



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
-CIENCIAS AMBIENTALES Y RIESGOS-

CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS FORMADOS AL NEUTRALIZAR
EL pH DE SALES EFLORESCENTES DE AMBIENTES DE RESIDUOS
MINEROS CON ALTOS CONTENIDOS DE Mg(II), Zn(II) Y Cu(II)

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
Q. Alan Ulises Loredo Jasso

DIRECTOR DE TESIS
Dr. Mario Villalobos Peñalosa
Instituto de Geología

Ciudad de México, enero de 2019



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.

JURADO

Presidente

Dra. Ma. Del Pilar Cañizares Macías
Facultad de Química, UNAM

Vocal

Dr. Francisco Martín Romero
Instituto de Geología, UNAM

Secretario

Dr. Mario Villalobos Peñalosa
Instituto de Geología, UNAM

Suplente

Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre
Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

Suplente

Dra. Diana Meza Figueroa
División de Ciencias Exactas y Naturales, UNISON

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental (LGA) ubicado en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) del Instituto de Geología en la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los resultados obtenidos en este trabajo se presentaron en los siguientes congresos nacionales:

- 52° Congreso Mexicano de Química [presentación oral]. Del 26 al 29 de septiembre de 2017, Puerto Vallarta, Jalisco.

“Caracterización de los sólidos formados al neutralizar el pH de sales eflorescentes de ambientes de residuos mineros con altos contenidos de Mg(II) y Zn(II).”

- 28° Congreso Nacional de Geoquímica [presentación oral]. Del 1 al 5 de octubre de 2018, Zacatecas, Zacatecas.

“Caracterización de los sólidos formados al neutralizar el pH de sales eflorescentes de ambientes de residuos mineros con altos contenidos de Mg (II), Zn (II) y Cu (II).”

AGRADECIMIENTOS

- Académicos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitir en estos dos años mi desarrollo físico, social e intelectual.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el otorgamiento de la beca de maestría No.610040.

A los proyectos:

- CONACyT-Universidad de Arizona (CAZMEX)
“Implications of a drying climate on the health risks to humans from toxic metals in mine tailings of arid zones shared by the US and Mexico”
- CONACyT Investigación Ciencia Básica 2016 No. 283416

Al Dr. Mario Villalobos Peñalosa, por su constante asesoría y dirección en este proyecto.

A la Dra. Teresa Pi Puig, por su apoyo en la caracterización mineralógica.

Al Dr. Francisco Martín Romero por permitirme utilizar su columna cromatográfica, y al M.C. Daniel Ramos Pérez por capacitarme en el manejo del equipo de Cromatografía Iónica.

Al Dr. José Luz González Chávez por revisar mi plan de validación, y al Dr. Luis Alejandro Díaz Flores por revisar la validación analítica en su totalidad.

A los miembros del jurado por sus valiosos aportes a este escrito.

Al personal del posgrado en Ciencias de la Tierra y del Instituto de Geología por brindarme sus conocimientos y ayuda durante mi formación como maestro.

- Personales

A mi familia, por apoyarme en todo momento y nunca permitirme caer.

A mis amigos: Aída Colorado, Arturo Vázquez, Brianda Lara, Carlos Camarillo, Edgar Munguía, Ernesto Zapata, Félix Torrijos, Jessica Jasso, Juan Cruz, Leonardo Díaz, Marlenne

Patlán, Melisa Murguía, Michell Torres y Roberto Martínez. Por siempre animarme a continuar superándome.

A mis compañeros del laboratorio y amigos: Alicia Santana, Arturo Mendoza, Cerez Pérez, Daniel Ramos, Marimar Ruiz, Miguel Cesar y Luis Peña. Por brindarme momentos de alegría y por su apoyo dentro y fuera del ámbito académico.

DEDICATORIA

A mis motores y ejemplos de vida; Benito Loredó Reyes y Ma. Del Carmen Jasso Ferrer, por nunca permitir que el niño que fui dejara de soñar.

A mis abuelas; Aurelia Ferrer Camacho y Herlinda Reyes López, por protegerme con todas sus fuerzas. Hasta el cielo.

A mis hermanos; Denisse y Moisés, por apoyarme durante este camino, gracias por acompañarme, los quiero.

A mi sobrina; Ximena, por transmitirme su paz y amor. Vas a ser grande, pequeña.

ÍNDICE

Sumario de Figuras	V
Sumario de Tablas.....	VI
RESUMEN.....	IX
CAPÍTULO 1	1
Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Justificación.....	3
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Objetivo general	3
1.3.2 Objetivos específicos.....	3
1.4 Hipótesis.....	4
1.4.1 Hipótesis general.....	4
1.4.2 Hipótesis específicas	4
CAPÍTULO 2	5
Marco teórico	5
2.1 Equilibrio químico	5
2.1.1 Balance de masa y carga	6
2.1.2 Actividad.....	7
2.1.2.1 Coeficiente de actividad (γ).....	7
2.1.2.2 Ecuaciones para determinar el coeficiente de actividad.....	8
2.1.3 Constante de equilibrio.....	9
2.1.4 Precipitación.....	10
2.1.4.1 Formación de un precipitado.....	11
2.1.4.2 Solubilidad (efecto del ion común y salino).....	12
2.1.4.3 Constante de producto de solubilidad	13
2.1.4.4 Índice de saturación.....	15
2.1.5 Oxidación-reducción	15
2.2 Suelo.....	16
2.2.1 Proceso de formación.....	17

2.2.2 Composición química del suelo	19
2.3 Minería	22
2.3.1 Minería en México	22
2.3.2 Residuos mineros	23
2.3.3 Procesos de oxidación y reducción en residuos mineros.....	24
2.3.4 Drenaje ácido de mina.....	24
2.4 Minerales.....	25
2.4.1 Características generales	25
2.4.2 Formación de un mineral.....	27
2.4.2.1 Nucleación.....	28
2.4.2.2 Crecimiento del cristal (segunda nucleación).....	28
2.5 Sales Eflorescentes.....	28
2.5.1 Eflorescencia	28
2.5.2 Composición química.....	29
2.5.3 Emisión de polvo y toxicidad.....	30
2.6 Métodos de análisis	31
2.6.1 Cromatografía Iónica (CI).....	31
2.6.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	33
2.7 Especiación química.....	35
2.7.1 Modelación termodinámica (MINEQL+)	35
2.8 Identificación y validación de un método analítico.....	36
2.8.1 Identificación del método.....	36
2.8.2 Parámetros de validación	37
2.8.2.1 Exactitud	38
2.8.2.1.1 Precisión.....	38
2.8.2.1.1.1 Repetitividad	39
2.8.2.1.1.2 Reproducibilidad	39
2.8.2.1.2 Veracidad	40
2.8.2.1.2.1 Sesgo	40
2.8.2.2 Límites.....	41
2.8.2.2.1 Límite de detección	41
2.8.2.2.2 Límite de cuantificación.....	41

