de la molécula con el fotón, 2) la fotoexcitación y 3) la producción del estado excitado o transición electrónica. La absorción depende de las características y de la estructura de la molécula. <sup>[34]</sup> La parte de una molécula responsable de absorber la radiación UV- Vis se llama cromóforo.

Los espectros moleculares asociados a la radiación UV-Vis se deben principalmente a cuatro tipos de transiciones electrónicas entre los niveles de energía.

1. Transición  $\sigma - \sigma^*$ . Este tipo de transición se da sobre todo en hidrocarburos que únicamente poseen enlace  $\sigma$  (C-H o C-C). La energía requerida para este tipo de transición es relativamente grande y pertenece a la región espectral denominada ultravioleta de vacío (UVV), ocurre a una  $\lambda < 150$  nm

- 
- 
2. Transición  $n - \sigma^*$ . Corresponde a compuestos que poseen átomos con pares de electrones de no enlace (O, N, Cl). La energía requerida sigue siendo alta, pertenece la región espectral del UV lejano, ocurre a una  $\lambda$  entre 150 y 200 nm.
  3. Transición  $n-\pi^*$  y transición  $\pi-\pi^*$ . Es necesario que las especies participantes aporten un sistema electrones  $\pi$  (grupos cromóforos). La energía de excitación de la transición  $\pi-\pi^*$  son medianamente altas en comparación con las transiciones  $n-\pi^*$  y pertenecen a la región espectral del UV- Vis, ocurren a una  $\lambda$  entre 200 y 700 nm.

#### 1.2.4 Ley de Lamber-Beer

La absorción de la radiación UV-Vis por la materia tiene aplicaciones cualitativas debido a que cada cromóforo presenta una absorción máxima a una longitud de onda determinada y cuantitativas, que dependen del número de moléculas que sufran una transición electrónica a su longitud de máxima absorción. <sup>[60]</sup> Esto fundamenta la ley de Lamber-Beer que indica que la cantidad de radiación absorbida por un medio es proporcional al número de átomos, moléculas o iones presentes en la celda. <sup>[51]</sup>

Cuando haz de radiación UV-Vis incide sobre una muestra que contiene una especie absorbente, la intensidad ( $I$ ) que atraviesa la muestra es menor que la intensidad de haz incidente ( $I_0$ ). La cantidad de radiación que ha traspasado la muestra se denomina transmitancia ( $T$ ).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (Ec. 1)$$

La transmitancia se relaciona con la absorbancia ( $A$ ) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad (Ec. 2)$$

De acuerdo con la ley de Lamber-Beer, la  $A$  es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente a una determinada longitud de onda.

---

---

---

---

$$A = Cb\varepsilon \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde  $\varepsilon$  es el coeficiente de absortividad molar, que es característico de cada grupo cromóforo presente en las moléculas y  $b$  es la longitud de la celda. [21]

Todas las sustancias que absorben radiación visible aparecen coloreadas cuando transmiten o reflejan dicha radiación. La luz blanca contiene todos los colores del espectro visible. Las sustancias absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca y de esta manera nuestros ojos detectan las longitudes de onda que no absorben.

### **1.2.5 Limitaciones de la ley de Lambert-Beer**

La ley de Lambert- Beer describe de forma correcta el comportamiento de absorción de un medio que contiene concentraciones de analito relativamente bajas, ya que es una ley limite. A concentraciones altas (generalmente  $> 0.01 \text{ M}$ ), la distancia media entre los cromóforos disminuye a tal punto que se generan interacciones electrostáticas entre las moléculas circundantes. Esta interacción puede alterar la capacidad de los cromóforos para absorber la radiación de una determinada longitud de onda. Ya que la interacción entre las moléculas depende de la concentración, la aparición de este fenómeno da lugar a desviaciones de la linealidad entre la absorbancia y la concentración. Este fenómeno también puede darse en soluciones con concentraciones bajas de especies absorbente, pero con concentraciones elevadas de electrolitos. Debido a que el índice de absortividad molar es dependiente del índice de refracción pueden surgir desviaciones en la ley de Lambert – Beer cuando se ve afectado por la concentración. [50]

### **1.2.6 Instrumentación UV/Vis**

El espectrofotómetro es el instrumento utilizado en la espectrofotometría UV-Vis y nos permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto con una que contiene una cantidad

---

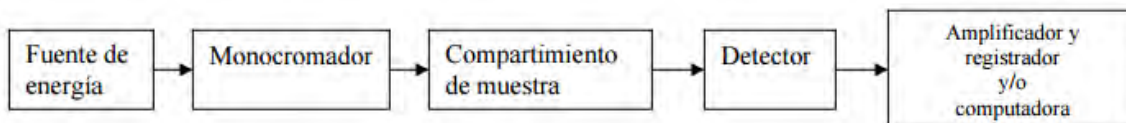
---

---

---

conocida de la misma sustancia, es decir, con un estándar <sup>[34]</sup>. Existen varios tipos de espectrofotómetros, sin embargo, constan básicamente de los mismos componentes (ver figura 1.9), los cuales son:

- Fuente de luz. Para medidas de absorción molecular es necesario utilizar una fuente continua, cuya potencia no cambie bruscamente en un intervalo considerable de longitudes de onda. Las más empleadas son lámparas de filamento de wolframio, deuterio o hidrógeno.
- Monocromador. Aísla las radiaciones de longitud de onda deseada que inciden o se reflejan desde el conjunto, se usa para obtener luz monocromática.
- Compartimento de la muestra. Es un compartimento ajustado donde la radiación electromagnética interacciona con la materia.
- Celda. Los materiales más comunes son vidrio, cuarzo, sílice o varios plásticos. La celda estándar del espectrofotómetro presenta 1 cm de longitud interna y un volumen interno de 2.5 mL.
- Detector o fotomultiplicador. Es un tubo electrónico sensible a la luz que amplía la señal luminosa proveniente de la celda.



**Figura 1.9.** Componentes principales del espectrofotómetro. <sup>[46]</sup>

Las aplicaciones de la espectroscopia no solo son numerosas, sino que abarcan todos los campos en los que se demanda información química cuantitativa. Por ejemplo, el campo ambiental, nos permite conocer la concentración de EPT's asociados con la generación del DAM, donde podemos destacar al Fe.

---

---

### 1.3 Hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Se encuentra presente en suelos, agua, plantas, animales y en rocas. Es un metal de transición, pertenece a la familia VIII B de la tabla periódica, es maleable, de color gris plateado, presenta propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente y presión atmosférica (ver tabla 1.9). Se encuentra en la naturaleza formando parte de numerosos minerales, raramente se encuentra libre. Se utiliza ampliamente para la producción de acero, en aleaciones para fabricar herramientas, maquinaria, vehículos de transporte, como un elemento estructural de puentes, edificios, y una multitud de otras aplicaciones.

**Tabla 1.8.** Algunas propiedades químicas y físicas del hierro.

Parámetro	Valor
Símbolo	Fe
Número atómico	26
Masa atómica (g/mol)	55.847
Densidad (g/mL)	7.86
Número de oxidación	2,3
Punto de ebullición (°C)	3000
Punto de fusión (°C)	1536
Electronegatividad	1.8

El hierro es un elemento esencial para la dieta, aunque solo se encuentra en pequeñas cantidades en el organismo, debido a que forma parte de proteínas como la hemoglobina, la transferrina y la ferritina, sirve en el funcionamiento de la

---

---

---

---

mitocondria, evita la anemia y está presente en el citocromo P450, en pocas palabras es necesario para el buen funcionamiento celular. Sin embargo, si se inhalan de manera crónica y en concentraciones altas los óxidos de hierro, pueden generar siderosis e incrementar el riesgo de cáncer pulmonar.

### **1.3.1 Técnicas analíticas para la cuantificación de hierro**

En la actualidad están disponibles una gran variedad de técnicas para el análisis de minerales y elementos traza presente en alimentos, fármacos, agua, muestras biológicas y muestras geológicas. A continuación, se mencionan algunas de las técnicas analíticas más empleadas para realizar la determinación de contenido de hierro

- Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS),
- Espectroscopia de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP),
- Espectroscopia de Absorción Atómica con Vaporización Electrotérmica (ET-AAS) <sup>[64]</sup>,
- Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES),
- Espectroscopia UV- Visible,
- Espectroscopia de Absorción Atómica de Horno de Grafito (GFAAS)
- Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama (FAAS),
- Gravimetría,
- Espectroscopia de Masa de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

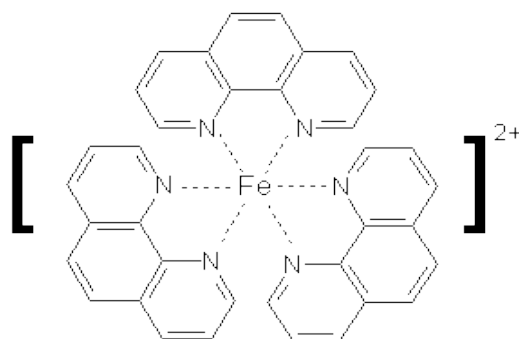
Dentro de las técnicas analíticas mencionados, la espectroscopia UV- Visible tiene como ventaja que es una técnica analítica de fácil acceso, bajo costo, permite realizar la especiación del hierro mediante la formación de complejos coloridos (especie química de interés en este trabajo), la muestra se debe encontrar en estado líquido, la cual no requiere de una gran manipulación para ser analizada

---

---

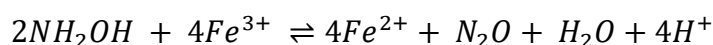
### 1.3.2 Cuantificación de hierro con 1,10-fenantrolina

Es un método específico, en el cual el Fe (II) reacciona con la 1,10-fenantrolina formando el complejo tris (1,10-fenantrolina) de hierro (II), conocido como ferroína, de color rojo, el cual absorbe a una longitud de 511 nm (figura 1.10). La estequiometría de la reacción es 1:3 (reacción 10), el complejo presenta una coloración estable hasta por 6 meses y es independiente del pH, aunque a pH ácido se desarrolla más rápido la formación del complejo. [16, 40, 42]



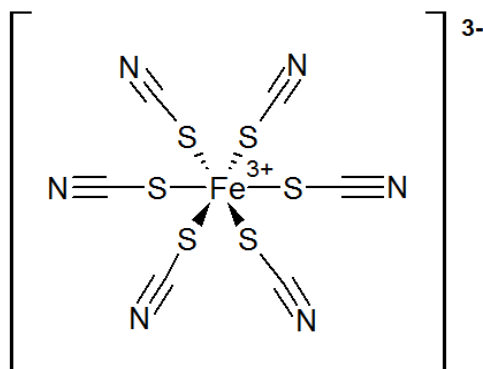
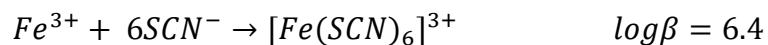
**Figura 1.10.** Estructura de la Tris (1, 10-fenantrolina) de hierro (II) o ferroína.

Para la cuantificación del contenido de  $Fe^{2+}_{\text{Total}}$  se emplea la hidroxilamina, un reactivo que reduce el  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ .



### 1.3.3 Cuantificación de hierro con tiocianato

El Fe (III) reacciona con el tiocianato en medio ácido formando el complejo hexakis (tiocianato) ferrato (III) de color rojo intenso, el cual absorbe a una longitud de onda de aproximadamente 480 nm (ver figura 1.11). La estequiometría de la reacción es 1:6 y es dependiente del pH [8, 16].



**Figura 1.11.** Estructura de complejo hexakis (tiocianato) ferrato (III)

Un paso fundamental para asegurar que los resultados generados por las metodologías mencionadas sean adecuados para los fines previstos, es la validación del método analítico.

#### 1.4 Validación de métodos analíticos

Diferentes organismos nacionales e internacionales relacionados con las Buenas Prácticas de Laboratorio (BPL) recomiendan que los métodos analíticos sean sometidos a estudios de validación, con el único objetivo de demostrar que sus resultados son confiables para el fin que se pretende. [57]

La Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2006/ISO/IEC 17025:2005, define a la validación como el proceso de verificación de que un método es adecuado para propósitos. La validación es la confirmación a través del examen y el aporte de evidencias objetivas de que se cumplen los requisitos para una utilización o aplicación específica prevista. [61]

##### 1.4.1 Importancia de validar un método analítico

Los objetivos primordiales de una validación son establecer un método y confirmar su desempeño por medio de tratamientos estadísticos y aplicaciones cuantitativas. A partir de ello radica la importancia de realizar una adecuada validación, ya que



---

---

establece bajo qué circunstancias debe realizarse un análisis para asegurar que los datos obtenidos cumplen con la calidad deseada brindando una seguridad y respaldo. [23] Otro motivo por el cual es importante realizar la validación de un método analítico es para cumplir con los requisitos establecidos por organismos internacionales o normas, por ejemplo:

- ✓ Normas Oficiales Mexicanas (NOM's),
- ✓ Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM),
- ✓ Normas Mexicanas (NMX's),
- ✓ Métodos Oficiales del AOAC (Association of Official Analytical Chemists),
- ✓ Environmental Protection Agency (EPA),
- ✓ Pesticide Analytical Manual (PAM),
- ✓ Collaborative International Pesticides Analytical Council (CIPAC),
- ✓ United States Pharmacopeia (USP),
- ✓ British Pharmacopeia (BP),
- ✓ American Society for Testing Materials (ASTM),
- ✓ ISO 17025 (Acreditación de Laboratorios de Ensayo y de Calibración),
- ✓ ISO 15189 (Acreditación de Laboratorios Clínicos),
- ✓ Food and Agriculture Organization (FAO),
- ✓ World Health Organization (WHO),
- ✓ ICH (Conferencia Internacional Tripartita sobre Armonización)
- ✓ Codex Alimentarius
- ✓ Food and Drug Administration (FDA)
- ✓ European Commission (CE)
- ✓ United States Department of Agriculture (USDA), etc. [35]

#### **1.4.2 ¿Cuándo es necesario realizar la validación de un método?**

Un método se valida cuando es necesario demostrar que sus características de rendimiento son adecuadas para su uso con un propósito en particular. [5, 57] Por ejemplo:

- ✓ Métodos no estandarizados,
- 
-

- ✓ Métodos desarrollados o diseñados por un laboratorio,
- ✓ Amplificación o modificación de un método estándar,
- ✓ Métodos estándar utilizados para otro campo de aplicación,
- ✓ Para demostrar la equivalencia entre dos métodos, por ejemplo: un método nuevo con una norma.

La extensión de validación dependerá de la aplicación, la naturaleza de los cambios realizados y las circunstancias en las que se va a utilizar el método. <sup>[57]</sup>

### 1.4.3 Parámetros de la validación

Para determinar los parámetros de desempeños que se evaluarán dentro de una validación es importante tener presentes las siguientes consideraciones:

#### a. Validación o verificación de un método analítico

El laboratorio tiene que definir los parámetros de desempeño del método que necesitan caracterizarse con el fin de validar o verificar un método (ver tabla 1.10). <sup>[19]</sup>

**Tabla 1.9.** Validación o verificación de un método analítico. <sup>[57]</sup>

Situación	Validación o verificación
Desarrollo de un método para un problema en particular	Validación
Incorporación de innovaciones a un método establecido	Validación
Extender o adaptar un método establecido	Validación
Cuando el control de calidad establece que un método cambia con el tiempo	Verificación
Establecer un método en un laboratorio diferente	Verificación
Establecer un método con diferente instrumentación, analista u operador	Verificación

## b. Técnica analítica empleada

De acuerdo con técnica analítica utilizada se evalúan los parámetros descritos en la tabla 1.11

**Tabla 1.10.** Parámetros de desempeño en función de la técnica analítica del método. [62]

Parámetro de desempeño	Técnica analítica					
	Espectrofotométrica	Cromatográfica	Potenciométrica	Volumétrica	Gravimétrica	Física
Intervalo lineal y de trabajo	Si	Si	Si	Si	Si	No
Límite de detección	Si <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	No	No	No	Si <sup>b</sup>
Límite de cuantificación	Si <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	No
Recuperación	Si	Si	No	Si	Si	No
Sesgo	Si	Si	Si	Si	Si	No
Repetibilidad	Si	Si	Si	Si	Si	Si <sup>c</sup>
Reproducibilidad	Si	Si	Si	Si	Si	Si <sup>c</sup>
Incertidumbre	Si	Si	Si	Si	Si	Si <sup>c</sup>
Sensibilidad	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d, e</sup>	Si	Si <sup>d</sup>	No
Selectividad	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d, e</sup>	Si	Si	Si <sup>b</sup>
Robustez	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>

a: Sólo para análisis a nivel de trazas (ppm, ppb, ppt), b: Sólo métodos cualitativos, c: Sólo métodos cuantitativos, d: Sólo aplica para métodos no normalizados, e: Sólo para el análisis de aniones y cationes por ion selectivo.

A continuación, se describen los parámetros requeridos para una validación:

### ❖ Intervalo lineal

Es el intervalo de concentraciones del analito dentro del cual los resultados obtenidos por el método son proporcionales a la concentración del analito. [43]

---

---

### ❖ Intervalo de trabajo

Es el intervalo en el cual el método proporciona resultados con una incertidumbre aceptable. El extremo inferior del intervalo de trabajo está determinado por el límite de cuantificación y el extremo superior del intervalo de trabajo está definido por las concentraciones a las cuales se observan anomalías significativas en la sensibilidad analítica [5].