2.8.2.3 Linealidad.....	41
2.8.2.4 Intervalo de trabajo.....	42
2.8.2.5 Sensibilidad de un método	42
CAPÍTULO 3	43
Desarrollo experimental	43
3.1 Reactivos, materiales y equipos	43
3.2 Metodología	45
3.2.1 Etapa 1-Preparación y estandarización de soluciones madre	46
3.2.2 Etapa 2- Experimentación	46
3.2.3 Etapa 3- Separación de fases	47
3.2.3.1 Muestras acuosas.....	47
3.2.3.2 Muestra sólidas.....	48
3.2.4 Etapa 4- Cuantificación y caracterización.....	48
3.2.4.1 Cromatografía Iónica (muestras acuosas)	48
3.2.4.2 Difracción de rayos X (muestras sólidas).....	49
3.2.5 Etapa 5- Cálculo de la K_{ps} y modelación geoquímica	49
3.2.5.1 Concentración libre y concentración total.....	49
3.2.5.2 Fuerza iónica y coeficiente de actividad	50
3.2.5.3 Determinación de la K_{ps}	50
3.2.5.4 Modelación Geoquímica (diagramas de precipitación).....	51
3.3 Método analítico de cuantificación	53
3.3.1 Desarrollo del método	53
3.3.1.1 Selección de la fase móvil.....	53
3.3.1.1.1 Agente complejante.....	53
3.3.1.1.2 pH.....	53
3.3.1.1.3 Flujo	54
3.3.2 Validación del método	54
3.3.2.1 Exactitud	54
3.3.2.1.1 Precisión.....	54
3.3.2.1.1.1 Repetibilidad	54
3.3.2.1.1.2 Reproducibilidad	55
3.3.2.1.2 Veracidad	55

3.3.2.1.2.1 Sesgo	55
3.3.2.2 Límite de detección y límite de cuantificación	55
3.3.2.3 Linealidad, Intervalo de Trabajo y Sensibilidad	55
CAPÍTULO 4	56
Discusión de resultados.....	56
4.1 Sales eflorescentes con altos contenidos de Mg y Zn (muestra S2).....	56
4.1.1 Experimento E1-S2	56
4.1.2 Experimento E2-S2	57
4.1.3 Experimento E3-S2	57
4.1.4 Obtención de la K_{ps} del mineral “lahnsteinita”	59
4.1.5 Experimento E4-S2	62
4.1.6 Obtención de la K_{ps} del mineral “zincita”	63
4.1.7 Modelación geoquímica para la muestra S2.....	66
4.1.8 Aplicación de los resultados a un caso real en residuos de mina	67
4.2 Sales eflorescentes con altos contenidos de Mg, Cu y Zn (muestra S1)	69
4.2.1 Experimento E1-S1	69
4.2.2 Experimento E2-S1	70
4.2.3 Experimento E3-S1	71
4.2.4 Obtención de la K_{ps} del mineral “schulenbergita”.....	72
4.2.5 Comparación entre las relaciones molares (schulenbergita-cristelita)	74
4.2.6 Experimento E4-S1	75
4.2.7 Obtención de la K_{ps} del mineral “brocantita”	76
4.2.8 Experimento E5-S1	78
4.2.9 Modelación geoquímica para la muestra S1.....	79
4.2.10 Experimento E6-S1	81
4.2.11 Obtención de la K_{ps} del mineral “rouaita”	82
4.3 Método analítico de cuantificación	85
4.3.1 Desarrollo del método	85
4.3.1.1 Identificación del método.....	85
4.3.1.2. Selección de la fase móvil (agente acomplejante, pH y flujo)	85
4.3.2 Validación del método	86
4.3.2.1 Exactitud.....	86

4.3.2.1.1 Precisión.....	86
4.3.2.1.1.1 Repetibilidad	86
4.3.2.1.1.2 Reproducibilidad	87
4.3.2.1.2 Veracidad	87
4.3.2.1.2.1 Sesgo	87
4.3.2.2 Límite de detección y límite de cuantificación.....	88
4.3.2.3 Linealidad y sensibilidad.....	90
4.3.2.4 Intervalo de trabajo.....	91
CAPÍTULO 5	92
Conclusiones	92
CAPÍTULO 6	94
Bibliografía	94
ANEXO 1.....	100

Sumario de Figuras

Figura 1. Formación de un precipitado. Autoría propia	12
Figura 2. Proceso de formación del suelo (Catalán, 2017).....	18
Figura 3. Composición volumétrica porcentual del suelo. Elaborado a partir de Buckman (1991)	19
Figura 4. Esquema representativo del proceso de formación de sales eflorescentes y su movilidad en zonas (semi)áridas. Autoría propia.....	29
Figura 5. Sales eflorescentes formadas en los jales de una mina en Nacozari, Sonora (Rivera, 2009) .	30
Figura 6. Esquema general de las partes de un cromatógrafo iónico. Autoría propia.....	32
Figura 7. Difracción de Bragg (Essington, 2004)	35
Figura 8. Pasos para la validación de un método	37
Figura 9. Diagrama de los componentes de la exactitud	38
Figura 10. Trompeta de Horwitz (Imagen tomada de ISP, 2010).	39
Figura 11. Diagrama general de la metodología seguida	45
Figura 12. Diagrama de la Etapa 2-Experimentación	46
Figura 13. Complejos formados entre el H ₂ Ox y el metal con respecto a la acidez.....	53
Figura 14. Esquema analítico para la validación del método.....	54
Figura 15. Comportamiento de las concentraciones iniciales hasta 120 h a pH de 7.0.....	56
Figura 16. Difractograma del mineral lahnsteinita.....	58
Figura 17. Diagrama de especiación química del Zn(II) en función del pH y en un sistema abierto (P _{CO₂} = 400 µatm) para concentraciones totales de Zn(II) y sulfatos de 0.03135 M, con base en los resultados reportados por Ponce (2016).....	60