### ❖ Selectividad

Es el grado en el que el método puede ser utilizado para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes con comportamiento similar [51, 54].

### ❖ Límite de detección (LOD)

Es la cantidad o concentración más pequeña de un analito que puede ser observada pero no necesariamente cuantificada con exactitud. Se define como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la del blanco ( $x_B$ ) mas tres veces la desviación estándar del blanco ( $s_B$ ) [5, 49].

$$LOD = x_B + 3s_B \text{ (Ec. 4)}$$

### ❖ Límite de cuantificación (LOQ)

Estrictamente es la concentración más baja del analito que puede ser cuantificada con exactitud y precisión. Se define como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la del blanco ( $x_B$ ) mas diez veces la desviación estándar del blanco ( $s_B$ ) [5, 19].

$$LOD = x_B + 10s_B \text{ (Ec. 5)}$$

---

---

### ❖ Exactitud

De acuerdo con la ISO 3534-1, la exactitud expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero [24]. La exactitud de un resultado puede verse afectada por el error aleatorio o el error sistemático. Se reporta como el % error.

$$\%error = \frac{Concentración_{calculada} - Concentración_{real}}{Concentración_{real}} \times 100 \quad (Ec. 6)$$

### ❖ Precisión

De acuerdo con la ISO 3534-1, la precisión es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas [19, 24]. Las medidas de precisión más comunes son la repetibilidad y reproducibilidad. Se reporta en términos del porcentaje del coeficiente de variación (% CV)

$$\%CV = desviacion\ estandar\ relativa\ (RSD) = \frac{S}{\bar{x}} * 100 \quad (Ec. 7)$$

### ❖ Sesgo

Es la diferencia entre el valor esperado de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado.

$$Sesgo\ (\%) = \frac{valor\ obtenido - valor\ de\ referencia}{valor\ de\ referencia} \times 100 \quad (Ec. 8)$$

### ❖ Especificidad

Es la capacidad de determinar el analito inequívocamente en presencia de componentes los cuales se espera que estén presentes. Comúnmente, esto puede incluir impurezas, degradantes, componentes de la matriz, etc. [24].

---

---

### ❖ **Recuperación**

Es la fracción de analito adicionada a una muestra de prueba (muestra fortificada o adicionada) previa al análisis que es determinada efectivamente por el método; el porcentaje de recuperación (%R) entre las muestras fortificadas y sin fortificar se calcula como sigue:

$$\%R = \frac{CF - CU}{CA} * 100 \quad (Ec. 9)$$

Donde CF es la concentración de analito medida en la muestra fortificada; CU es la concentración de analito medida en la muestra sin fortificar; CA es la concentración del analito adicionado (valor medido, no determinado por el método) en la muestra fortificada [5, 25].

### ❖ **Repetibilidad**

Es la proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones sucesivas del mismo mensurando, con las mediciones realizadas con la aplicación de la totalidad de las siguientes condiciones:

- mismo procedimiento de medición,
- mismo observador,
- mismo instrumento de medición utilizado en las mismas condiciones,
- mismo lugar,
- con la repetición dentro de un período corto de tiempo

### ❖ **Reproducibilidad**

Es la proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones del mismo mensurando, con las mediciones realizadas haciendo variar las condiciones de medición.

---

---

### ❖ **Sensibilidad**

Es la variación de la respuesta del instrumento que corresponde a una variación de la magnitud medida (concentración del analito). Es la pendiente del intervalo de trabajo y cuanto mayor sea ésta, mayor será la sensibilidad del método [5, 58].

### ❖ **Robustez**

Es la medida de su capacidad de un método analítico para permanecer inalterado por pequeñas variaciones premeditadas de los parámetros del método. La robustez proporciona una indicación de la fiabilidad del método durante su uso normal [5, 58].

---

---

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

- Desarrollar y validar metodologías para la determinación y especiación de hierro por medio de espectroscopia visible en lixiviados mineros.

### **2.2 Objetivos particulares**

- Realizar un diseño de experimentos para establecer las condiciones óptimas de trabajo, como lo son el pH, la concentración de reactivo complejante y la concentración de agente reductor.
- Validar las metodologías, obteniendo los parámetros típicos de validación: intervalo lineal y de trabajo, precisión, exactitud, límites de detección y cuantificación.
- Comparar los resultados obtenidos con los generados con otra técnica de análisis validada.



---

---

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Instrumentación

##### 3.1.1 Equipos y materiales

- Espectrofotómetro UV - Visible Evolution 201 de la marca Thermo Scientific.
- Purificador y desionizador de agua Milli-Q Modelo 185 de Millipore.
- Balanza analítica marca OHAUS, modelo Explorer.
- pHmetro de bolsillo de la marca Hanna Instruments, modelo HI98103.
- Micropipeta Rainin Classic modelo 10824677G de 20-200  $\mu\text{L}$ .
- Micropipeta Rainin Classic modelo E0905676G de 100-1000  $\mu\text{L}$ .
- Micropipeta Rainin Classic modelo H0968503G de 500-5000  $\mu\text{L}$ .
- Macropipeta Socorex Swiss modelo TCWW810318 de 1-10 mL.
- Celda de vidrio.

##### 3.1.2 Reactivos y disolventes

- Sulfato de hierro (II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), reactivo grado analítico, Sigma Aldrich.
- Nitrato de hierro (III) nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) con una pureza  $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich.
- Ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ), reactivo grado analítico, J. T. Baker.
- Acetato de sodio trihidratado ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), reactivo grado analítico, J. T. Baker.
- 1, 10-fenantrolina ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ) con una pureza  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich.
- Clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ), reactivo grado analítico, J. T. Baker.
- Tiocianato de potasio (KSCN), reactivo grado analítico, J. T. Baker.
- Ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) con una pureza  $\geq 99.7\%$ , Sigma Aldrich.
- Agua ultrapura de resistividad igual a  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

---

---

## **3.2 Desarrollo de las metodologías**

### **3.2.1 Determinación del contenido de Fe<sup>2+</sup> con 1,10-fenantrolina como reactivo complejante.**

#### **3.2.1.1 Selección de longitud de onda**

Para seleccionar la longitud de onda adecuada se preparó una disolución que contenía 10 mg/L de Fe<sup>2+</sup> a partir de la dilución de un estándar de 1000 mg/L. Dicha disolución contenía la cantidad suficiente de 1,10-fenantrolina (oFen) para la completa complejación del Fe<sup>2+</sup> disuelto. Se realizó un barrido de longitud de onda en la región del visible en el intervalo de 400 a 700 nm. Se registraron los valores de absorbancia cada un nm.

#### **3.2.1.2 Selección de condiciones óptimas para la determinación de Fe<sup>2+</sup>.**

Para la determinación de este catión se realizó la evaluación de dos parámetros como lo fueron: la concentración de reactivo complejante (oFen) y el pH del medio.

##### **3.2.1.2.1 Efecto de la concentración del complejante (oFen)**

Para seleccionar la concentración adecuada de reactivo complejante, se realizaron tres curvas de calibración a partir de una solución estándar de Fe<sup>2+</sup> de 1000 mg/L, las concentraciones fueron: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 y 10.0 mg/L.

A cada punto de la primera curva de calibración se le adicionaron: a) un volumen conocido (variable) de la disolución estándar de Fe<sup>2+</sup> y b) 0.8 mL de una disolución de oFen  $5.5 \times 10^{-3}$  M, obteniéndose una concentración final de este reactivo de  $4.40 \times 10^{-4}$  M, finalmente cada disolución se llevó a un volumen final de 10 mL con agua desionizada.

En la segunda curva de calibración se adicionaron 1.45 mL del reactivo complejante ( $5.5 \times 10^{-3}$  M) a cada uno de los estándares, para generar una concentración final de  $7.99 \times 10^{-4}$  M de oFen.

---

---

Finalmente, en la tercera curva de calibración se adicionaron 4.5 mL del reactivo complejante ( $5.5 \times 10^{-3}$  M) a cada uno de los estándares, para generar una concentración final de  $2.47 \times 10^{-3}$  M de oFen.

A cada uno de los estándares preparados se le determinó el valor de la absorbancia a 511 nm, a un valor de pH provisto por el medio (9.0).

### **3.2.1.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo**

Para evaluar el efecto del pH se seleccionó la concentración del reactivo complejante que presentó la mejor linealidad y el valor de mayor pendiente. Se preparó una curva de calibración mediante la dilución del estándar de 1000 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , los valores de las concentraciones fueron: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 y 10.0 mg/L. A cada estándar de la curva de calibración se le adicionó el volumen respectivo del reactivo complejante y se fijó el pH del medio mediante la adición de 1.5 mL de una disolución amortiguadora de pH constituida de acetatos, preparada a partir de ácido acético glacial y acetato de sodio, en cantidades necesarias para obtener un valor de pH igual a 4.0 El valor del pH resultante en cada una de las disoluciones de los estándares fue igual a 4.2. Se determinó el valor de absorbancia de los mismos y se construyó la correspondiente curva de calibración.

## **3.2.2 Determinación del contenido de $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$ con 1,10-fenantrolina como reactivo complejante e hidroxilamina como agente reductor**

### **3.2.2.1 Selección de longitud de onda**

Para realizar la selección de longitud de onda se preparó una disolución de 10 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$  mediante la dilución de un estándar de 1000 mg/L. Dicho estándar contenía la cantidad necesaria de hidroxilamina y 1, 10-fenantrolina, para la reducción completa del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  con la subsecuente complejación del hierro. Se realizó un barrido de longitud de onda en la región del visible comprendida entre 400 y 700 nm. Se registraron los valores de absorbancia cada un nm.

---

---

### **3.2.2.2 Selección de condiciones óptimas para la determinación de $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$**

La determinación de este catión se realizó con la evaluación de dos parámetros, los cuales fueron: la concentración del agente reductor hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) y el efecto del pH. La concentración de reactivo complejante se mantuvo constante, empleándose la concentración seleccionada en la determinación de  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### **3.2.2.2.1 Efecto de la concentración de agente reductor ( $\text{NH}_2\text{OH}$ )**

Para evaluar la concentración del agente reductor se prepararon dos curvas de calibración a partir de un estándar de 1000 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$ , las concentraciones fueron: 0.05, 1.0, 5.0, 10.0 y 17.5 mg/L. A la primera curva de calibración se le adicionaron 1.0 mL de  $\text{NH}_2\text{OH}$  al 10 %, 4.5 mL de oFen  $5.5 \times 10^{-3}$  M. A la segunda curva de calibración se le adicionaron 2.0 mL de  $\text{NH}_2\text{OH}$  al 10 % y 4.5 mL de oFen  $5.5 \times 10^{-3}$  M. Se determinó el valor de absorbancia de las dos curvas de calibración al valor del pH presentado por el medio (8.4).

#### **3.2.2.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo**

Para poder evaluar el efecto del pH se realizó la regresión lineal de las curvas anteriores y se eligió la concentración de agente reductor que presentó el mayor valor de pendiente y la mejor linealidad. Se preparó una curva de calibración a partir del estándar de 1000 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , con valores concentraciones de: 0.05, 1.0, 5.0, 10.0 y 17.5 mg/L, se adicionó el volumen seleccionado del agente reductor y el pH del medio fue amortiguado a un valor de 4.2 por medio de la adición de 1.5 mL de la disolución buffer de acetatos descrita con anterioridad. Finalmente se determinó el valor de absorbancia de cada uno de los estándares que conformaban la curva de calibración.

---

---

### **3.2.3 Determinación del contenido de $\text{Fe}^{3+}$ con tiocianato como reactivo complejante**

#### **3.2.3.1 Selección de longitud de onda**

Para la selección de longitud de onda se preparó una disolución de 10 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$  mediante la dilución de un estándar de 1000 mg/L, dicho estándar contenía la cantidad suficiente de tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) para complejar en su totalidad al hierro. Se realizó un barrido de longitud de onda en la región del visible en el intervalo comprendido entre 400 y 700 nm. Se registraron los valores de absorbancia cada un nm.

#### **3.2.3.2 Selección de condiciones óptimas para la determinación de $\text{Fe}^{3+}$**

Para llevar a cabo la determinación de este catión se evaluaron los siguientes parámetros: la concentración de reactivo complejante y el efecto de pH.

##### **3.2.3.2.1 Efecto de la concentración de reactivo complejante ( $\text{SCN}^-$ )**

Para evaluar la concentración de reactivo complejante se prepararon tres curvas de calibración a partir de un estándar de 1000 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$ , los valores de concentraciones fueron: 0.5, 1.0, 3.0, 6.0 y 10.0 mg/L. A la primera curva de calibración se le adicionaron 0.5 mL de  $\text{SCN}^-$  de concentración igual a 1 M, para generar una concentración final de este reactivo de 0.05 M en cada uno de los estándares. A la segunda curva de calibración se le adicionaron 2.0 mL de  $\text{SCN}^-$ , para que la concentración resultante en cada estándar fuera igual a 0.2 M. Finalmente, a la tercera curva de calibración se adicionaron 4.5 mL de  $\text{SCN}^-$ , para que la concentración final fuera de 0.45 M.

A cada uno de los estándares preparados se les determinó el valor de absorbancia al pH fijado por el sistema (4.0). Se seleccionó como concentración de complejante aquella que presentó el mejor valor de pendiente y de linealidad.

---

---

### **3.2.3.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo**

Para evaluar el efecto del pH se realizaron tres curvas de calibración a partir del estándar de 1000 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , las concentraciones fueron: 0.5, 1.0, 3.0, 6.0 y 10.0 mg/L, adicionando a cada estándar el volumen de reactivo complejante seleccionado en el punto anterior y 2.0 mL de una disolución de  $\text{HNO}_3$  2 M, dando como resultado un valor de pH igual a 0.8 en cada estándar. Finalmente se determinó el valor de la absorbancia de cada estándar y se construyó la correspondiente curva de calibración.

### **3.3 Validación de las metodologías**

Una vez seleccionadas las condiciones óptimas de trabajo para la determinación y especiación del Fe, se determinaron los parámetros típicos de una validación analítica: intervalo de linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y cuantificación y recuperación de acuerdo con lo siguiente:

#### **3.3.1 Intervalo lineal**

Para determinar el intervalo lineal se prepararon una serie de estándares de concentraciones comprendidas, para los complejos de  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$ , en el intervalo de 0.05 a 20.0 mg/L y para el complejo de  $\text{Fe}^{3+}$  entre 0.1 y 22.5 mg/L. Cada nivel de concentración se preparó por triplicado. Se construyeron las respectivas curvas de calibración, se graficó el valor de la absorbancia medida en función del respectivo valor de concentración.

#### **3.3.2 Precisión**

La precisión se determinó con la medición de la absorbancia para tres niveles de concentración de cada especie de hierro, cada estándar fue preparado por quintuplicado y de manera independiente (de acuerdo con FDA, CDER, 2001). Las concentraciones fueron las siguientes: para los complejos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$  fueron de 0.5, 7.0 y 17.5 mg/L, mientras que para el complejo de  $\text{Fe}^{3+}$  fueron de 0.4, 7.0 y 13.0 mg/L. La evaluación de este parámetro de calidad se realizó mediante el

---

---

cálculo del porcentaje del coeficiente de variación (%CV) de los valores de absorbancia determinados para cada analito en los tres niveles de concentración.

$$\% CV = \frac{S}{\bar{x}} * 100 \quad (Ec. 7)$$

### 3.3.3 Exactitud

El parámetro de exactitud se determinó midiendo la absorbancia de tres niveles de concentración de cada especie de hierro, cada estándar fue preparado por quintuplicado y de manera independiente (de acuerdo con FDA, CDER, 2001). Las concentraciones para los complejos de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>2+</sup><sub>total</sub> fueron de 1.0, 5.0 y 15.0 mg/L, mientras que para el complejo de Fe<sup>3+</sup> fueron 0.6, 9.0 y 16.0 mg/L. Con los valores de absorbancia obtenidos para cada nivel de concentración y los parámetros de regresión de las respectivas curvas de calibración, se determinó la concentración de cada estándar y se comparó con un valor conocido. Se calculó el porcentaje de error aplicando la siguiente fórmula:

$$\% error = \frac{Concentración_{determinada} - Concentración_{real}}{Concentración_{real}} * 100 \quad (Ec. 6)$$

Una vez calculado el porcentaje de error, se determinó la exactitud de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% Exactitud = 100 - \% error \quad (Ec. 10)$$

### 3.3.4 Límite de detección (LOD)

El límite de detección se determinó con la medición de la absorbancia de un estándar de hierro de concentración muy baja que proporcionara una señal diferenciable del ruido. Dicha disolución fue preparada por septuplicado y de manera independiente. Las concentraciones utilizadas para este fin fueron las siguientes: 0.015 mg/L para el complejo de Fe<sup>2+</sup>, 0.01 mg/L para para el complejo de Fe<sup>2+</sup><sub>total</sub> y 0.05 mg/L para el complejo de Fe<sup>3+</sup>. Con los valores de absorbancia

---

---

---

---

obtenidos para cada estándar se calcularon la media ( $\bar{x}$ ) y la desviación estándar ( $s$ ). El Límite de detección se reporta de acuerdo con lo establecido por Miller y Miller (2002).

$$LOD = \bar{x}_B + 3s_B \quad (Ec. 4)$$

Posteriormente con la ecuación de la recta de la curva de calibración se obtuvo el límite de detección en unidades de concentración.