Figura 18. Diagrama de precipitación para el muestra S2 en un sistema abierto y sin las K_{ps} corregidas	62
Figura 19. Difractograma del mineral zincita	63
Figura 20. Diagrama de especiación química del sistema Zn(II) en ausencia de sulfatos bajo condiciones abiertas, para una concentración total de Zn(II) de 0.03135 M y nitratos de 0.0627 M, con base en los resultados reportados por Ponce (2016).....	64
Figura 21. Diagrama de precipitación para la muestra S2 sin considerar al $ZnCO_3$ y con las K_{ps} del programa MINEQL+.....	66
Figura 22. Diagrama de precipitación para la muestra S2 sin considerar el $ZnCO_3$ y con las K_{ps} nuevas	67
Figura 23. Gráfico del intervalo de precipitación de la lahnsteinita con respecto a la concentración de SO_4^{2-} presentes, utilizando concentraciones altas de Zn(II) (1759 mg/L). Máximas y mínimas concentraciones con respecto a Instituto de Geología (2018).....	68
Figura 24. Gráfico del intervalo de precipitación de la lahnsteinita con respecto a la concentración de SO_4^{2-} presentes, utilizando concentraciones bajas de Zn(II) (303 mg/L). Máximas y mínimas concentraciones con respecto a Instituto de Geología (2018).....	68
Figura 25. Difractograma del mineral schulenbergita.....	72
Figura 26. Diagrama de especiación química del Cu(II) en función del pH y en un sistema abierto para concentraciones totales de Cu(II) 0.02161 M y sulfatos de 0.05418 M, con base en los resultados reportados por Ponce (2016)	72
Figura 27. Difractograma del mineral Brocantita	76
Figura 28. Intervalo de pH de precipitación para la schulenbergita y la brocantita.....	76
Figura 29. Diagrama de precipitación para el muestra S1 con las K_{ps} del programa MINEQL+ y en ausencia de la schulenbergita.	80
Figura 30. Diagrama de precipitación para el muestra S1 con las respectivas K_{ps} corregidas y en presencia de la schulenbergita.....	80
Figura 31. Difractograma del mineral rouaita.....	82
Figura 32. Diagrama de especiación química del sistema Cu(II) en ausencia de sulfatos bajo condiciones abiertas, para una concentración total de Cu(II) de 0.02161 M y nitratos de 0.04322 M, con base en los resultados reportados por Ponce (2016).....	82
Figura 33. Gráfico de desviación estándar para Cu^{2+}	88
Figura 34. Gráfico de desviación estándar para Zn^{2+}	89
Figura 35. Gráfico de desviación estándar para Mg^{2+}	89
Figura 36. Gráfico de "área vs concentración" para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}	90
Figura 37. Gráfico de "CV vs concentración" para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}	91

Sumario de Tablas

Tabla 1. Concentraciones de los elementos de interés reportadas por Ponce (2016) en las muestras de sales eflorescentes S2 y S1 (antes del ajuste de pH)	2
--	---

Tabla 2 Ecuaciones para determinar el coeficiente de actividad con respecto a la fuerza iónica en el medio. Elaborada a partir de Skoog <i>et al.</i> (2013).....	8
Tabla 3. Tipos de equilibrios químicos. Elaborada a partir de Skoog <i>et al.</i> (2013).....	10
Tabla 4. Estados de oxidación, especies y concentraciones químicas de los elementos principales en suelos no contaminados al rededor del mundo (Essington, 2004)	20
Tabla 5. Reactivos sólidos.....	43
Tabla 6. Reactivos líquidos	43
Tabla 7. Equipos y materiales	44
Tabla 8. Condiciones de la fase móvil para la cuantificación por cromatografía iónica.....	48
Tabla 9. Ácidos carboxílicos útiles como agentes acomplejantes en la fase móvil	53
Tabla 10. Porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E1-S2 a 120 h	57
Tabla 11. Porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E2-S2	57
Tabla 12. Porcentaje de pérdida en solución de Zn(II) presente en el experimento E3-S2 con 0.03135 M de sulfatos	58
Tabla 13. Concentraciones molares promedio del sólido formado en el experimento E3-S2 a pH de 7.5	58
Tabla 14. Parámetros utilizados para la obtención de la K_{ps} del mineral lahnsteinita a pH de 7.5, con concentraciones iniciales totales de Zn(II) y sulfatos de 0.03135 M	60
Tabla 15. Parámetros estadísticos para el intervalo de confianza de la K_{ps} en la lahnsteinita	61
Tabla 16. Porcentaje de pérdida en solución de Zn(II) presente en el experimento E4-S2 con 0.0627 M de nitratos	63
Tabla 17. Porcentaje de la concentración en forma libre con respecto a la total para la obtención de la K_{ps} de la zincita	64
Tabla 18. Parámetros utilizados para la obtención de la K_{ps} del mineral zincita para una concentración inicial total de Zn(II) de 0.03135 M y nitratos de 0.0627 M.....	65
Tabla 19. Parámetros estadísticos para el intervalo de confianza de la K_{ps} en la zincita	65
Tabla 20. Porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E1-S1	69
Tabla 21. Concentraciones molares promedio del sólido formado en el experimento E1-S1.....	70
Tabla 22. Porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E2-S1	70
Tabla 23. Porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E3-S1	71
Tabla 24. Porcentaje de la concentración de cada ión en forma libre con respecto a la total, en función del pH para la obtención de la K_{ps} de la schulenbergita.....	73
Tabla 25. Parámetros utilizados para la obtención de la K_{ps} del mineral schulenbergita para una concentración inicial total de Zn(II) de 0.03258 M, de Cu(II) 0.02161 M y sulfatos de 0.05418 M.....	73
Tabla 26. Parámetros estadísticos para el intervalo de confianza de la K_{ps} en la schulenbergita.....	74
Tabla 27. Comparación entre las relaciones molares de la schulenbergita y la cristelita.....	74
Tabla 28. Resultados de DRX y porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E4-S1	75
Tabla 29. Porcentaje de la concentración en forma libre con respecto a la total para la obtención de la K_{ps} de la brocantita	77
Tabla 30. Parámetros utilizados para la obtención de la K_{ps} del mineral brocantita para una concentración inicial total de Cu(II) 0.02161 M y sulfatos de 0.05418 M	77