### **3.3.5 Límite de cuantificación (LOQ).**

Para el límite de cuantificación se aplicó el mismo procedimiento experimental y el mismo tratamiento de datos que el mencionado para el límite de detección. El Límite de cuantificación se reporta de acuerdo con lo establecido por Miller y Miller (2002).

$$LOQ = \bar{x}_B + 10s_B \quad (Ec. 5)$$

Posteriormente con la ecuación de la recta de la curva de calibración se obtuvo el límite de cuantificación en unidades de concentración.

## **3.4 Aplicación de las metodologías en muestras de lixiviados mineros**

### **3.4.1 Descripción y conservación de las muestras de trabajo**

Las muestras reales para evaluar el alcance de las metodologías desarrolladas fueron obtenidas de experimentos de remediación, los cuales consistían en pasar por columnas empacadas con eutita, filita y piedra caliza (minerales alcalinos), el drenaje ácido de mina producto de la oxidación de jales mineros provenientes de la zona norte del país. El lixiviado obtenido, que atravesó la columna empacada, fue colectado en fracciones discretas durante varios días. Se seleccionaron 57 muestras (fracciones) para su evaluación, las cuales fueron conservadas en medio ácido y refrigeración a 4 °C hasta su análisis.



---

---

### **3.4.2 Determinación del contenido de Fe<sup>2+</sup> en muestras reales**

La metodología desarrollada para la determinación de Fe<sup>2+</sup> se utilizó para el análisis de las 57 fracciones de los lixiviados mineros. De cada muestra de lixiviado se tomaron 0.5 mL, se adicionaron a tubos previamente preparados con 4.5 mL de oFen y se llevaron a un volumen de 10.0 mL con agua desionizada, de acuerdo con las condiciones óptimas que se obtuvieron durante el desarrollo de la metodología, se les determinó el valor de absorbancia. Con los valores de absorbancia determinados y los parámetros de regresión calculados de su respectiva curva de calibración, se determinó la concentración de Fe<sup>2+</sup> presente en cada una de las muestras de origen geológico. Cada determinación se realizó una sola vez debido a la poca cantidad de muestra con que se contaba.

### **3.4.3 Determinación del contenido total de Fe en muestras reales**

Se utilizaron las mismas muestras descritas en el apartado 3.4.1. Se determinó el contenido de hierro total como Fe<sup>2+</sup> en un medio reductor de hidroxilamina. Para el desarrollo de color, se tomaron 0.5 mL de lixiviado, se adicionaron a tubos previamente preparados con 4.5 mL de oFen, 1.5 mL de buffer de acetatos, 1.0 mL de NH<sub>2</sub>OH, se llevaron a un volumen de 10.0 mL con agua desionizada. Se determinaron las concentraciones correspondientes de Fe<sub>total</sub> como Fe<sup>2+</sup>, a partir de los valores de absorbancia y de los parámetros de regresión lineal calculados de su respectiva curva de calibración. La determinación del contenido de hierro total en cada una de las muestras se realizó una sola vez.

Una vez obtenidos los resultados de los contenidos de hierro total y hierro (II) para cada una de las muestras de trabajo, se determinó mediante la diferencia entre las concentraciones de Fe total y Fe<sup>2+</sup> la concentración del Fe<sup>3+</sup> presente en cada una de las fracciones analizadas.

### **3.4.4 Determinación del contenido de Fe<sup>3+</sup> en muestras reales**

Se realizó la determinación de Fe<sup>3+</sup> en las 57 fracciones de los lixiviados mineros descritos en la sección 3.4.1. Se tomaron 0.5 mL de muestra de lixiviado y se

---

---

adicionaron a tubos previamente preparados con 4.5 mL de  $\text{SCN}^-$ , 2.0 mL de  $\text{HNO}_3$  y se llevaron a 10 mL con agua desionizada, de acuerdo con las condiciones óptimas del método con tiocianato, posteriormente se determinó el valor de absorbancia. Con los valores de absorbancia y los parámetros de regresión lineal calculados, se determinó la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  correspondiente en cada fracción. La determinación de las muestras se realizó una sola vez.

#### **3.4.5 Comparación de la determinación de $\text{Fe}_{\text{total}}$**

Este parámetro se determinó mediante la comparación de los resultados obtenidos con la metodología propuesta en el presente trabajo, con la que es posible determinar el contenido total de hierro (con hidroxilamina y oFen), con los resultados generados por otra técnica de análisis validada para la cuantificación del contenido total de hierro (espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente, ICP-OES) de las 57 fracciones de lixiviados de mina. Los valores de la concentración de Fe obtenidos mediante ICP-OES, fueron considerados como valores verdaderos.

---

---

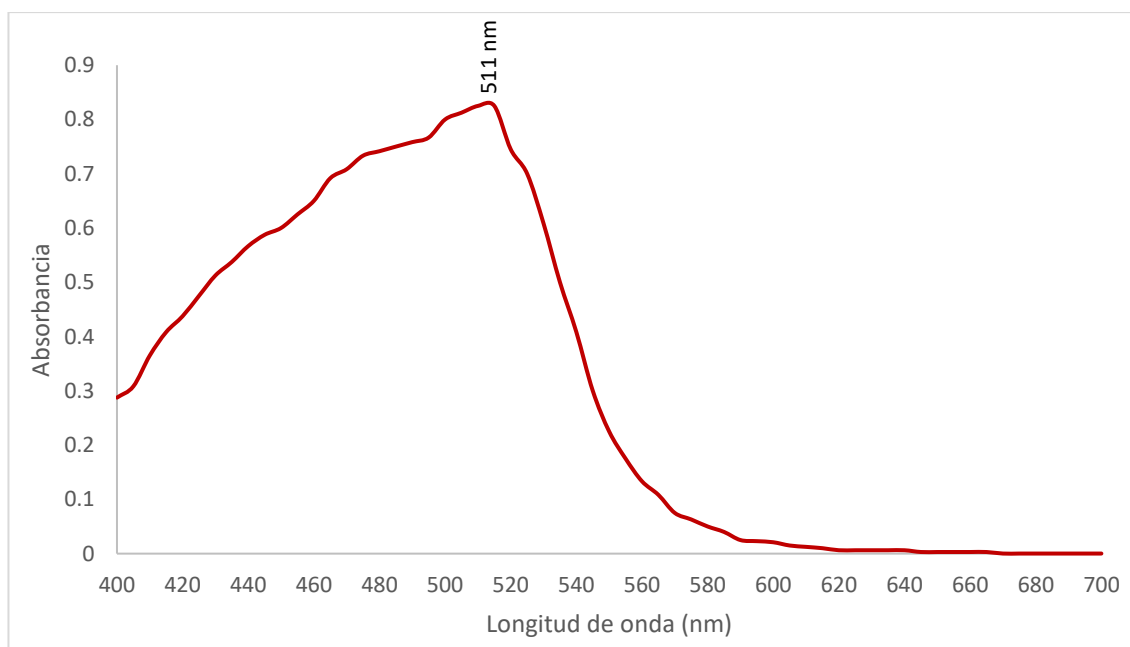
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Desarrollo de las metodologías

#### 4.1.1 Determinación del contenido de $\text{Fe}^{2+}$ con 1,10-fenantrolina como reactivo complejante

##### 4.1.1.1 Selección de longitud de onda

Con la finalidad de obtener el máximo de absorbancia del complejo formado entre el  $\text{Fe}^{2+}$  y la oFen, se realizó un barrido de longitud de onda, con un estándar que contenía 10 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , en el intervalo comprendido entre 400 y 700 nm. En la figura 4.1 se muestra el espectro de absorción que presenta el complejo  $[\text{Fe}(\text{oFen})_3]^{2+}$ .



**Figura 4.1.** Espectro de absorción del complejo  $[\text{Fe}(\text{oFen})_3]^{2+}$ .

En la figura 4.1 se observa la señal de máxima absorbancia del complejo  $[\text{Fe}(\text{oFen})_3]^{2+}$  en 511 nm, por lo que los posteriores experimentos se realizarán a esta longitud de onda.

#### 4.1.1.2 Selección de condiciones óptimas para la determinación de Fe<sup>2+</sup>

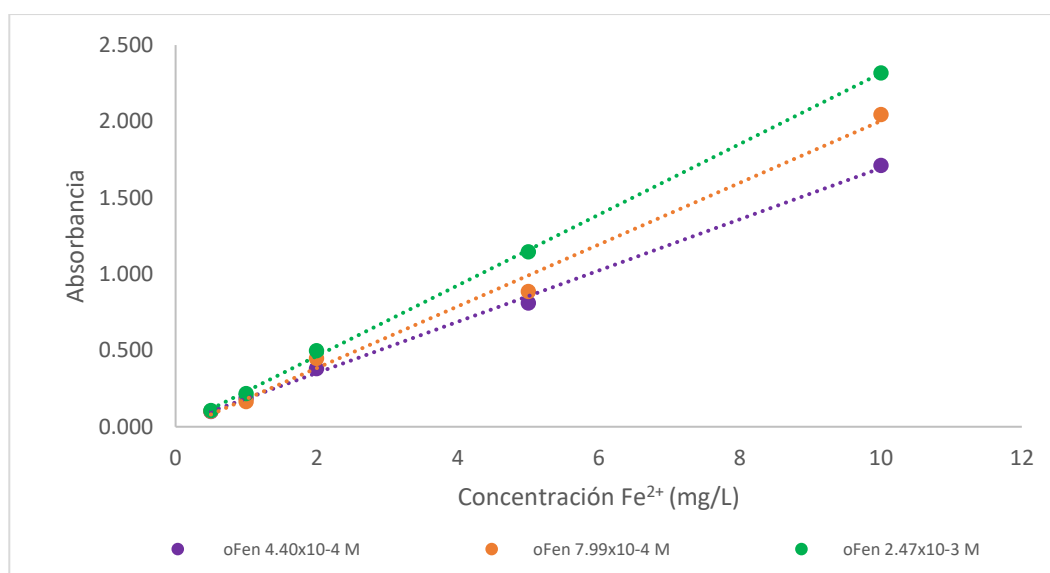
##### 4.1.1.2.1 Efecto de la concentración de reactivo complejante (oFen)

A continuación, se presentan los parámetros de regresión obtenidos de las tres curvas de calibración preparadas para tres niveles de concentración de oFen. Los resultados obtenidos se trabajaron con un nivel de confianza del 95%. En la tabla 4.1 se muestran los parámetros de la pendiente, ordenada al origen y el coeficiente de correlación para cada nivel de concentración de oFen. Las curvas de calibración presentaron un intervalo de concentraciones entre 0.5 y 10.0 mg/L.

**Tabla 4.1.** Evaluación del efecto de la concentración de oFen a un pH igual a 9 (n=3).

Concentración de oFen (M)	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coefficiente de determinación (R <sup>2</sup> )
$4.40 \times 10^{-4}$	$0.1677 \pm 0.0131$	$0.0165 \pm 0.0667$	0.9982
$7.99 \times 10^{-4}$	$0.2023 \pm 0.0311$	$-0.0211 \pm 0.1590$	0.9930
$2.47 \times 10^{-3}$	$0.2316 \pm 0.0009$	$-0.0005 \pm 0.0493$	0.9994

Los gráficos de calibración para el efecto de la concentración del reactivo complejante se muestran en la figura 4.2.



**Figura 4.2.** Gráficos del efecto de la concentración del reactivo complejante.

---

---

A partir de los resultados obtenidos se puede observar que los gráficos de calibración para los distintos niveles de concentración del reactivo complejante se ajustan al modelo matemático de la línea recta, el cual se describe a partir de la siguiente ecuación  $y = mx + b$ . En la figura 4.1 se observa que para los tres casos la pendiente es diferente de cero, esto nos indica la sensibilidad o capacidad de respuesta del instrumento a los cambios de concentración del analito. Se observa que el gráfico correspondiente a la mayor concentración de oFen se encuentra más próximo al eje de las Y, esto significa que a ligeros cambios en las concentraciones esperadas del analito se presentarían grandes cambios en las respuestas del instrumento. En el caso de la menor concentración de oFen no se observan estos cambios tan significativos. En cuanto al coeficiente de determinación (tabla 4.1) se observa que la mayor concentración de oFen presenta un valor cercano a la unidad, lo cual nos indica que existe una correlación o dependencia entre las variables de concentración y la señal detectada por el equipo.

La concentración de  $2.47 \times 10^{-3}$  M presentó el valor más alto de pendiente y el mejor valor de correlación, por lo que éste se seleccionó como óptimo.

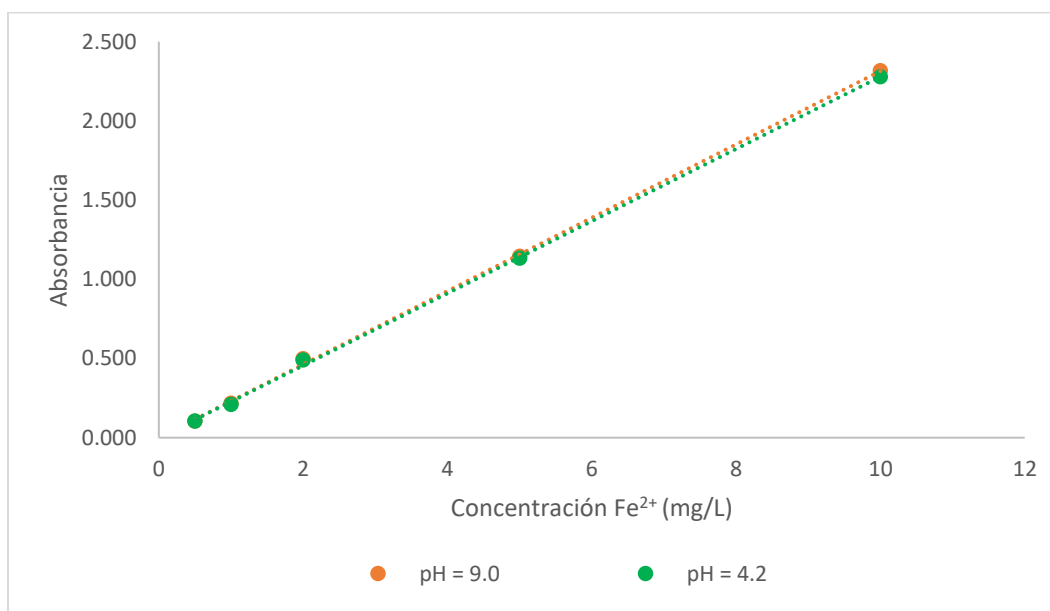
#### **4.1.1.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo**

Con el objetivo de evaluar si el pH del medio afecta la formación del complejo  $[\text{Fe}(\text{oFen})_3]^{2+}$ , se verificó la formación de éste a dos valores de pH, 9.0 y 4.2. El primero se seleccionó ya que es el pH resultante en el medio, una vez que se han añadido los reactivos para la formación del complejo y el de 4.2 que es el valor de pH que se ha encontrado reportado en la literatura. <sup>[63]</sup> En la tabla 4.2 se muestran a manera de resumen los parámetros de regresión lineal que son la pendiente, la ordenada al origen y el coeficiente de correlación, obtenidos al evaluar el efecto del pH en la formación del complejo  $[\text{Fe}(\text{oFen})_3]^{2+}$ . Los valores de concentración para las curvas de calibración son los mencionados en el apartado 4.1.1.2.1.

**Tabla 4.2.** Evaluación del efecto de pH con una concentración de oFen de  $2.47 \times 10^{-3}$  M (n=3).

Valor de pH	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coefficiente de determinación (R <sup>2</sup> )
4.2	$0.2280 \pm 0.0095$	$-0.0007 \pm 0.0483$	0.9994
9.0	$0.2316 \pm 0.0009$	$-0.0005 \pm 0.0493$	0.9994

A continuación, en la figura 4.3 se muestran los gráficos de calibración para evaluar el efecto del pH.



**Figura 4.3.** Gráficos del efecto del pH sobre la formación del complejo  $[\text{Fe}(\text{oFen})_3]^{2+}$ .

En la figura 4.3 se observa que la respuesta de la absorbancia en función de la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  para los dos niveles de pH, se ajustan al modelo matemático de la línea recta, descrito por la ecuación  $y = mx + b$ . Las curvas de calibración se encuentran traslapadas, observándose que presentan pendientes similares, lo cual nos indica que la formación del complejo  $[\text{Fe}(\text{oFen})_3]^{2+}$  no es dependiente del pH. En ambos casos, los gráficos presentan un coeficiente de correlación mayor a 0.999, lo cual indica que existe proporcionalidad entre la concentración preparada y la señal detectada por el equipo.

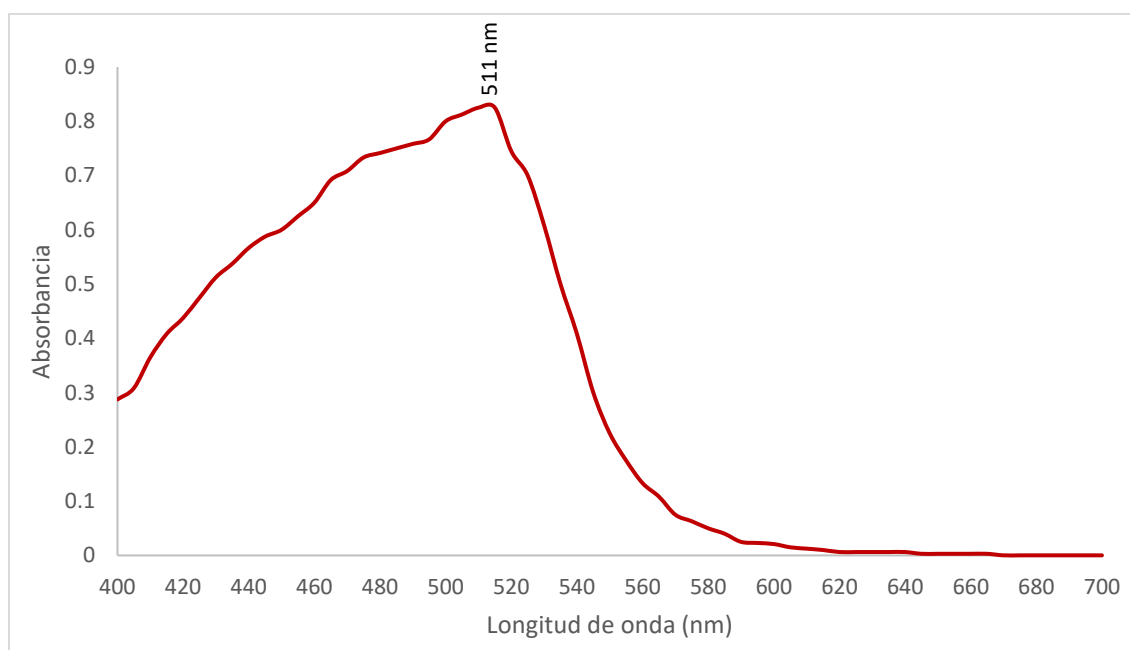
---

---

## 4.1.2 Determinación del contenido de $Fe_{total}$ con 1,10-fenantrolina como reactivo complejante e hidroxilamina como agente reductor

### 4.1.2.1 Selección de longitud de onda.

Con el objetivo de encontrar la máxima longitud de absorción del complejo  $[Fe(oFen)_3]^{2+}$  en un medio reductor, se realizó un barrido de longitud de onda en el intervalo comprendido entre 400 y 700 nm, a un estándar que contenía 10 mg/L de  $Fe^{3+}$  en presencia de  $NH_2OH$  y un exceso de oFen. En la figura 4.4 se muestra el espectro de absorción que presenta la disolución resultante.



**Figura 4.4.** Espectro de absorción de una disolución de 10 mg/L de  $Fe^{3+}$ , tratada con  $NH_2OH$  en presencia de oFen.

Al comparar este espectro con el presentado en la figura 4.1, se observa que presentan el mismo máximo de absorción a 511 nm, con lo cual aseguramos que la reducción del  $Fe^{3+}$  con  $NH_2OH$  se llevó a cabo de manera satisfactoria. Del mismo modo se hará uso de este valor de longitud de onda para posteriores experimentos.

---

---

#### 4.1.2.2 Selección de condiciones óptimas para la determinación de Fe<sub>total</sub>

##### 4.1.2.2.1 Efecto de la concentración del agente reductor (NH<sub>2</sub>OH)

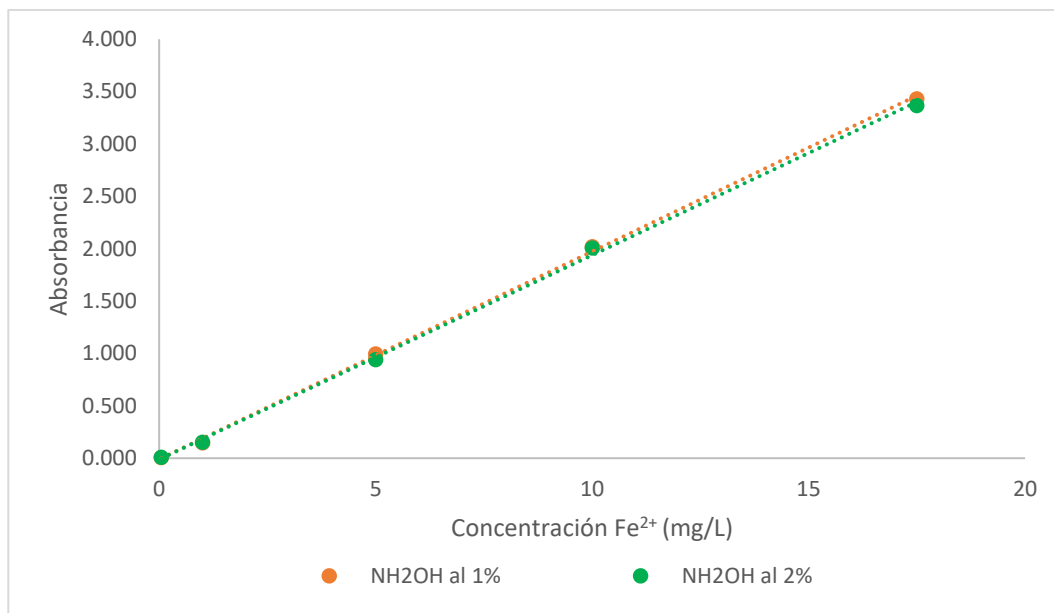
Con este fin se evaluaron dos niveles de concentración de hidroxilamina, manteniendo constante la concentración de oFen. En la tabla 4.3 se resumen los parámetros de regresión obtenidos de la construcción de las curvas de calibración experimentales. Se determinaron los valores de pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación. Los resultados se trabajaron a un nivel de confianza del 95%. Las curvas de calibración presentaron un intervalo de concentraciones entre 0.05 y 17.5 mg/L

**Tabla 4.3.** Evaluación del efecto de la concentración de NH<sub>2</sub>OH a un pH igual a 9 (n=3).

Concentración de NH <sub>2</sub> OH (%)	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coficiente de determinación (R <sup>2</sup> )
1.0	0.1984 ± 0.0090	-0.0103 ± 0.0839	0.9994
2.0	0.1951 ± 0.0109	-0.0123 ± 0.1011	0.9990

En la figura 4.5 se muestran los gráficos correspondientes a los dos niveles de concentración de NH<sub>2</sub>OH que se evaluaron para llevar a cabo la reducción del Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>.





**Figura 4.5.** Gráficos del efecto de la concentración del agente reductor.

Con los resultados obtenidos se puede observar que los dos niveles de concentración de NH<sub>2</sub>OH se ajustan al modelo matemático de la línea recta, descrita por la siguiente ecuación  $y = mx + b$ . En ambos casos se obtuvo una pendiente diferente de cero, esto nos indica que el método es sensible a los cambios en las concentraciones de Fe. Se observa un traslape en los gráficos, lo cual indica que cualquiera de los dos niveles de concentración de NH<sub>2</sub>OH evaluados son capaces de reducir en su totalidad el contenido de Fe<sup>3+</sup> presente en el medio y con ello que sea posible la formación del complejo  $[\text{Fe}(\text{oFen})_3]^{2+}$ . Cabe mencionar que las concentraciones evaluadas de hidroxilamina son adecuadas para que este compuesto no sea considerado como reactivo limitante.

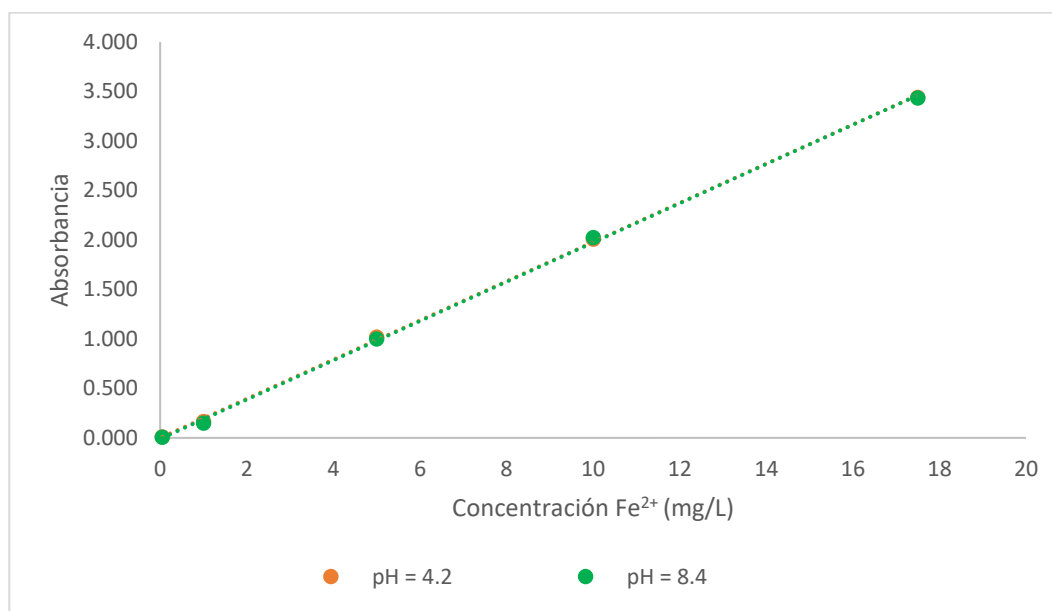
#### 4.1.2.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo

En la tabla 4.4 se muestra a manera de resumen, los parámetros de pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación obtenidos a partir de la regresión lineal de los datos obtenidos para evaluar el efecto del pH. Los intervalos de concentración de las curvas de calibración se describen en la sección 4.1.2.2.1.

**Tabla 4.4.** Evaluación del efecto del pH con una concentración final de  $\text{NH}_2\text{OH}$  al 1% (n=3).

Valor de pH	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coefficiente de determinación ( $R^2$ )
4.2	$0.1979 \pm 0.0073$	$-0.0008 \pm 0.0676$	0.9996
8.4	$0.1984 \pm 0.0090$	$-0.0103 \pm 0.0839$	0.9994

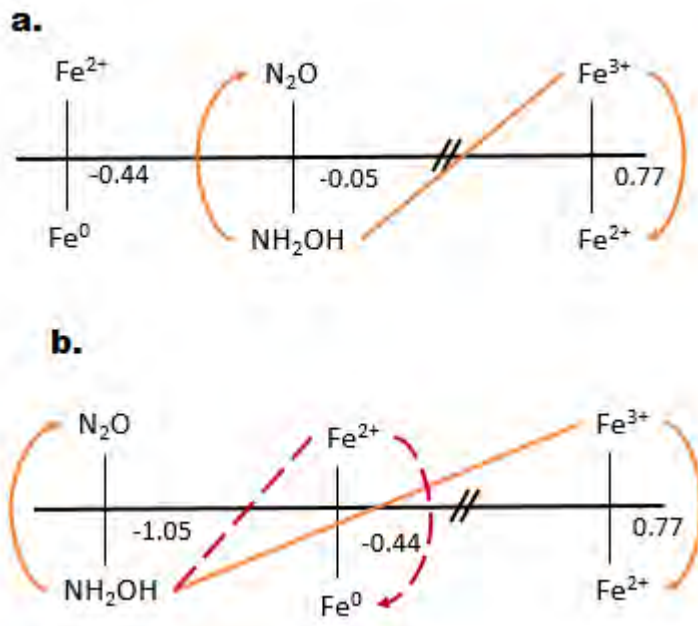
En la figura 4.6 se presentan los gráficos obtenidos para el intervalo de concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  comprendido entre 0.05 y 17.5 mg/L.



**Figura 4.6.** Gráficos obtenidos al estudiar el efecto del pH para la determinación de hierro.

Como se puede observar en la tabla 4.4 y en la figura 4.6, los resultados obtenidos para los 2 valores de pH de estudio son semejantes, ya que los valores de pendiente, ordenada al origen y el coeficiente de determinación son similares, lo cual indica que el efecto reductor de la  $\text{NH}_2\text{OH}$  es independiente del pH en las condiciones de trabajo.

Sin embargo, se decidió trabajar en medio ácido (pH= 4.2), para evitar la formación de otros complejos de hierro, sin mencionar que este valor de pH es el más adecuado para el poder reductor de la hidroxilamina (ver figura 4.7) .



**Figura 4.7. a)** Diagrama de reacción entre la  $\text{NH}_2\text{OH}$  y el  $\text{Fe}^{3+}$  en medio ácido.

**b)** Diagrama de reacción entre la  $\text{NH}_2\text{OH}$  y el  $\text{Fe}^{3+}$  en medio básico

En la figura 4.7.a se muestra el diagrama de la reacción que existe entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y la  $\text{NH}_2\text{OH}$  en un medio ácido, se observa que aun cuando se adiciona un exceso de agente reductor la reacción da como producto  $\text{Fe}^{2+}$ , especie que se desea determinar. En la figura 4.7.b se muestra el diagrama de reacción que existe entre la  $\text{NH}_2\text{OH}$  y el  $\text{Fe}^{3+}$  en un medio básico, se observa también que la  $\text{NH}_2\text{OH}$  reduce el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , sin embargo, al encontrarse en exceso el agente reductor puede presentarse una segunda reacción de reducción cuyo producto final sería  $\text{Fe}^0$ , especie que no reacciona con el reactivo complejante y que por lo tanto no se cuantificaría el hierro total de forma adecuada.

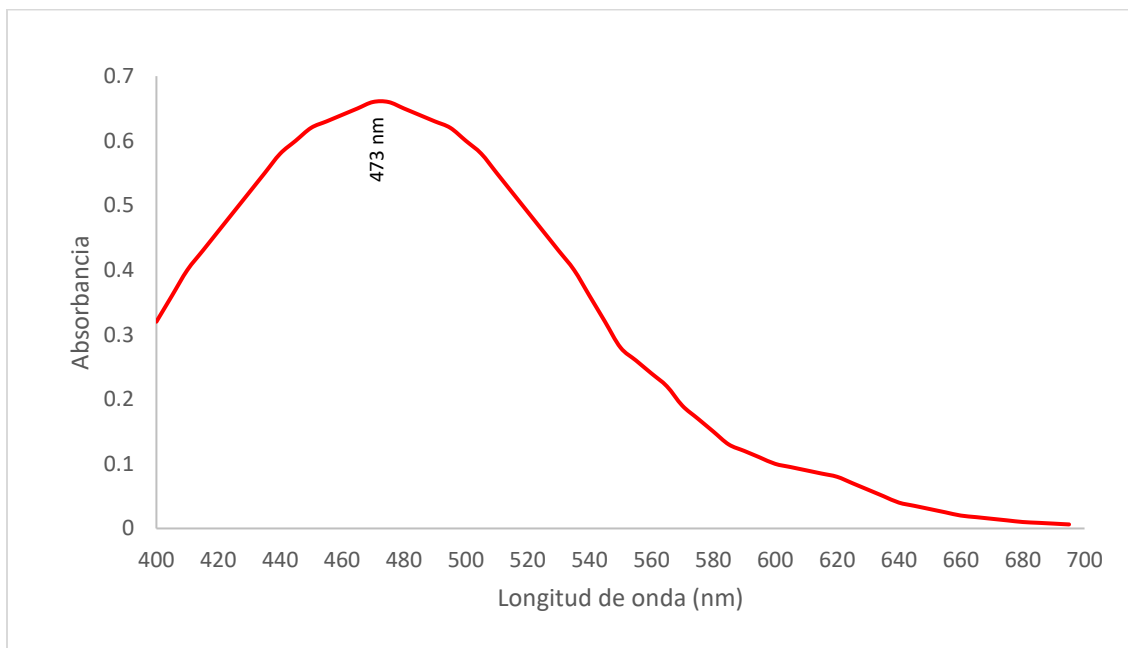
---

---

### 4.1.3 Determinación del contenido de $\text{Fe}^{3+}$ con tiocianato como reactivo complejante

#### 4.1.3.1 Selección de longitud de onda

Para la selección de longitud de onda se preparó una disolución que contenía al complejo hexatiocianato hierro III ( $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ), cuya concentración equivale a 10 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$ . Se realizó un barrido de longitud de onda, en el intervalo comprendido entre 400 y 700 nm. En la figura 4.8 se muestra el espectro de absorción que presenta el complejo  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ .



**Figura 4.8.** Espectro de absorción del complejo  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ .

La figura muestra el máximo de absorbancia del complejo, el cual se presenta en 473 nm, valor de absorbancia en cual se trabajaron los posteriores experimentos.