Tabla 31. Parámetros estadísticos para el intervalo de confianza de la K_{ps} en la brocantita.....	77
Tabla 32. Valores de K_{ps} para la brocantita (Modificada a partir de Zittlau <i>et al.</i> , 2013).....	78
Tabla 33. Resultados de DRX en el experimento E5-S1	78
Tabla 34. Resultados de DRX y porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E6-S1	81
Tabla 35. Parámetros utilizados para la obtención de la K_{ps} del mineral rouaita para una concentración inicial total de Cu(II) 0.02161 M y nitratos de 0.04322 M	83
Tabla 36. Parámetros estadísticos para el intervalo de confianza de la K_{ps} en la rouaita.....	83
Tabla 37. Características del método analítico.....	85
Tabla 38. Parámetros de repetibilidad a 10, 30 y 50 mg/L de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}	86
Tabla 39. Criterio de aceptación para la precisión bajo condiciones de repetibilidad	86
Tabla 40. Parámetros de reproducibilidad a 10, 30 y 50 mg/L de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}	87
Tabla 41. Criterio de aceptación para la precisión bajo condiciones de reproducibilidad	87
Tabla 42. Parámetros obtenidos para el sesgo.....	87
Tabla 43. Límite de detección y cuantificación para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}	89
Tabla 44. Datos de regresión lineal para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} desde 0.5 a 100 mg/L	90
Tabla 45. Intervalo de trabajo para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}	91

RESUMEN

En décadas pasadas, los terreros y jales generados durante los procesos mineros eran acumulados en grandes pilas o presas generalmente a la intemperie. Actualmente existen grandes extensiones de jales esparcidas por todo el país. En climas (semi)-áridos, estos jales presentan un fenómeno llamado eflorescencia, que consiste en la formación de sales en la superficie de los residuos mineros por insuficiente flujo de agua. Las sales eflorescentes son sales solubles en agua que se forman por la oxidación de los sulfuros presentes en los residuos mineros, a sulfatos. Dicha oxidación genera una alta acidez y disuelve la gran mayoría de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) presentes. Hoy en día, existen pocos estudios sobre los procesos geoquímicos que ocurren en jales localizados en estas zonas, a pesar de representar un riesgo de toxicidad debido al tamaño de partícula de las sales eflorescentes que ahí se generan. Dicho tamaño, nanoparticulado, les permite ser fácilmente transportadas por el viento y posiblemente ser respiradas. Los valores de pH de las sales eflorescentes son ácidos, pero en los pulmones se amortiguan a neutro, por lo que es importante caracterizar su composición química a dicho valor. En esta investigación se neutralizaron sales con altos contenidos de Mg, Cu y Zn (representativos de una zona de jales en Sonora) utilizando NaOH, y se manejaron las variables geoquímicas más relevantes: pH, velocidad de reacción, concentración de sulfatos y la presencia de otros EPTs reportados como típicos en sales eflorescentes, sobre dichas neutralizaciones. Las muestras fueron filtradas a través de membranas de ultracentrifugación de 3 kDa (< 2nm, aproximadamente) para evitar el paso de sólidos y, posteriormente, cuantificadas por cromatografía iónica (CI). La fase sólida se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), y para obtener los productos de solubilidad (K_{ps}), se utilizó el programa de modelación geoquímica MINEQL+ y las ecuaciones del equilibrio de solubilidad. Los resultados obtenidos muestran que los minerales formados se tratan de hidroxisulfatos de Zn y Cu con estequiometrias y cristalinidad variable. De dos de los cinco minerales obtenidos no se han encontrado reportados sus valores de K_{ps} , por lo que este trabajo aporta estos valores para sustancias que se forman en las condiciones biogeoquímicas de los jales mineros.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Antecedentes

Durante los procesos mineros, los residuos formados llamados jales se acumulan en grandes pilas o presas generalmente a la intemperie, muchas de las cuales son abandonadas cuando la mina se vuelve inactiva. El impacto ambiental de estos sitios de jales enriquecidos con materiales sólidos, frecuentemente en tamaños de partícula muy finos, proviene de sus altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) (Schaidler *et al.*, 2007).

En climas (semi-)áridos, ocurre un fenómeno de eflorescencia de sales de sulfatos ácidos solubles en la superficie de los jales mineros por el insuficiente flujo de agua, de tal manera que estas sales no se lixivian hacia horizontes muy profundos, y reaparecen recurrentemente en cada ciclo estacional de secas, siendo arrastradas por capilaridad en dirección a la superficie desde el interior del suelo/jal (Seoáñez, 1999; Nordstrom, 2012).

Hoy en día, existen pocos estudios sobre los procesos geoquímicos que ocurren en jales mineros localizados en regiones de climas áridos o semi-áridos, y este tipo de jales representan un alto riesgo de toxicidad a la salud humana y al medio ambiente, principalmente por vía atmosférica, debido a la presencia de EPTs.

La investigación propuesta es la continuación de una tesis de licenciatura (Ponce, 2016) en la que se caracterizaron sales eflorescentes de 3 sitios de jales mineros y se investigó su comportamiento al ser neutralizados sus pH, con el objeto de simular ya sea condiciones naturales de neutralización por la matriz sólida (calcárea) en que se encuentran, y/o durante la respiración pulmonar, en donde se amortigua el pH a la neutralidad. Se observó una precipitación de sólidos que se intentaron caracterizar tanto por composición elemental como por mineralogía. En varios casos de sólidos con altos contenidos de Mg, Zn y Cu, sólo se logró una caracterización parcial, ya sea porque no se identificaron minerales específicos con alguno

de los elementos precipitados, o porque no formaron sólidos cristalinos susceptibles a la identificación.

Para esta investigación se seleccionaron dos muestras (S1 y S2) que fueron tomadas de los jales situados en la mina “El Tecolote”. La muestra S2 posee altos contenidos de Mg y Zn, y la muestra S1 altos contenidos de Mg, Cu y Zn (Tabla 1).

Tabla 1. Concentraciones de los elementos de interés reportadas por Ponce (2016) en las muestras de sales eflorescentes S2 y S1 (antes del ajuste de pH)

Elemento	Muestra S2	Muestra S1
	Concentración [mg/g]	Concentración [mg/g]
Ca	23.5	44.93
Cu	0.89	218.18
Mg	31.41	94.06
Mn	17.72	25.77
Al	0.04	9.95
Zn	146.89	338.5
Na	1.22	4.5
As (EPT)	0.09	0.53
Cd (EPT)	2.11	4.64
Pb (EPT)	0.02	0.14

La mina “El Tecolote” se localiza en el municipio Pitiquito del estado de Sonora, México. Con una altura media de 810 m sobre el nivel del mar y con coordenadas: Longitud (dec): -111.532222 y Latitud (dec): 29.892778 (Nuestro México, 2009). El clima en este municipio es del tipo semiárido, teniendo una temperatura media máxima mensual de 31.4 °C en los meses de julio y agosto, y una temperatura media mínima de 12 °C en los meses de diciembre y enero. Las lluvias son escasas en el desierto, presentándose en los meses de octubre a enero con una precipitación de 241.8 mm (INAFED, 2018). La mina “El Tecolote” localizada en el interior del desierto de Sonora, se encuentra junto a la ciudad de Félix Gómez, conteniendo residuos de Cu, Zn y Ag desde 1988. Se sabe que anteriormente la zona fue utilizada como tiradero de jales de diferentes minas y actualmente se encuentra inactiva (Ponce, 2016).