---

---

#### 4.1.3.2 Selección de condiciones óptimas para la determinación de Fe<sup>3+</sup>

##### 4.1.3.2.1 Efecto de la concentración del reactivo complejante (SCN<sup>-</sup>)

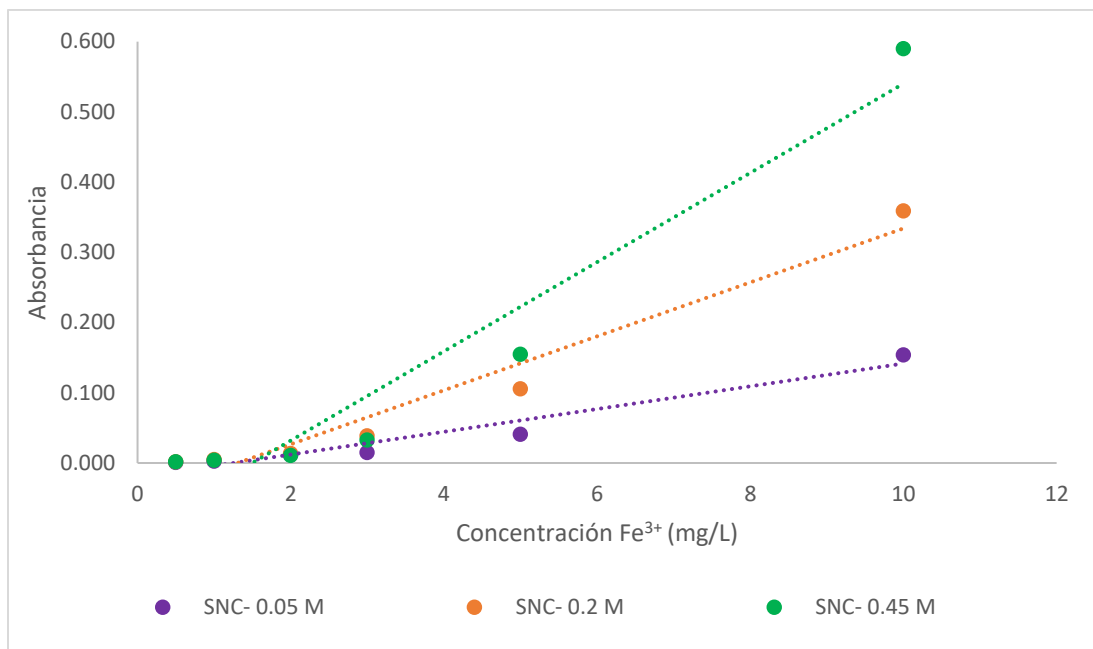
Se prepararon tres curvas de calibración independientes con 6 niveles de concentración de Fe, en el intervalo comprendido entre 0.5 y 10.0 mg/L, para evaluar tres niveles de concentración de tiocianato.

Con los valores de absorbancia de cada disolución resultante se construyeron las curvas de calibración y se realizó una regresión lineal para cada nivel de concentración de SCN<sup>-</sup>. Los resultados se trabajaron con un nivel de confianza del 95%. Se muestran en la tabla 4.5 los valores obtenidos de la regresión lineal para los parámetros de pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación.

**Tabla 4.5.** Evaluación del efecto de la concentración de SCN<sup>-</sup> a un pH igual a 4.2 (n=3).

Concentración de SCN <sup>-</sup> (M)	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coficiente de determinación (R <sup>2</sup> )
0.05	0.0162 ± 0.0054	-0.0204 ± 0.0260	0.9454
0.20	0.0384 ± 0.0113	-0.0501 ± 0.0544	0.9570
0.45	0.0635 ± 0.0229	-0.0951 ± 0.1103	0.9368

En la figura 4.10 se muestran los gráficos del efecto de la concentración del reactivo complejante a un pH igual a 4.2.



**Figura 4.9.** Gráfico del efecto de la concentración de reactivo complejante sobre la complejación del Fe<sup>3+</sup>.

A partir de la tabla 4.5 los valores de coeficiente de correlación son menores a 0.999, lo cual indica que no existe una respuesta lineal de la señal analítica y la concentración de hierro en el intervalo de concentración comprendido entre 0.5 y 10.0 mg/L y a un valor de pH de 4.2. En la figura 4.9 se puede observar que las curvas de calibración no se ajustan al modelo matemático de la línea recta, especialmente en concentraciones menores a 2 mg/L, una de las posibles causas por la cual se presenta este caso en los gráficos es la formación simultánea de hidróxidos de hierro, de acuerdo con la literatura comienzan a presentarse a valores de pH mayor a 3.5, [66,67] se sugieren principalmente FeOH<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sup>+2</sup>, se descartó la formación de Fe(OH)<sub>3</sub> ya que no hubo presencia de precipitado. Sin embargo, se observa que la señal analítica es mayor cuando se trabaja con la concentración de 0.45 M de tiocianato. Cabe mencionar que en los tres niveles de concentración de tiocianato evaluados, este reactivo se encontraba siempre en exceso considerando que la estequiometría de la formación del complejo es 1:6 hierro-tiocianato.

---

---

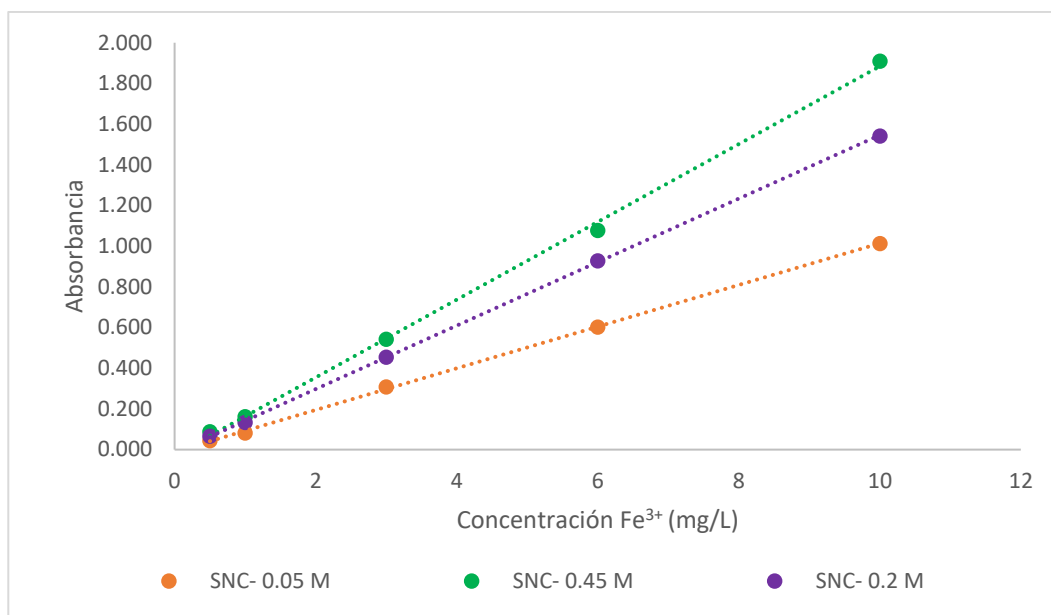
#### 4.1.3.2.2 Efecto del pH sobre la formación del complejo

En la tabla 4.6 se muestran los valores de pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación al evaluar un segundo valor de pH sobre la formación del complejo. En este caso se trabajó a un valor de 0.8 unidades de pH y se decidió evaluar nuevamente los tres niveles de concentración de tiocianato probados para pH= 4.2. Los resultados se trabajaron a un nivel de confianza del 95% para el intervalo de concentración comprendido entre 0.5 y 10.0 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Tabla 4.6.** Evaluación del efecto del pH y de la concentración de reactivo complejante (n=3).

Concentración de $\text{SCN}^-$ (M)	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coficiente de determinación ( $R^2$ )
<b>0.05</b>	0.1024 $\pm$ 0.0036	-0.1000 $\pm$ 0.0195	0.9996
<b>0.20</b>	0.1561 $\pm$ 0.0025	-0.0149 $\pm$ 0.0137	0.9998
<b>0.45</b>	0.1912 $\pm$ 0.0124	-0.0281 $\pm$ 0.0670	0.9994

En la figura 4.11 se muestran los gráficos obtenidos cuando el pH del medio de reacción es de 0.8. A diferencia de los resultados obtenidos cuando el pH es de 4.2, ahora si es posible observar una tendencia lineal de la absorbancia en función de la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Figura 4.10.** Curvas de calibración obtenidas al evaluar nuevamente las 3 concentraciones de SCN<sup>-</sup> a un valor de pH de 0.8 unidades.

Con los resultados obtenidos se puede observar que los tres niveles de concentración se ajustan al modelo de la línea recta para todo el intervalo de concentración de estudio para Fe<sup>3+</sup>. También se observa que el valor de pendiente es mayor cuando se trabaja a pH= 0.8 en comparación con pH= 4.2, lo cual indica que el método presenta una mayor sensibilidad al cambio de concentración de hierro en solución. Nuevamente se tiene la mayor sensibilidad sobre la determinación de hierro cuando se trabaja con la concentración más alta de tiocianato (0.45 M). Por lo anteriormente expuesto, para la determinación de Fe<sup>3+</sup> con tiocianato, se decidió trabajar la reacción de complejación con una concentración equivalente a 0.45 M de tiocianato a un valor de pH de 0.8 unidades.

## 4.2 Validación de las metodologías

Con las metodologías optimizadas se procedió a la evaluación de los parámetros de desempeño del método.



---

---

#### 4.2.1 Intervalo lineal

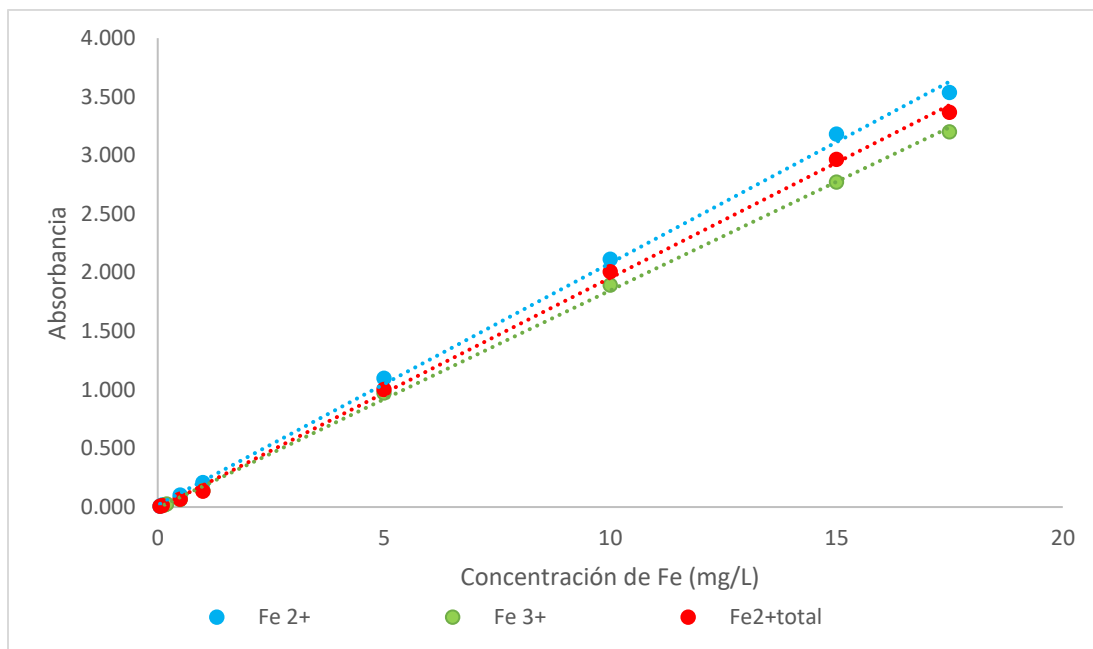
Para evaluar el intervalo lineal de cada metodología se prepararon por triplicado y de manera independiente 10 estándares de hierro.

A partir de los valores de absorbancia obtenidos para cada disolución, se realizó la curva de calibración y el análisis de la regresión lineal para cada especie de hierro. Los resultados se trabajaron a un nivel de confianza del 95%. En la tabla 4.7 se muestran en forma resumida los parámetros de intervalo de concentración, pendiente, ordenada al origen y el coeficiente de correlación.

**Tabla 4.7.** Análisis de regresión para la determinación de hierro con las tres metodologías propuestas (n=3).

Analito	Metodología	Intervalo de trabajo (mg/L)	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coficiente de determinación (R <sup>2</sup> )
Fe <sup>2+</sup>	oFen	0.05 – 17.5	0.2043 ± 0.0023	0.0171 ± 0.0209	0.9992
Fe <sup>2+</sup> <sub>total</sub>	oFen + NH <sub>2</sub> OH	0.05 – 17.5	0.1944 ± 0.0025	-0.0007 ± 0.0213	0.9994
Fe <sup>3+</sup>	SCN <sup>-</sup>	0.15 – 17.5	0.1846 ± 0.0018	-0.0133 ± 0.0165	0.9994

Los gráficos de calibración para cada una de las determinaciones se muestran en la figura 4.11.



**Figura 4.11.** Gráfico de calibración obtenido para la determinación de las especies de hierro

A partir de los resultados obtenidos se observó que los gráficos de calibración para cada metodología propuesta se ajustan al modelo matemático de la línea recta ( $y = mx + b$ ), en los intervalos de concentración establecidos (Ver tabla 4.7). Para los tres casos se observa una pendiente diferente de cero ( $m \neq 0$ ), lo cual indica que el detector del equipo es sensible a los cambios de concentración de los analitos. Para conocer el grado de linealidad de una recta se hace uso del coeficiente de correlación el cual se sugiere que sea mayor a 0.999, este valor nos indica la proporcionalidad entre la señal analítica (absorbancia) y la concentración del analito, este criterio se cumple para todos los casos presentados.

#### 4.2.2 Precisión

La repetibilidad del método se evaluó con la medición de la absorbancia para tres niveles de concentración, cada uno se preparó por quintuplicado y de manera independiente. A continuación, se muestran en la tabla 4.8 los resultados de %CV para las especies de hierro de estudio.

**Tabla 4.8.** Análisis del parámetro de precisión para tres niveles de concentración (n=5).

Concentración Fe (mg/L)	%CV		Concentración Fe (mg/L)	%CV Fe <sup>3+</sup> (SCN <sup>-</sup> )
	Fe <sup>2+</sup> (oFen)	Fe <sup>2+</sup> <sub>total</sub> (oFen + NH <sub>2</sub> OH)		
0.5	0.9	1.7	0.4	1.6
7.0	2.9	1.6	7.0	1.3
17.5	1.8	1.2	13.0	0.1

Para que un método sea considerado preciso, los valores de %CV deben ser igual o menores al 3%. [52] Para las tres especies de hierro se observa un % CV ≤ 3%, con esto se puede concluir que se cuenta con 3 métodos precisos.

#### 4.2.3 Exactitud

Se evaluó la exactitud de cada metodología para tres niveles de concentración, preparados de manera independiente y por quintuplicado. Los valores obtenidos para el porcentaje de exactitud se muestran en la tabla 4.9.

**Tabla 4.9.** Porcentajes de exactitud obtenidos para los tres niveles de concentración evaluados (n=5).

Concentración Fe (mg/L)	% Exactitud		Concentración Fe (mg/L)	% Exactitud Fe <sup>3+</sup> (SCN <sup>-</sup> )
	Fe <sup>2+</sup> (oFen)	Fe <sup>2+</sup> <sub>total</sub> (oFen + NH <sub>2</sub> OH)		
1.0	107.1 ± 2.1	95.8 ± 3.0	0.6	96.6 ± 4.5
5.0	102.5 ± 4.6	94.6 ± 1.0	9.0	100.2 ± 0.7
15.0	101.9 ± 1.5	99.6 ± 1.1	16.0	99.7 ± 1.0

De acuerdo con Traveniers et al., para que un método sea considerado como exacto, los valores del porcentaje de exactitud se deben encontrar en el intervalo comprendido entre 100 ± 10% para concentraciones de analitos que se encuentren en el orden de los mg/L. Los resultados obtenidos para las tres metodologías se encuentran dentro del intervalo mencionado, por lo que se considera que son exactas.

---

---

#### 4.2.4 Límites de detección y de cuantificación

Estos parámetros se determinaron con la medición de la absorbancia de un estándar de muy baja concentración que proporcionara una señal diferenciable del ruido, 0.015 mg/L para  $\text{Fe}^{2+}$  con oFen, 0.01 mg/L para  $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$  con oFen y  $\text{NH}_2\text{OH}$  y 0.05 mg/L para  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{SCN}^-$ . En la tabla 4.10 se muestran los resultados obtenidos para cada metodología.

**Tabla 4.10.** LOD's y LOQ's determinados para las tres metodologías desarrolladas.

Metodología	Límite de detección (mg/L)	Límite de cuantificación (mg/L)
$\text{Fe}^{2+}$	0.04	0.05
$\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$	0.02	0.05
$\text{Fe}^{3+}$	0.12	0.14

Con base en los resultados obtenidos se observa que las especies de hierro presentan valores de LOD y LOQ menores que 0.14 mg/L, lo cual indica que las metodologías son capaces de detectar muy pequeñas concentraciones de Fe. Los valores obtenidos de LOQ indican que las metodologías son capaces de cuantificar concentraciones en el orden de los mg/L de manera confiable, además los valores obtenidos forman parte o se encuentran muy cercanos a su respectivo intervalo lineal de concentraciones.

### 4.3 Aplicación de las metodologías en muestras de lixiviados mineros

#### 4.3.1 Determinación del contenido de $\text{Fe}^{2+}$ en muestras reales

Para evaluar la metodología propuesta en el presente trabajo se seleccionaron y analizaron 57 muestras acuosas ambientales. En la tabla 4.11 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 4.11.** Análisis de muestras ambientales para determinar Fe<sup>2+</sup>.