1.2 Justificación

Las sales eflorescentes constituyen una forma altamente disponible de EPTs provenientes de jales mineros, que pueden afectar a los ecosistemas circundantes. Dichas sales, generalmente de tamaño nanoparticulado, ocurren en residuos mineros principalmente en climas (semi)-áridos, donde a través del viento, las partículas se resuspenden a la atmósfera representando así una fuente de exposición para los seres humanos. Vía el sistema respiratorio, los polvos de jales llegan a los pulmones donde por las condiciones de pH se neutralizan y precipitan. Por lo tanto, es de vital importancia caracterizar los sólidos formados ante esta neutralización, y que no están reportados en la literatura. La información que se genere en este proyecto será de gran importancia por la identificación de los productos de neutralización de sales eflorescente ácidas, y por la determinación de sus constantes de producto de solubilidad, las cuales podrán ser alimentadas en modelos de especiación geoquímica y utilizadas en remediación ambiental.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Caracterizar e identificar los sólidos formados al neutralizar el pH de sales eflorescentes con altos contenidos en Cu(II) y/o Mg(II) y Zn(II) en sus diferentes proporciones, cuantificando sus contenidos de metales (II) y sulfatos.

1.3.2 Objetivos específicos

- Desarrollar y validar el método de cuantificación por cromatografía iónica para el análisis de Mg(II), Zn(II) y Cu(II).
- Determinar las constantes de producto de solubilidad de los sólidos formados.
- Modelar los resultados experimentales de precipitación de las sales eflorescentes utilizando la especiación geoquímica y determinar los intervalos óptimos de concentración de SO_4^{2-} , y mínimos de pH, que disminuyan las concentraciones acuosas de Zn(II) generadas en los lixiviados en los jales mineros, a través de MINEQL+.

1.4 Hipótesis

1.4.1 Hipótesis general

Los sólidos precipitados al neutralizar el pH de las sales eflorescentes serán hidroxisulfatos en diferentes proporciones estequiométricas y de cristalinidad variable.

1.4.2 Hipótesis específicas

- El método analítico desarrollado por cromatografía iónica será preciso, exacto y útil para la cuantificación de Mg(II), Zn(II) y Cu(II) bajo las condiciones de trabajo.
- Sus constantes de producto de solubilidad podrán determinarse a través de las mediciones de concentraciones totales de sus especies en solución acuosa.
- Los resultados de caracterización y cuantificación permitirán realizar correctamente las modelaciones de especiación termodinámica en función del pH para las muestras de sales reales. Y las estequiometrias y las constantes de producto de solubilidad de los precipitados ayudarán a predecir el intervalo adecuado de SO_4^{2-} y de pH, en el que precipite la mayor cantidad de Zn(II), a través de MINEQL+.

CAPÍTULO 2

Marco teórico

2.1 Equilibrio químico

En los procesos químicos, las reacciones se encuentran en constante cambio, al término de estos cambios cada una de ellas llega a un equilibrio, es decir, a un estado en el que la relación de las actividades o las concentraciones de los productos y los reactivos no cambian. Un equilibrio químico no representa solo el fin de una reacción, en realidad, durante todo el proceso necesario para llegar al final de una reacción, los productos y reactivos van modificando sus relaciones pasando de un estado de equilibrio a otro (Skoog *et al.*, 2013).

Además, la posición de equilibrio es independiente del camino por el que este se alcanza, es decir, se pueden obtener resultados iguales partiendo de concentraciones diferentes en los reactivos.

Sin embargo, el equilibrio químico y/o su velocidad se verán alterados por 4 posibles variaciones al sistema, a decir:

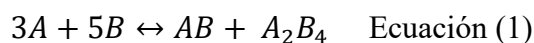
- La temperatura
- La presión
- La(s) concentración(es) total(es) de un(os) reactivo(s)
- La presencia de un catalizador

Dichas alteraciones se pueden predecir cualitativamente gracias al principio de Le Châtelier, el cual establece que la posición del equilibrio químico siempre se desplaza hacia la dirección que tiende a aliviar el efecto de un cambio aplicado. Así, un aumento en la concentración de los reactivos, por ejemplo, generará que la reacción se desplace a los productos más rápidamente y en mayor proporción (Day Jr y Underwood, 1989).

2.1.1 Balance de masa y carga

Para resolver problemas de equilibrios químicos se emplean 3 tipos de ecuaciones algebraicas: Expresión de las constantes de equilibrio, que posteriormente se explicarán y, ecuaciones de balance de masa y carga.

El balance de masa o materia relaciona las concentraciones de equilibrio de los diferentes solutos. Por ejemplo, supongamos que tenemos el siguiente equilibrio



Los balances de masa quedarían de la siguiente manera

$$[A]_{total} = [A] + [AB] + 2[A_2B_4] \quad \text{Ecuación (2)}$$

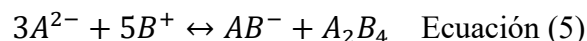
$$[B]_{total} = [B] + [AB] + 4[A_2B_4] \quad \text{Ecuación (3)}$$

Siendo $[A]$ la concentración de A, $[B]$ la concentración de B y así respectivamente.

Ahora, se sabe que las soluciones que contienen una o muchas sales disueltas son eléctricamente neutras, y a la igualdad en la concentración de las cargas negativas y las positivas se le llama balance de cargas. Es decir;

$$\frac{\# \text{ de moles con carga positiva}}{L} \equiv \frac{\# \text{ de moles con carga negativa}}{L} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Siguiendo con el ejemplo, supongamos que ahora conocemos las cargas de la especies



La condición de neutralidad se podrá establecer como sigue:

$$-2[A^{2-}] + [B^+] - [AB^-] = 0 \quad \text{Ecuación (6)}$$

Añadiendo los iones H^+ y OH^- que se encuentran en el medio (equilibrio de autoprotólisis del agua) y despejando las cargas positivas de las negativas, el balance de carga queda de la siguiente manera:

$$2[A^{2-}] + [AB^-] + [OH^-] = [B^+] + [H^+] \quad \text{Ecuación (7)}$$

2.1.2 Actividad

En química, el término actividad es definido como la concentración químicamente efectiva de una especie determinada por propiedades coligativas (aumento o disminución del punto de ebullición, por conductividad eléctrica o por efecto de acción de masa). La actividad está definida por la ecuación siguiente:

$$a_X = [X]^* \gamma_X \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde a_X es la actividad de la especie X, $[X]$ es la concentración molar de la especie X y γ_X es el coeficiente de actividad de la especie X (Skoog *et al.*, 2013).

2.1.2.1 Coeficiente de actividad (γ)

El coeficiente de actividad expresa la relación que existe entre la cantidad de un ion que interacciona con los demás iones que forman el sólido y la que interacciona con los demás iones de la solución. Dicho coeficiente varía con respecto a un importante parámetro en la química de las soluciones llamado fuerza iónica, la cual se representa por la letra “I” y se define por la siguiente ecuación:

$$I = \frac{1}{2} ([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 + \dots + [n]Z_n^2) \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde $[A]$, $[B]$, $[C]$ y $[n]$ son las concentraciones molares de los iones A, B, C y n, y Z_A , Z_B , Z_C y Z_n son las cargas de cada ion, respectivamente.

Algunas de las propiedades de los coeficientes de actividad son (Skoog *et al.*, 2013):

- Para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ion disminuye de manera significativa desde la unidad a medida que aumenta la carga de la especie.
- El coeficiente de actividad de una molécula sin carga es aproximadamente la unidad, sin importar el nivel de fuerza iónica.
- A una fuerza iónica dada, los coeficientes de actividad de los iones de la misma carga son aproximadamente iguales. Las pequeñas variaciones entre iones de la misma carga pueden correlacionarse con el diámetro efectivo de los iones hidratados.
- El coeficiente de actividad de una especie es una medida de la efectividad que tiene la especie con el equilibrio en el que se encuentra. En soluciones muy diluidas en las

cuales la fuerza iónica es mínima, esta efectividad se vuelve constante y el coeficiente de actividad es la unidad. En estas circunstancias, la actividad y la concentración molar son iguales. En soluciones que no están demasiado concentradas ($I \leq 0.1M$), el coeficiente de actividad para una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende solo de la fuerza iónica.

2.1.2.2 Ecuaciones para determinar el coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad se obtiene con base en la fuerza iónica de la solución, la teoría que se utiliza para obtenerlo se basa en la propuesta por Debye-Hückel. En ésta teoría ellos desarrollaron un modelo estructural para disoluciones diluidas de electrolitos verdaderos suponiendo que las desviaciones del comportamiento ideal son debidas exclusivamente a que los iones están cargados, por lo tanto, se considera que la disolución electrolítica está formada por un ion central que está situado solo en un medio continuo (Skoog *et al.*, 2013). A partir de esto, se han ido realizando ajustes o modificaciones empíricas para hacer coincidir los resultados experimentales a los teóricos, con el único fin de obtener valores más exactos. En la Tabla 2 se enlistan las ecuaciones que se deben utilizar dependiendo la fuerza iónica que se tenga.

Tabla 2 Ecuaciones para determinar el coeficiente de actividad con respecto a la fuerza iónica en el medio. Elaborada a partir de Skoog *et al.* (2013)

Rango de "I" (M)	Nombre de la ecuación	Ecuación
$I \leq 0.02$	Limitante de Debye-Hückel	$-\log\gamma_X = A * z_X^2 * \sqrt{I}$ Ecuación (10)
$0.02 \leq I \leq 0.2$	Ampliada de Debye-Hückel	$-\log\gamma_X = \frac{A * z_X^2 * \sqrt{I}}{1 + a_X * B * \sqrt{I}}$ Ecuación (11)
$I \geq 0.2$	Extendida de Debye-Hückel Aproximación de Davies	$-\log\gamma_X = \frac{A * z_X^2 * \sqrt{I}}{1 + a_X * B * \sqrt{I}} + [X] * I$ Ecuación (12)

Dónde:

- γ_A = Coeficiente de actividad de X.
- A = Constante en función del disolvente, la temperatura, la constante dieléctrica y el número de Avogadro, y que a 25 °C y en agua es igual a 0.5085.
- Z_X = Carga de la especie X.

- a_X = Diámetro efectivo de hidratación del ion X (en nanómetros).
- B= Constante en función de la constante dieléctrica del disolvente y la temperatura, y que a 25 °C y en agua es igual a $3.281 \text{ M}^{1/2}/\text{nm}^{-1}$.
- [X]= Es la concentración que se agrega para corregir la desviación generada por la formación de pares iónicos, la polarización de los iones, la no uniformidad de la constante dieléctrica del disolvente, etc.

Existen otros modelos que tienen ecuaciones útiles para obtener el coeficiente de actividad a fuerzas iónicas altas, como lo son el modelo de Bromley o el modelo de Pitzer, todos ellos basados en la ecuación de Debye-Hückel. Pero aún sigue siendo con la aproximación de Davies como mayormente a nivel mundial suelen calcularse los coeficientes de actividad de los iones a $I \geq 0.2 \text{ M}$.

2.1.3 Constante de equilibrio

Las expresiones de las constantes de equilibrio son ecuaciones algebraicas que describen la influencia de las actividades (o presiones, si son gases) de las sustancias, que tienen sobre el estado de equilibrio químico, y dependen de la temperatura. Su importancia radica en que permiten predecir termodinámicamente la dirección y cuantitatividad de una reacción química (Harris, 2006).

Para ejemplificar, analicemos el siguiente equilibrio:



En donde las letras mayúsculas representan las fórmulas de las especies participantes y las minúsculas los números enteros más pequeños necesarios para balancearlas.

La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción será:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad \text{Ecuación (14)}$$

Los términos “ a ” representan la actividad del soluto disuelto, aunque si se tratara de un gas, se utilizaría la presión parcial de este.

Además, si las especies representan a un líquido puro, un sólido puro o el disolvente, ninguno de éstos aparece en la expresión pues se les otorga un valor numérico igual a uno (Harris, 2006).

En la Química Analítica existen diferentes tipos de equilibrios y, por ende, diferentes constantes de equilibrio. La Tabla 3 enlista aquellas que son de mayor importancia.