Clave	Conc. Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Clave	Conc. Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Clave	Conc. Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
<b>M1</b>	2.53	<b>M20</b>	0.49	<b>M39</b>	1.07
<b>M2</b>	4.09	<b>M21</b>	3.34	<b>M40</b>	9.73
<b>M3</b>	299.85	<b>M22</b>	12.65	<b>M41</b>	0.68
<b>M4</b>	325.67	<b>M23</b>	5.00	<b>M42</b>	374.60
<b>M5</b>	1.80	<b>M24</b>	2.26	<b>M43</b>	187.04
<b>M6</b>	15.54	<b>M25</b>	0.63	<b>M44</b>	29.88
<b>M7</b>	2.05	<b>M26</b>	1.36	<b>M45</b>	5.35
<b>M8</b>	1.56	<b>M27</b>	0.78	<b>M46</b>	10.20
<b>M9</b>	2.73	<b>M28</b>	2.97	<b>M47</b>	296.81
<b>M10</b>	0.97	<b>M29</b>	10.00	<b>M48</b>	358.01
<b>M11</b>	3.95	<b>M30</b>	101.72	<b>M49</b>	164.62
<b>M12</b>	127.98	<b>M31</b>	35.86	<b>M50</b>	8.63
<b>M13</b>	237.80	<b>M32</b>	16.46	<b>M51</b>	2.84
<b>M14</b>	252.36	<b>M33</b>	2.06	<b>M52</b>	176.35
<b>M15</b>	173.65	<b>M34</b>	1.47	<b>M53</b>	216.17
<b>M16</b>	1.56	<b>M35</b>	223.59	<b>M54</b>	231.86
<b>M17</b>	149.63	<b>M36</b>	2.73	<b>M55</b>	85.64
<b>M18</b>	239.33	<b>M37</b>	2.63	<b>M56</b>	276.61
<b>M19</b>	16.87	<b>M38</b>	1.46	<b>M57</b>	309.76

Como se puede observar los valores de concentración de Fe<sup>2+</sup> se encuentran comprendidos entre 0.49 y 374.60 mg/L.

#### **4.3.2 Determinación del contenido de Fe<sub>total</sub> en muestras reales**

Las mismas 57 muestras acuosas ambientales, provenientes de lixiviados de mina fueron analizadas con la metodología que utiliza oFen y NH<sub>2</sub>OH. Las determinaciones se realizaron una vez para cada muestra. En la tabla 4.12 se presentan los resultados obtenidos para la determinación de Fe<sub>total</sub>.

**Tabla 4.12.** Resultados de los análisis de  $Fe_{total}$  en las muestras ambientales de estudio.

<b>Clave</b>	<b>Conc. <math>Fe_{total}</math> (mg/L)</b>	<b>Clave</b>	<b>Conc. <math>Fe_{total}</math> (mg/L)</b>	<b>Clave</b>	<b>Conc. <math>Fe_{total}</math> (mg/L)</b>
<b>M1</b>	345.39	<b>M20</b>	1.98	<b>M39</b>	65.37
<b>M2</b>	349.48	<b>M21</b>	41.26	<b>M40</b>	318.52
<b>M3</b>	331.94	<b>M22</b>	160.36	<b>M41</b>	1.08
<b>M4</b>	369.33	<b>M23</b>	29.61	<b>M42</b>	431.24
<b>M5</b>	213.04	<b>M24</b>	2.96	<b>M43</b>	208.15
<b>M6</b>	271.73	<b>M25</b>	11.03	<b>M44</b>	29.66
<b>M7</b>	159.57	<b>M26</b>	115.07	<b>M45</b>	1272.79
<b>M8</b>	164.95	<b>M27</b>	0.86	<b>M46</b>	1219.38
<b>M9</b>	172.49	<b>M28</b>	350.05	<b>M47</b>	321.03
<b>M10</b>	203.87	<b>M29</b>	12.46	<b>M48</b>	399.69
<b>M11</b>	379.11	<b>M30</b>	102.86	<b>M49</b>	359.51
<b>M12</b>	161.25	<b>M31</b>	42.20	<b>M50</b>	1281.12
<b>M13</b>	261.23	<b>M32</b>	16.49	<b>M51</b>	253.04
<b>M14</b>	312.41	<b>M33</b>	2.34	<b>M52</b>	327.90
<b>M15</b>	203.16	<b>M34</b>	6.90	<b>M53</b>	229.85
<b>M16</b>	34.64	<b>M35</b>	233.30	<b>M54</b>	253.39
<b>M17</b>	160.88	<b>M36</b>	103.52	<b>M55</b>	117.83
<b>M18</b>	269.20	<b>M37</b>	2.67	<b>M56</b>	300.49
<b>M19</b>	332.85	<b>M38</b>	0.62	<b>M57</b>	318.23

Los valores de concentración de  $Fe_{total}$  en las muestras de estudio se encuentran comprendidos entre 0.62 y 1281.12 mg/L. A partir de los resultados obtenidos de  $Fe^{2+}$  y  $Fe_{total}$  se calculó por diferencia, la concentración  $Fe^{3+}$ . En la tabla 4.13 se muestran los valores de concentración de  $Fe^{3+}$  calculados.

**Tabla 4.13.** Concentraciones de  $Fe^{3+}$  calculadas por diferencia entre el contenido de  $Fe_{total}$  y el contenido de  $Fe^{2+}$ .

Clave	Conc. Final (mg/L)	Clave	Conc. Final (mg/L)	Clave	Conc. Final (mg/L)
M1	342.86	M20	1.49	M39	64.30
M2	345.39	M21	37.92	M40	308.79
M3	32.09	M22	147.70	M41	0.40
M4	43.66	M23	24.61	M42	56.65
M5	211.24	M24	0.71	M43	21.11
M6	256.19	M25	10.40	M44	ND
M7	157.52	M26	113.71	M45	1267.43
M8	163.39	M27	0.08	M46	1209.17
M9	169.76	M28	347.08	M47	24.22
M10	202.90	M29	2.45	M48	41.68
M11	375.17	M30	1.14	M49	194.88
M12	33.27	M31	6.34	M50	1272.48
M13	23.43	M32	0.02	M51	250.20
M14	60.05	M33	0.28	M52	151.55
M15	29.51	M34	5.42	M53	13.68
M16	33.08	M35	9.71	M54	21.53
M17	11.24	M36	100.79	M55	32.19
M18	29.87	M37	0.04	M56	23.89
M19	315.98	M38	ND	M57	8.47

ND= no detectada.

En este caso las concentraciones de  $Fe^{3+}$  se encuentran comprendidas entre 0.08 y 1272.48 mg/L.

#### 4.3.3 Determinación directa del contenido de $Fe^{3+}$ en muestras ambientales

Con la metodología que involucra el uso de tiocianato en medio ácido se llevó a cabo la determinación del contenido de  $Fe^{3+}$  en las mismas 57 muestras de los lixiviados de mina. En la tabla 4.14 se observan los resultados de los análisis.

**Tabla 4.14.** Resultados de los análisis del contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en las muestras ambientales de estudio.

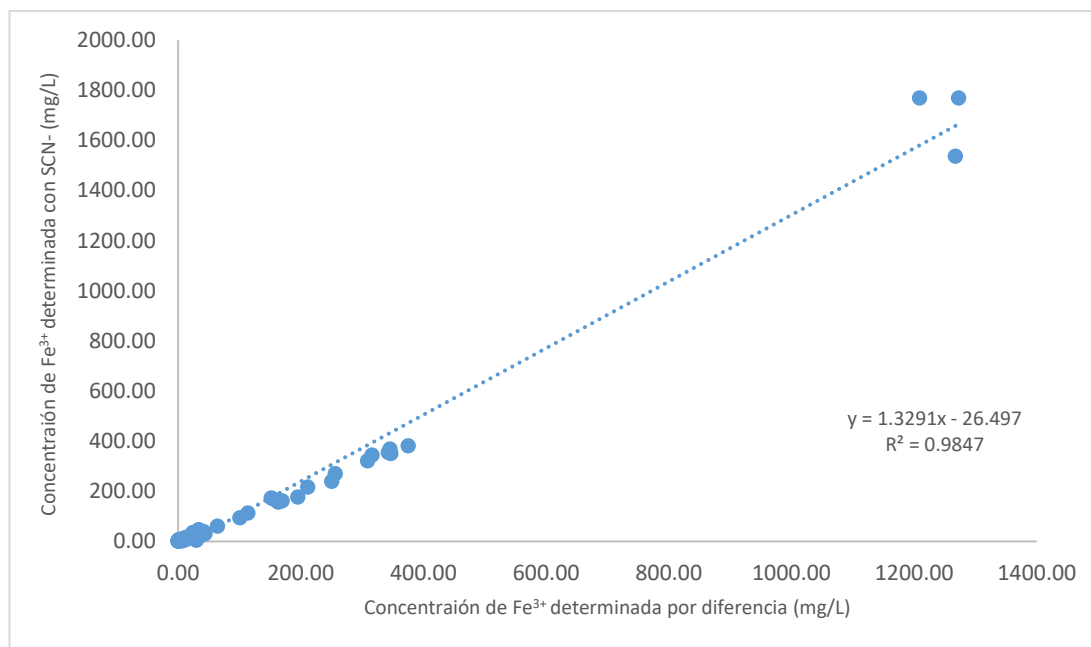
Clave	Conc. $\text{Fe}^{3+}$ (mg/L)	Clave	Conc. $\text{Fe}^{3+}$ (mg/L)	Clave	Conc. $\text{Fe}^{3+}$ (mg/L)
<b>M1</b>	354.13	<b>M20</b>	1.16	<b>M39</b>	60.06
<b>M2</b>	367.61	<b>M21</b>	37.53	<b>M40</b>	321.50
<b>M3</b>	28.24	<b>M22</b>	275.37	<b>M41</b>	0.35
<b>M4</b>	30.37	<b>M23</b>	25.58	<b>M42</b>	98.03
<b>M5</b>	216.84	<b>M24</b>	2.11	<b>M43</b>	13.43
<b>M6</b>	270.11	<b>M25</b>	8.46	<b>M44</b>	2.13
<b>M7</b>	166.76	<b>M26</b>	112.18	<b>M45</b>	1536.14
<b>M8</b>	155.57	<b>M27</b>	0.66	<b>M46</b>	1768.78
<b>M9</b>	160.90	<b>M28</b>	349.89	<b>M47</b>	176.88
<b>M10</b>	161.43	<b>M29</b>	2.51	<b>M48</b>	38.69
<b>M11</b>	380.39	<b>M30</b>	6.61	<b>M49</b>	34.16
<b>M12</b>	46.88	<b>M31</b>	1.72	<b>M50</b>	1768.78
<b>M13</b>	13.05	<b>M32</b>	1.59	<b>M51</b>	239.74
<b>M14</b>	24.91	<b>M33</b>	1.94	<b>M52</b>	173.15
<b>M15</b>	4.79	<b>M34</b>	4.77	<b>M53</b>	15.98
<b>M16</b>	29.07	<b>M35</b>	13.60	<b>M54</b>	15.18
<b>M17</b>	4.97	<b>M36</b>	93.98	<b>M55</b>	13.19
<b>M18</b>	6.45	<b>M37</b>	1.77	<b>M56</b>	34.63
<b>M19</b>	343.55	<b>M38</b>	0.35	<b>M57</b>	38.09

En este caso los resultados de la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran entre 0.35 y 1768.78 mg/L.

Por otro lado, para verificar la congruencia de los resultados obtenidos en la determinación de  $\text{Fe}^{3+}$ , se decidió comparar los valores de concentración de las 57 muestras ambientales, obtenidos mediante la metodología que utiliza tiocianato y las metodologías de  $\text{Fe}_{\text{total}}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , con las cuales mediante la diferencia algebraica también posible la cuantificación del  $\text{Fe}^{3+}$ . A continuación, se presenta el gráfico obtenido al colocar en el eje de las abscisas (eje x) el valor de la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  obtenido a partir de la diferencia entre la concentración de  $\text{Fe}_{\text{total}}$  (reducción de la muestra con  $\text{NH}_2\text{OH}$  y adición de oFen)

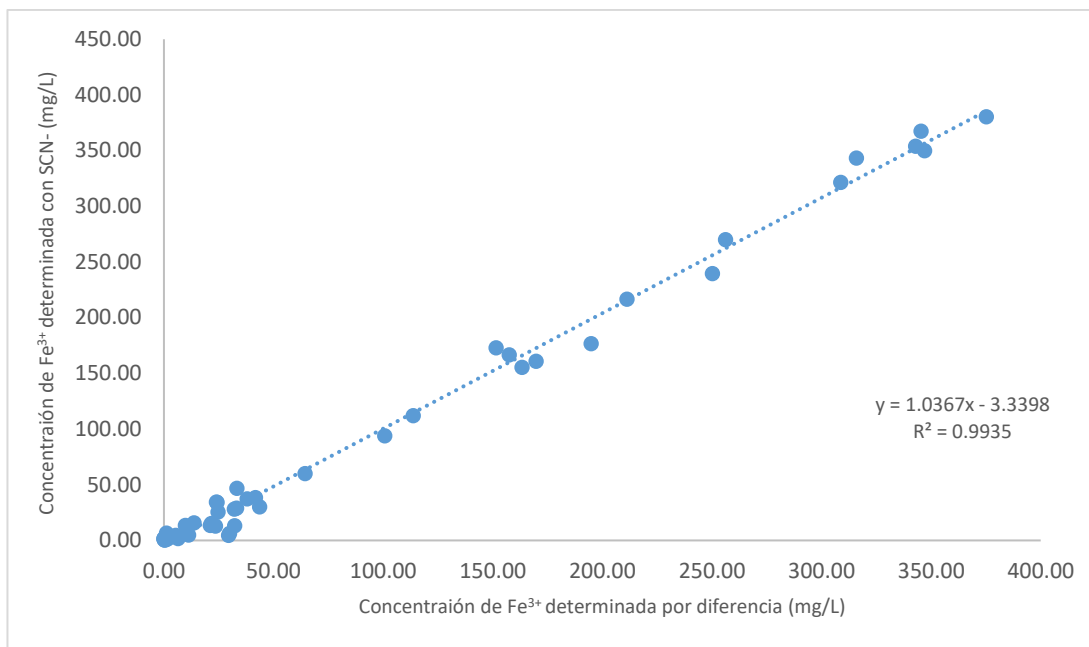


y  $\text{Fe}^{2+}$  (adición solo de oFen), con su respectivo valor en el eje de las ordenadas (eje y) de la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  determinado con tiocianato (ver gráfico 4.12).



**Figura 4.12.** Comparación de los contenidos de  $\text{Fe}^{3+}$  determinados por metodologías independientes.

Los resultados indican que, si bien se observa una tendencia lineal, no se presenta un factor de determinación lo suficientemente alto ( $r = 0.9847$ ). Sin embargo, al quitar las parejas de datos de las concentraciones más altas, mejora el gráfico, ya que ahora además de tener un coeficiente de determinación más alto ( $r = 0.9935$ ), presenta un valor de pendiente de prácticamente la unidad, lo cual indica que los resultados obtenidos por las metodologías son similares (ver gráfico 4.13). El hecho de que sea necesario eliminar las parejas de datos correspondientes a las muestras con los valores de concentración más altos de  $\text{Fe}^{3+}$ , puede atribuirse a la presencia de elevadas concentraciones de otros metales presentes en la muestra, que enmascaran la respuesta en el detector, debido a la formación de complejos también coloridos con tiocianato.



**Figura 4.13.** Comparación de los contenidos de Fe<sup>3+</sup> determinados por metodologías independientes para las muestras cuyo contenido de Fe<sup>3+</sup> es menor a 400 mg/L.

#### 4.3.4 Comparación de dos técnicas analíticas para la cuantificación de Fe

Con el objetivo de verificar si las metodologías propuestas son realmente confiables para el tipo de muestras de estudio, se buscó evaluar los resultados obtenidos con las metodologías propuestas en el presente trabajo mediante la comparación directa con los resultados obtenidos con otras metodologías ya validadas. Esto solamente fue posible para la cuantificación del Fe<sub>total</sub>, ya que las muestras de trabajo fueron analizadas por la técnica de Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). En la siguiente tabla (tabla 4.15), se presentan los valores de recobro, considerando el valor del contenido de Fe determinado mediante ICP-OES como valor teórico o verdadero.

**Tabla 4.15.** Recobros obtenidos en la determinación del contenido de  $Fe_{total}$ , mediante la comparación de ICP-OES y espectroscopia visible.