Tabla 3. Tipos de equilibrios químicos. Elaborada a partir de Skoog *et al.* (2013)

Tipo de equilibrio	Nombre y símbolo de la constante de equilibrio
Equilibrio heterogéneo entre una sustancia poco soluble y sus iones en una solución saturada	Producto de solubilidad, K_{ps}
Disociación de un ácido o base débil	Constante de disociación, K_a o K_b
Formación de un ion complejo	Constante de formación, K_f o Constante de formación global, β_n
Oxidación-reducción	Constante de oxidación-reducción, K_{redox}
Distribución entre disolventes inmiscibles	Constante de distribución, K_d

En esta tesis, trabajaremos con los equilibrios de solubilidad en función del pH que presentan las sales que se generan en los residuos mineros con altos contenidos de Cu(II), Zn(II) y Mg(II).

2.1.4 Precipitación

La precipitación es un proceso en el que se obtiene un sólido a partir de una solución, éste fenómeno es importante porque permite separar, recuperar o eliminar analitos de interés de una matriz. Al sólido formado se le conoce como precipitado y para que este se forme debió ocurrir primero una reacción química, una evaporación o cambio en la polaridad del disolvente, o por un enfriamiento repentino.

Cuando la precipitación ocurre, se dice que la solución está saturada, es decir, que el límite de soluto que el solvente puede dispersar se ha excedido, a dicho límite se le conoce como

solubilidad y se determina gracias al equilibrio entre productos y reactivos en la solución (Day Jr y Underwood, 1989).

2.1.4.1 Formación de un precipitado

El tamaño de las partículas del sólido formado es muy variable, se pueden obtener suspensiones coloidales (10^{-7} a 10^{-4} cm de diámetro) cuyo proceso de separación es más complicado pues no tienden a sedimentarse ni a filtrarse fácilmente, hasta suspensiones cristalinas cuyos diámetros son del orden de décimas de mm o mayores, lo que facilita su separación (Day Jr y Underwood, 1989).

A pesar de que la formación de precipitados se ha estudiado por siglos, el mecanismo del proceso aún no se entiende muy bien en muchos casos. Lo que sí se conoce son las variables experimentales que afectan el tamaño de las partículas, dichas variables son: la solubilidad del precipitado, la temperatura, la concentración de los reactivos y la velocidad con la que se mezclan.

Un parámetro que es utilizado para tratar de explicar cualitativamente estas variables es la sobresaturación relativa:

$$\text{Sobresaturación relativa} = \frac{Q-S}{S} \quad \text{Ecuación (15)}$$

Donde Q es la concentración molar del soluto en cualquier momento y S la solubilidad en el equilibrio. Así, cuando la sobresaturación relativa es grande, el precipitado tiende a ser coloidal, mientras que cuando es pequeña, el tamaño del sólido formado es mayor.

El mecanismo por el cual al día de hoy se cree que ocurre la precipitación viene dado por dos procesos distintos pero que pueden interaccionar al mismo tiempo; la nucleación y el crecimiento de partícula (Skoog *et al.*, 2013).

Toda precipitación comienza con una nucleación, ésta se define como el proceso en el cuál se juntan un número mínimo de átomos, iones o moléculas para formar un sólido estable. En la Figura 1 se muestra dicha unión, que en realidad es un enlace, entre el anión (circulo de color rojo) y el catión (circulo de color azul), formando un sólido (círculos de color verde).

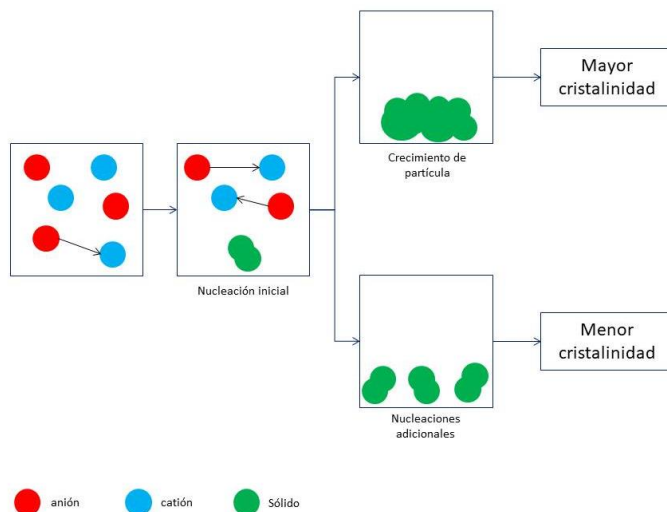


Figura 1. Formación de un precipitado. Autoría propia

Posteriormente, ocurrirán nucleaciones adicionales o el crecimiento del núcleo ya formado (crecimiento de partícula). Así, si predomina la nucleación adicional se obtendrán partículas más pequeñas, mientras que si predomina el crecimiento de partícula formaremos partículas de mayor tamaño (mayor cristalinidad).

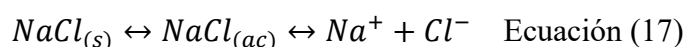
2.1.4.2 Solubilidad (efecto del ion común y salino)

Como vimos, la formación de un precipitado depende de la solubilidad del mismo, que se expresa en mol/L o g/L. La solubilidad, en general, no solo implica el hecho de disolverse, sino que también lleva consigo la separación del soluto en iones, átomos o moléculas. Gracias a esto, es posible decir que la solubilidad total (S_T) es la sumatoria de dos tipos de solubilidad; la solubilidad intrínseca (S_i) y la solubilidad (S).

$$S_T = S_i + S \quad \text{Ecuación (16)}$$

Donde S_i corresponde a las interacciones intermoleculares que hay entre soluto y solvente, lo que conlleva a que un sólido se disuelva mas no se disocie. Mientras que S implica las interacciones intramoleculares del soluto, permitiendo que el sólido ya disuelto se disocie (Skoog *et al.*, 2013).

Veamos un ejemplo: cloruro de sodio (soluto) en agua (solvente):



La S_i correspondería al 1er. Equilibrio de izquierda a derecha, mientras que S implicaría el segundo.

Generalmente, $S \gg S_i$ por lo que entendemos que $S_T = S$, y así la solubilidad intrínseca se toma en cuenta poco y se asume que con la solubilidad ya se engloban ambos procesos. Esto es cierto, la mayoría de las veces, cuando el disolvente es agua pero cuando no es así la solubilidad intrínseca juega un papel muy importante en la solubilidad total.