<b>Muestra</b>	<b>Espectroscopia <math>Fe_{total}</math> (mg/L)</b>	<b>ICP <math>Fe_{total}</math> (mg/L)</b>	<b>%Recobro</b>
<b>M1</b>	345.39	350.37	101.42
<b>M2</b>	349.48	340.56	97.38
<b>M3</b>	331.94	327.34	98.59
<b>M4</b>	369.33	350.17	94.53
<b>M5</b>	213.04	211.76	99.39
<b>M6</b>	271.73	273.47	100.64
<b>M7</b>	159.57	178.25	110.48
<b>M8</b>	164.95	170.79	103.42
<b>M9</b>	172.49	182.28	105.37
<b>M10</b>	203.87	215.51	105.40
<b>M11</b>	379.11	354.52	93.06
<b>M12</b>	161.25	174.51	107.60
<b>M13</b>	261.23	257.96	98.73
<b>M14</b>	312.41	308.60	98.77
<b>M15</b>	203.16	202.76	99.80
<b>M16</b>	34.64	36.19	104.28
<b>M17</b>	160.88	156.46	97.18
<b>M18</b>	269.20	257.74	95.55
<b>M19</b>	332.85	319.53	95.83
<b>M20</b>	1.98	1.91	96.48
<b>M21</b>	41.26	47.97	113.98
<b>M22</b>	160.36	152.19	94.63
<b>M23</b>	29.61	31.35	105.54
<b>M24</b>	2.96	3.83	122.68
<b>M25</b>	11.03	10.67	96.58
<b>M26</b>	115.07	117.43	102.01
<b>M27</b>	0.86	0.87	100.72
<b>M28</b>	350.05	337.02	96.13
<b>M29</b>	12.46	11.04	87.16
<b>M30</b>	102.86	113.34	109.25
<b>M31</b>	42.20	38.50	90.39

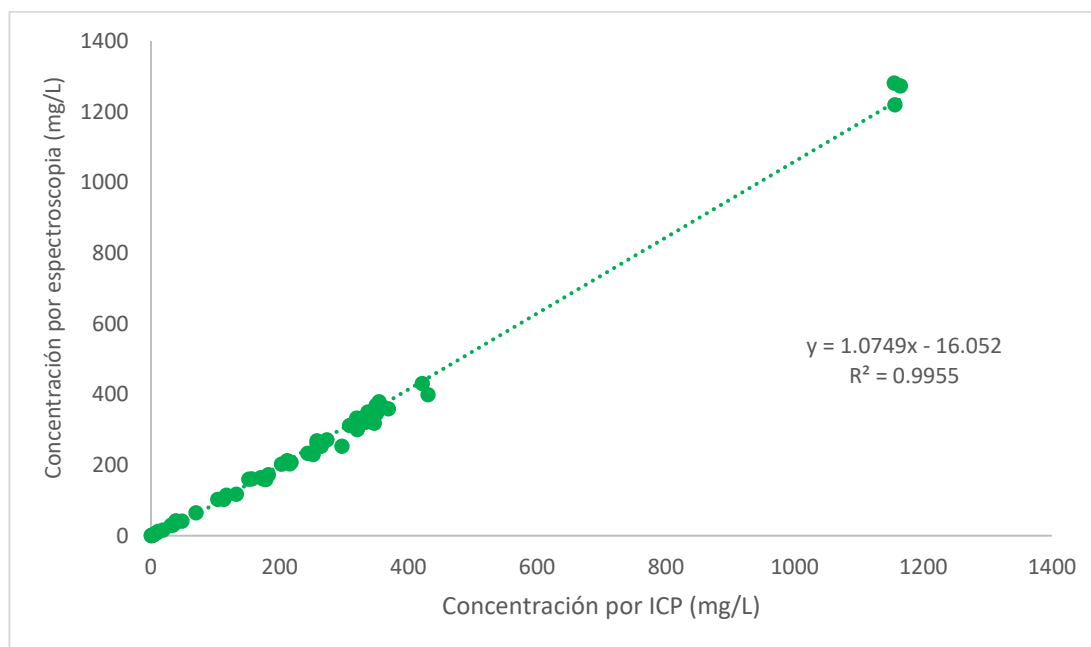
<b>Muestra</b>	<b>Espectroscopia Fe<sub>total</sub> (mg/L)</b>	<b>ICP Fe<sub>total</sub> (mg/L)</b>	<b>%Recobro</b>
<b>M32</b>	16.49	18.51	110.94
<b>M33</b>	2.34	2.31	98.51
<b>M34</b>	6.90	7.72	110.67
<b>M35</b>	233.30	243.56	104.21
<b>M36</b>	103.52	103.93	100.40
<b>M37</b>	2.67	3.01	111.32
<b>M38</b>	0.62	0.52	81.35
<b>M39</b>	65.37	70.06	106.69
<b>M40</b>	318.52	324.79	101.93
<b>M41</b>	1.08	0.82	67.84
<b>M42</b>	431.24	421.39	97.66
<b>M43</b>	208.15	217.55	104.32
<b>M44</b>	29.66	33.67	111.92
<b>M45</b>	1272.79	1164.54	90.70
<b>M46</b>	1219.38	1156.24	94.54
<b>M47</b>	321.03	333.61	103.77
<b>M48</b>	399.69	430.37	107.13
<b>M49</b>	359.51	368.70	102.49
<b>M50</b>	1281.12	1154.99	89.08
<b>M51</b>	253.04	296.87	114.76
<b>M52</b>	327.90	337.29	102.78
<b>M53</b>	229.85	252.12	108.83
<b>M54</b>	253.39	264.20	104.09
<b>M55</b>	117.83	132.70	111.20
<b>M56</b>	300.49	320.73	106.31
<b>M57</b>	318.23	347.11	108.32

Se observa que los valores de recobro son muy cercanos al 100 %, y cumplen con lo establecido con los límites mínimo y máximo para niveles de concentración del orden de las partes por millón en muestras reales establecido por la CCAYAC., encontrándose dentro del intervalo comprendido entre 70 y 110%

---

---

En la figura 4.14 se muestra el gráfico generado de la comparación de los valores de concentración de  $Fe_{total}$  obtenidos con ICP-OES y espectroscopia visible.



**Figura 4.14.** Gráfico comparativo de los resultados obtenidos de  $Fe_{total}$  por medio de ICP-OES y espectroscopia visible.

Como podemos observar en la figura 4.14 se tiene un comportamiento lineal del contenido de  $Fe_{total}$  determinado por medio de espectroscopia en función del contenido total de Fe cuantificado mediante la técnica de ICP-OES para las 57 muestras de lixiviados mineros. El valor del coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es de 0.9955, con un valor de pendiente muy cercano a la unidad el cual indica que los resultados obtenidos por ambas técnicas son iguales. Con esto es posible decir que se cuenta con una metodología confiable y robusta para la cuantificación de  $Fe_{total}$  por medio de la técnica de espectroscopia visible en muestras provenientes de lixiviados mineros.

---

---

## 5. CONCLUSIONES

- ✓ Se desarrolló una metodología confiable para la determinación y especiación de hierro en lixiviados mineros a partir de la formación de complejos coloridos mediante la técnica de espectrofotometría visible.
- ✓ Se seleccionaron los parámetros óptimos (concentración de reactivo complejante, concentración de agente reductor y pH) para realizar la cuantificación y especiación de hierro
- ✓ Se obtuvieron los parámetros típicos de desempeño en un proceso de validación: linealidad, intervalo de trabajo, exactitud, precisión, límites de detección y cuantificación. Para las metodologías propuestas, el intervalo lineal y de trabajo en el intervalo comprendido entre 0.05 y 17.5 mg/L, se obtuvo un valor de  $\%CV \leq 3\%$  indicando que las metodologías son precisas y una exactitud de 96.6 – 107.5 indicando que las metodologías son exactas. Las metodologías propuestas logran detectar y cuantificar pequeñas cantidades del analito, con lo cual podemos asegurar que se cuenta con una metodología confiable para la determinación y especiación del hierro.
- ✓ Se realizó la comparación del contenido de  $Fe_{total}$  obtenido a partir de la metodología propuesta por la técnica de espectroscopia visible con una técnica previamente validada como el ICP-OES, se obtuvo un valor de coeficiente de correlación igual a 0.9955 y un valor de pendiente de 1.074 lo cual indica que ambas técnicas son iguales

---

---

## ANEXO I

### Prueba de hipótesis sobre la pendiente

#### ***Curva de calibración de $Fe^{2+}$ con oFen***

$$m = 0.2043, \alpha = 0.05 \quad t = 181.07$$

$$H_0: m = 0 \quad t_{\text{tabla}} = 1.70$$

$$H_1: m > 0 \quad t > t_{\text{tabla}} \text{ por lo tanto se rechaza } H_0$$

#### ***Curva de calibración de $Fe_{\text{total}}$ con $NH_2OH$ y oFen***

$$m = 0.1944, \alpha = 0.05 \quad t = 158.83$$

$$H_0: m = 0 \quad t_{\text{tabla}} = 1.70$$

$$H_1: m > 0 \quad t > t_{\text{tabla}} \text{ por lo tanto se rechaza } H_0$$

#### ***Curva de calibración de $Fe^{3+}$ con SCN***

$$m = 0.1846, \alpha = 0.05 \quad t = 210.36$$

$$H_0: m = 0 \quad t_{\text{tabla}} = 1.72$$

$$H_1: m > 0 \quad t > t_{\text{tabla}} \text{ por lo tanto se rechaza } H_0$$

---

---

## ANEXO II

### Gráfico de residuales y curva de regresión ajustada.

#### 1. Determinación de $\text{Fe}^{2+}$ con oFen.

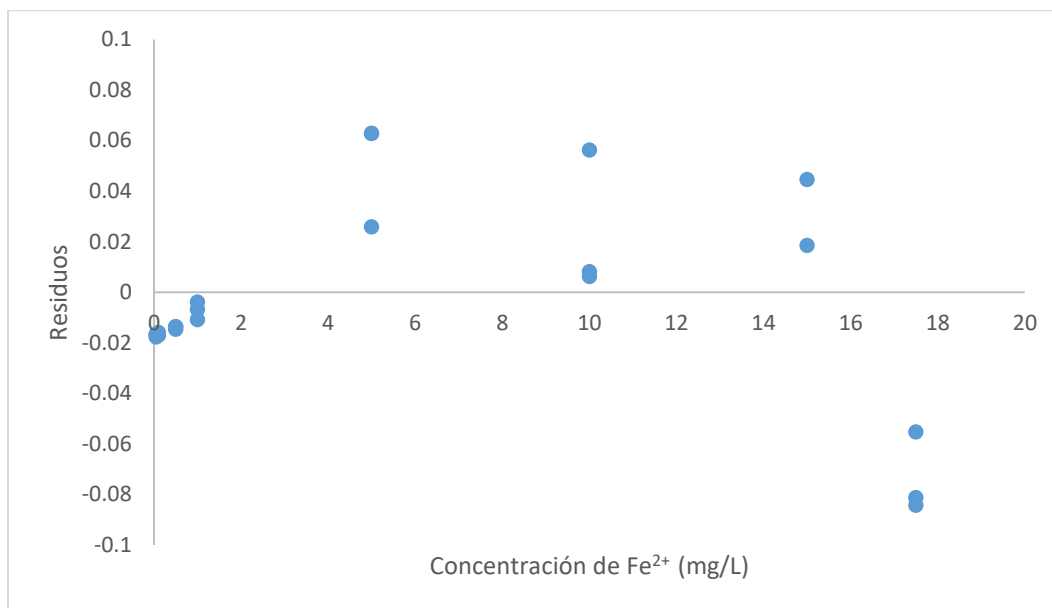


Figura 1A. Gráfico de residuales para  $\text{Fe}^{2+}$  con oFen.

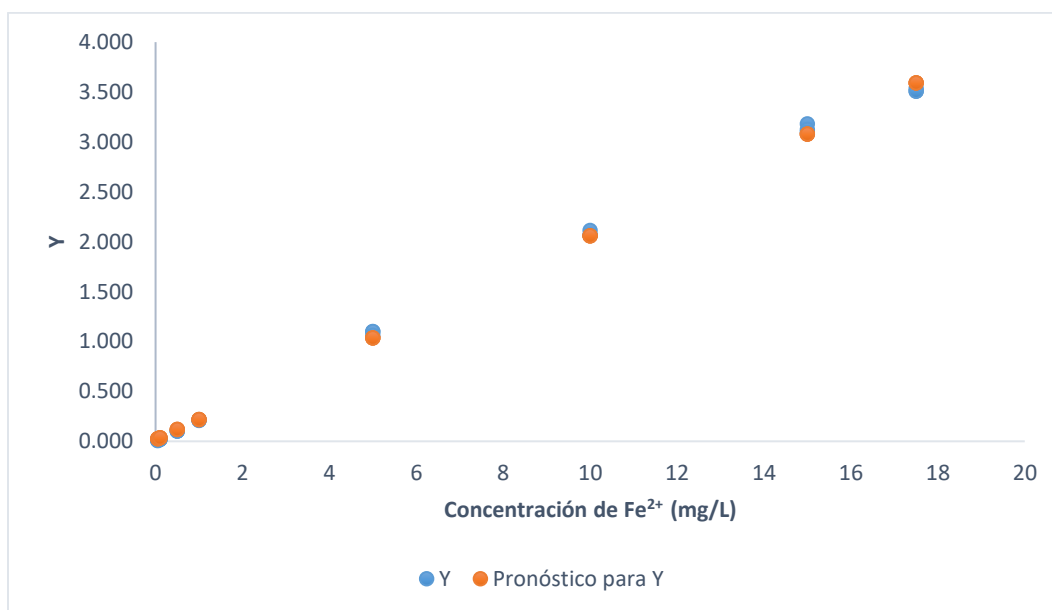
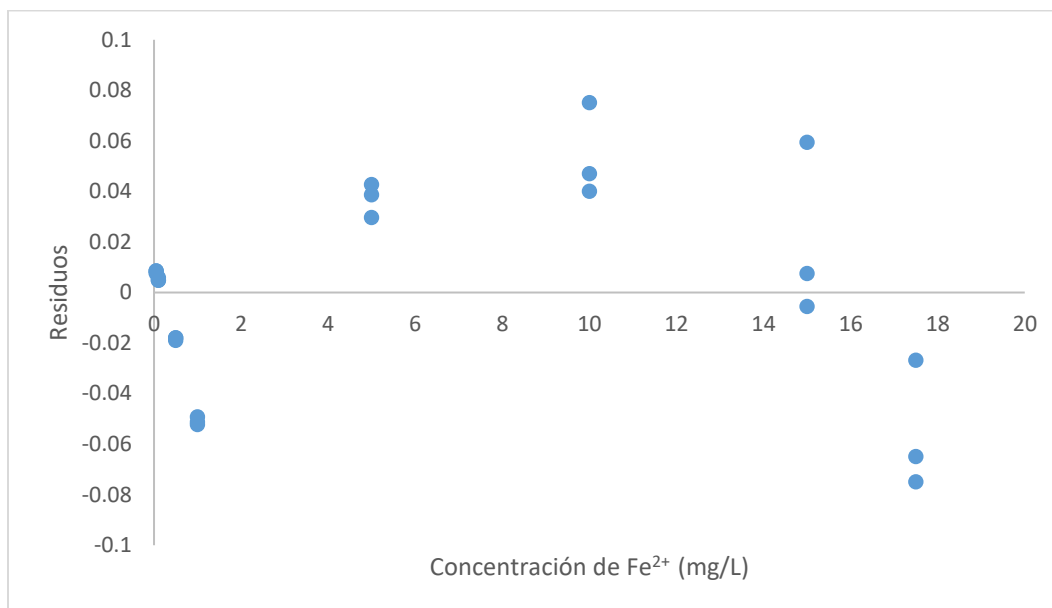


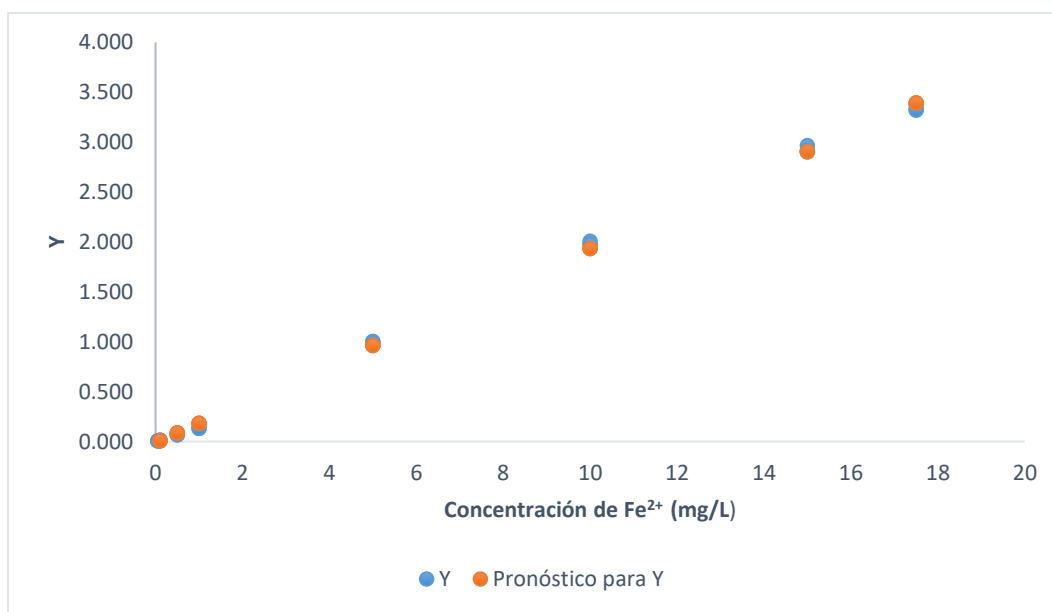
Figura 2A. Curva de regresión ajustada para  $\text{Fe}^{2+}$  con oFen.



## 2. Determinación de $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$ con oFen + $\text{NH}_2\text{OH}$ .



**Figura 3A.** Gráfico de residuales para  $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$  con oFen +  $\text{NH}_2\text{OH}$ .



**Figura 4A.** Curva de regresión ajustada para  $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$  con oFen +  $\text{NH}_2\text{OH}$ .

### 3. Determinación de $\text{Fe}^{3+}$ con $\text{SCN}^-$ .

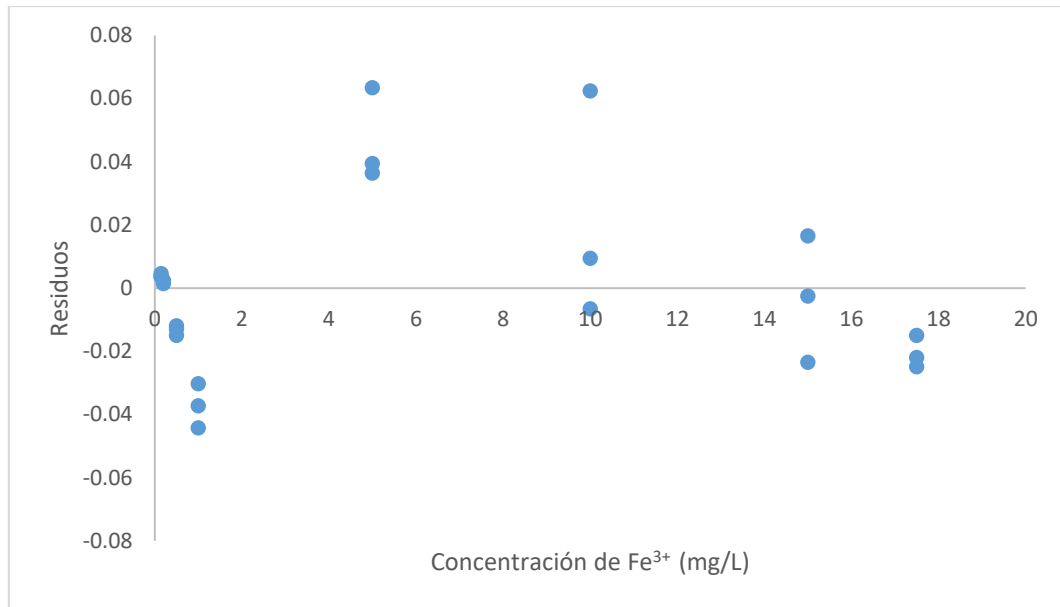


Figura 5A. Gráfico de residuales para  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{SCN}^-$ .

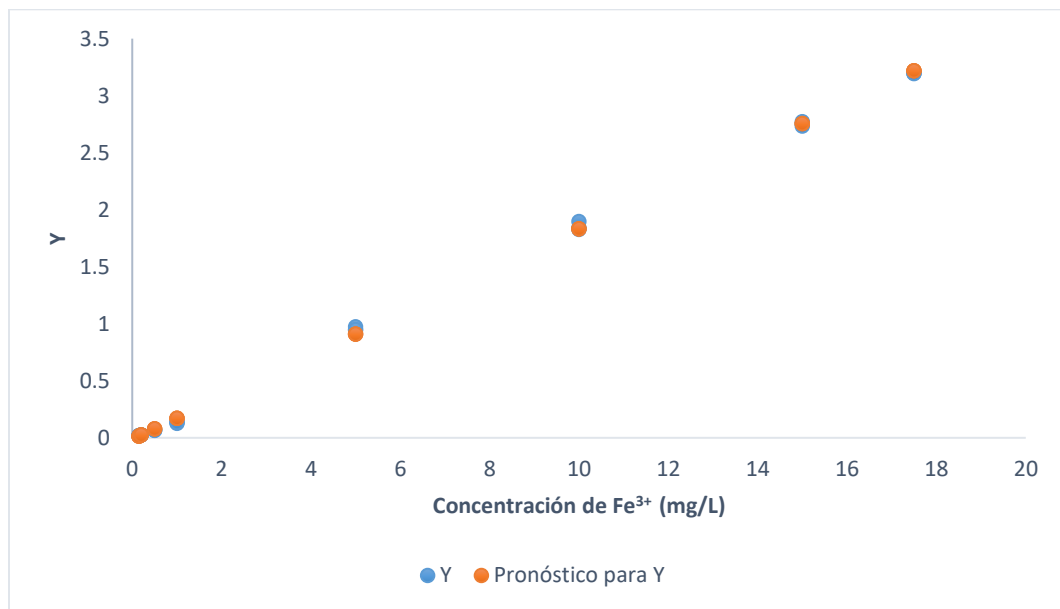


Figura 6A. Curva de regresión ajustada para  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{SCN}^-$ .

---

---

## **BIBLIOGRAFIA**

1. “El impacto de la minería en el centro y en la periferia. Las tantas similitudes y las pocas diferencias. Estudio del impacto de la minería en la red de ciudades de Canadá” Patricio Narodowski (Departamento de Geografía -FaHCE-UNLP) p.narodowski@gmail.com                      Horacio                      Pozzo                      (FCE\_UNLP) hdpozzo@yahoo.com.ar.
2. Allan R. J. 1995. Impact of mining activities on the territorial and aquatic environment with emphasis on mitigation and remedial measures. En Salomons, W. Förstner, U., Mader, P. (Eds) Heavy metals. Problems and solution. Springer Berlín, 119-140.
3. Alpers, C.N., Blowes, D.W., Nordstrom, D.K., Jambor, J.L. 1994. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. En: Jambor, J.L., Blowes, D.W. Environmental Geochemistry of Mine Wastes. Mineralogical Association of Canada Short Course Volume 22: 247-270.
4. Bigham, J.M., Nordstrom, D.K. 2000. Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters. En: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (Eds) Sulfate minerals: crystallography, geochemistry and environmental significance, vol 40. Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp 351–403 (Reviews in mineralogy and geochemistry).
5. CENAM. (2005). *Guía EURACHEM. MÉTODOS ANALÍTICOS ADECUADOS A SU PROPÓSITO. Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados.* (2a. ed.). México.
6. Cervantes Macedo Angélica Haydee. (2014). “Caracterización del drenaje ácido y de las rocas asociadas a una mina para evaluar su posible aplicación en un sistema de tratamiento pasivo”, tesis de licenciatura, 14-20.
7. Comisión Pastoral Paz y Ecología. 2010. Tercer Informe Anual de Monitoreo y Análisis de la Calidad del agua. San Marcos, Guatemala. En: [<http://ebookbrowse.com/segundo-informe-anual-del-monitoreo-y-analisis-de-la-calidad-del-agua-copaepdf-d344131246>]. Vínculo visitado el 11 de octubre de 2016.

- 
- 
8. *Determination of iron by thiocyanate colorimetric*, College of science, University of Canterbury.
  9. Dinelli, E., Cortecchi, G., Lucchini, F., Fabbri, M., D'Orazio, M. 1999. REF movility associated to acid mine drainage: Investgation in the Libiola area, norther Italy. En: Amannson (Ed.). *Geochemistry of the earth's surface*. Balkema Rotterdam, 173-176.
  10. DOF (Diario Oficial de la Federación). 2007. Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT-SSA1/2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilia, cadmio, cromo hexavalente, níquel, mercurio, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.
  11. DOF (Diario Oficial de la Federación). 2012. NOM-159-SEMARNAT-2011, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo del drenaje acido.
  12. Dold, B. 2005. Basic concepts in environmental geochemistry of sulfide mine-waste. En: *Mineralogía, geoquímica y geomicrobiología para el manejo ambiental de desechos mineros*. XXIV Curso Latinoamericano de Metalogenia, 22 (pp. 1-36). Lima, Perú: UNESCO-SEG.
  13. Duque Escobar Gonzalo. 2003. *Manual de geología para ingenieros*, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 152.
  14. El impacto de la minería canadiense en América Latina y la responsabilidad de Canadá Resumen Ejecutivo del Informe presentado a la Comisión Interamericana de Derechos Humanos [http://www.dplf.org/sites/default/files/informe\\_canada\\_resumen\\_ejecutivo.pdf](http://www.dplf.org/sites/default/files/informe_canada_resumen_ejecutivo.pdf) visitada el 11 de octubre 2016.
  15. Francisco Martín Romero, Margarita Gutiérrez Ruíz. 2010. Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana Volumen 62, núm. 1, p. 43-53.*
  16. G. Charlot. 1994. *Colorimetric determination of element*, Ed. Elsevier publishing, p. 272-277.

- 
- 
17. Gray N. F. 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology* 30, 62-71.
  18. Guía metodológica sobre drenaje ácido en la industria minera, (2002).
  19. Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de espectrofotometría de ultravioleta-visible, 2008, Centro Nacional de metrología.
  20. Harries, J. R., and Ritchie, A. I. M. 1981. The use of temperatura profiles to estimate the pyretic oxidation rate in a waste rock dump from an open-cut mine. *Water Air Soil Pollution* 15, 832-841.
  21. Harris, D.C. (2001). *Análisis químico cuantitativo* (2ª. ed.). Barcelona: Reverté S. A.
  22. INE. Instituto Nacional de Ecología. Industria minera. [http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/16/parte3\\_12.html](http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/16/parte3_12.html) Vínculo visitado el 12 de septiembre 2016.
  23. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Norma Tecnicacolombiana NTC-ISO-IEC 8402: Quality management and Quality Assurance, 1994.
  24. ISO 3534-1:1993. "Statistics - Vocabulary and symbols - Part 1: Probability and general statistical terms".
  25. ISO 8402:1994. Quality – Vocabulary.
  26. J. García Guinea y J. Martínez Frías. 1992. Recursos minerales de España, textos universitarios, Madrid ,1275- 128.
  27. J.A. Grande, T. Gómez, M.L. de la Torre, T. Valente, C. Barranco. V. Domínguez, J. Graiño. 2010. Drenaje ácido de mina y metales disueltos: del impacto ambiental al patrimonio minero. Aplicación al caso de mina herrerías en la faja pirítica ibérica. *Patrimonio geológico y minero. Una apuesta por el desarrollo sostenible*, 87-98.
  28. Jambor, J.L. 2000. The relationship of mineralogy to acid and neutralization potential values in ARD. En Cotter- Howells, J. D., Campbell L. S, Valsami-Jones, E. Batchelder, M., (Eds). *Environmental minerology: microbial*

- 
- 
- interaction, contaminated land and waste. Mineralogical Society Series 9. Mineralogical Society London, 141-159.
29. Kim, A. G, Heisey, B. S, Kleinmann, R. L.P., Deul, M. 1982. Acid mine drainage: control and abatement research. Bureau of Mine Information Circular, V. IC-8905, 22.
  30. López Pamo, Aduvire, O., & Baretino, D. 2002. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero*, 21.
  31. Lottermoser, B.G. 2007. Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts. Springer 3th ed. Berlín Heidelberg, New York, 33-89, 179-204.
  32. Lottermoser, B.G. 2010. Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3th ed.
  33. Maree, J. P., & du Plessis, P. 1994. Neutralization of acid mine water with calcium carbonate. *Pergamon*, 285-296.
  34. María Luisa Castro de Esperanza, Marta I. Litter, María Wong, Vilma Mori. Capítulo 3. Métodos espectrofotométricos UV- Vis. 44-49.
  35. Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados. CNM-MRD-PT-030, CENAM, 1998.
  36. Miguel-Sarmiento, A., Nieto-Líñán, J.M., Olías-Álvarez, M., Ruiz-Cánovas, C. 2010. *La Contaminación Minera de los Ríos Tinto y Odiel*.
  37. Miller J., Miller J. (2002). Estadística y Quimiometría para química analítica. Prentice Hall, España.
  38. Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program. 1996. Review of passive systems for treatment of acid mine drainage. *MEND*, 197.
  39. Mines and Communities. 2010. Gerentes de Goldcorp acusados de contaminación en Honduras. En: [<http://www.minesandcommunities.org/article.php?a=10375>]. Vínculo visitado el 10 de octubre de 2016
- 
-

- 
- 
40. NMX-K-107-1973, Determinación de colorimétrica de hierro en soluciones ácidas o neutras.
  41. Nordstrom, Alpers. 1999. Geochemistry of acid mine waste. Plumlee, G.S., Logsdon, M.J., Eds. Reviews, En Economic Geology, The environmental geochemistry of ore deposits. Parte A: Processes, techniques and health issues, v. 6A, p.p. 133-160.
  42. Norma ecuatoriana técnica, *determinación de hierro*, Instituto de Ecuatoriano de Normalización, INEN.
  43. Norma NMX-EC-17025-IMNC-2006. Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración.
  44. Paktunc, A. D. 1999. Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. En: Azcue, J. M. (Ed). Environmental impacts of mining activities. Springer, Berlín, 19-40.
  45. Pérez Cebada, Juan Diego. Regulación, intermediación, colaboracionismo: intervencionismo público y contaminación minera en España y Canadá, Universidad de Huelva.
  46. Pinedo Vara, I. 1963. Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento, Editorial Summa, Madrid, 1003.
  47. Ramis, G. y García, C. (2001). *Quimiometría*. España: Síntesis.
  48. Robert L.P Kleinmann, Drenaje ácido de minas en USA y enfoque del problema, National Energy Technology Laboratory, US Dept. of Energy P. O Box 10940, Pittsburgh, PA, USA 15236- 0940. 49-50.
  49. Selectivity in analytical chemistry (IUPAC recommendations 2001), Pure Appl. Chem., 2001, 73(8), 1381.
  50. Skoog, D. A., Holler, F. J. y Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis instrumental* (5a. ed.). España: McGraw Hill.
  51. Skoog, D. A., West, D. M. y Holler, F. J. 1997. Fundamentos de química analítica (4ª. Ed.), México, Mc Graw Hill.
  52. Taverniers I., De Loose M., Van Bockstaele E. (2004). *Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance*. TrAC, 23(8), 535-552.
- 
-

- 
- 
53. U.S. EPA 1983. *Desing Manual Neutralization of Acid Mine Drainage*. Chicago Illinois.
  54. U.S. EPA 1994. Technical Document Acid Mine Mrainage Prediction. U.S. Environmental Protection Agency Washington, D.C. 13-24.
  55. U.S. EPA 2000. Coal remining best management practices guidance manual. Office of Science and Technology Engineering and Analysis Division. Washington DC. EPA 821-R-00-007.
  56. UNEP (United Nations Environment Programme), 2000. Mining and sustainable development II. Challenges and perspectives, Industry and Environment, 23, 95.
  57. Validación de métodos analíticos. Fuentes: The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A laboratory guide to method validation and related topics. Eurachem Guide, 2014 y Guía para la validación de métodos de ensayo. OAA.DC-LE-05  
[http://www.suelos.org.ar/adjuntos/validacion\\_metodos\\_analiticos.pdf](http://www.suelos.org.ar/adjuntos/validacion_metodos_analiticos.pdf).
  58. Validation of analytical procedures: Text and methodology Q2(R1), ICH harmonised tripartite guideline, 2005, [www.ich.org](http://www.ich.org).
  59. Vaughan, D.J., Craig, J.R. 1978. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge Earth Science Series, Cambridge University Press, Cambridge.
  60. Veloz Meza Ángel Omar. 2008. Cuantificación de capasaicinoides en chiles secos. Por espectrofotometría UV utilizando extracción en fase sólida como método de preparación de muestras. Tesis de licenciatura, 19-20.
  61. ISO 9000:2005 Quality management systems – Fundamentals and vocabulary, ISO Geneva.
  62. Viviana Berenice Galindo Zavala. 2016. Desarrollo y validación de una metodología para la determinación simultanea de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por medio de cromatografía de iones con detección conductimétrica en muestras ambientales, Tesis de licenciatura, 50.
  63. Álvaro de Jesús Arango Ruiz, Catalina María Vélez Argumedo, Yamilé Jaramillo Garcés, María Adelaida Valencia Rojas, Ángela Hernández Sierras. 2012. Cuantificación de hierro ferrosos en espinaca y harina fortificada: una



- 
- 
- aplicación para la industria de panificación, Journal o Engineering and Technology, Vol. 1, Núm 1, 26-33.
64. María Angélica Véliz, María del Pilar Balverdi, Roberto Roque Rodríguez, Federico Guillermo Villamil, Adriana Sales. 2012. Iron liver quantification using electrothermal atomic absorption spectrometry, Acta Bioquímica Clínica Latinoamerica, 46 (2), 221-228
65. Análisis de minerales y elementos traza en alimentos, Deposito de documentos de la FAO, <http://www.fao.org/docrep/010/ah833s/ah833s22.htm> vinculo visitado 12 de noviembre 2016
66. A. T. Luis, P. Teixeira, S. F. P. Almeida, L. Ector, J. X. Matos, E. A. Ferreira da Silva. 2009. Impact of Acid Mine Drainage (AMD) on Water Quality, Stream Sediments and Periphytic Diatom Communities in the Surrounding Streams of Aljustrel Mining Area, Portugal, 200;147-167
67. Osvaldo Anduviere. 2006. DAM Generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España. 9-15