Cuando se desean realizar cálculos de equilibrio, se debe tener en cuenta dos efectos muy comunes que modifican la fuerza iónica, y por ende, la solubilidad.

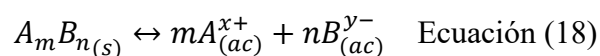
El primero de ellos se conoce como efecto salino, este efecto tiene su origen en las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión que existen entre los iones que participan en el equilibrio, y los que no. Debido a ello, cada ion de la especie disociada que está en el equilibrio de interés se rodea por un exceso de iones con carga opuesta, logrando así que el ion ya rodeado tenga una menor atracción con su contraión con el que estaba en equilibrio; aumentando la solubilidad.

El segundo efecto se conoce como efecto del ion común, al igual que en el primer efecto, aquí también intervienen las fuerzas electrostáticas. Supongamos que tenemos una solución en equilibrio en la cual los iones del soluto tienen una concentración dada, a la par, sabemos que también en la solución se agregaron otros iones y uno de ellos es igual a uno de los iones provenientes del soluto (ya sea el catión o el anión). Ahora tenemos una mayor concentración de uno de los iones del soluto. Al aumentar la cantidad de un ion que está en solución aumentamos la atracción que existe entre dicho ion y su contraión, así, la solubilidad disminuirá pues más fácilmente los iones formarán el precipitado (Harris, 2006).

2.1.4.3 Constante de producto de solubilidad

La solubilidad se expresa a través de una constante, debido a que es un equilibrio químico. Con base en la Tabla 3, dicha constante es la K_{ps} y expresa el equilibrio heterogéneo que existe entre una sustancia ligeramente soluble y sus iones en una solución saturada.

Utilizaremos la siguiente reacción para obtener la relación que hay entre la K_{ps} y la solubilidad



La constante de equilibrio será:

$$K_{eq} = \frac{(A^{x+})^m * (B^{y-})^n}{(A_mB_n)} \quad \text{Ecuación (19)}$$

Si la actividad de un sólido es igual a la unidad

$$K_{ps} = (A^{x+})^m * (B^{y-})^n \quad \text{Ecuación (20)}$$

Sabemos que hay “m” moles de A y “n” moles de B, tenemos mS y nS respectivamente (siendo S la solubilidad), por lo que al sustituir:

$$K_{ps} = (mS)^m * (nS)^n \quad \text{Ecuación (21)}$$

Si “m” y “n” son numéricos y conocemos la K_{ps} , podemos despejar y conocer la solubilidad del sólido de ésta ecuación.

Para mayor alcance de entendimiento, volvamos al ejemplo del NaCl en agua (Ecuación 17)

Su K_{eq} será

$$K_{eq} = \frac{(Na^+)^1 * (Cl^-)^1}{(NaCl_{(s)})} \quad \text{Ecuación (22)}$$

Su K_{ps} será

$$K_{ps} = (Na^+)^1 * (Cl^-)^1 \quad \text{Ecuación (23)}$$

Por lo tanto, su solubilidad será igual a

$$K_{ps} = (1S)^1 * (1S)^1 = 2S \quad ; \quad S = \frac{K_{ps}}{2} \quad \text{Ecuación (24)}$$

La constante del producto de solubilidad expresa la disolución del sólido, para la reacción que expresa la formación del sólido la constante cambia de nombre y se llama ahora constante de formación (K_f) y se expresa como:

$$K_f = \frac{1}{K_{ps}} \quad \text{Ecuación (25)}$$

En la mayoría de los programas de especiación geoquímica, las constantes de formación se expresan en términos de protones, no de los iones hidroxilo. Por lo que todos aquellos sólidos que contengan iones OH⁻ y sean liberados al disociarse, deben ser sustituidos por H⁺ utilizando la constante del producto iónico de disociación del agua (K_w).

2.1.4.4 Índice de saturación

Para conocer qué es el índice de saturación, una herramienta ampliamente utilizada en la especiación geoquímica, primero debemos conocer lo que es el producto iónico (PI).

El PI expresa un equilibrio que puede o no ser el de la solubilidad (K_{ps}) para un soluto en una solución, es decir, es la relación de las concentraciones de los iones antes, al igual o después del equilibrio de solubilidad. La forma de expresar el PI es igual que el de la K_{ps} (Skoog *et al.*, 2013).

Gracias al PI y a la K_{ps} se puede determinar el índice de saturación

$$\text{Índice de saturación (IS)} = \log(PI) - \log(K_{ps}) = \log \frac{PI}{K_{ps}} \quad \text{Ecuación (26)}$$

Un IS= 0 indica que la solución está saturada, es decir, que PI=K_{ps}, nos encontramos en el equilibrio de solubilidad, e indica la posible presencia del sólido.

Cuando el IS>0, la solución está sobresaturada, es decir, que PI>K_{ps}, nos hemos pasado del equilibrio de solubilidad y las probabilidades de que se forme el sólido aumentan.

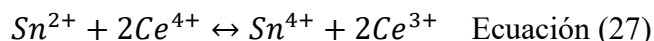
Y, cuando el IS<0, la solución no está saturada, PI<K_{ps}, aún no estamos en el equilibrio de solubilidad y no se puede formar el sólido.

2.1.5 Oxidación-reducción

Algunos equilibrios de solubilidad pueden proceder acoplados a un proceso de oxidación-reducción donde el compuesto se solubiliza y se reduce o bien se oxida y se precipita, por ejemplo. Las reacciones de oxidación-reducción, algunas veces abreviadas como redox, son reacciones de intercambio de electrones. Ocurren ampliamente en el ambiente por los diferentes potenciales de oxidación y de reducción de muchas especies presentes.

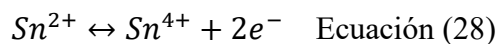
Se dice que hay oxidación cuando una especie pierde electrones, y reducción cuando ganan electrones. También, se dice que una especie es un agente oxidante cuando hace que la otra especie que interviene en el proceso se oxide (y por tanto el agente oxidante se reduce), mientras que un agente es reductor cuando hace que una especie se reduzca (y por tanto el agente reductor se oxida) (Day Jr y Underwood, 1989).

Supongamos que tenemos la siguiente reacción



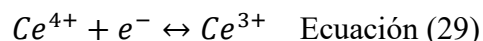
El elemento que se oxidó es el estaño pues pasó de Sn^{2+} a Sn^{4+} (perdió 2 electrones), además, es el agente reductor (y la especie reducida) pues es el que cede los electrones al cesio.

Reacción de semi-celda de oxidación



Al inverso, el elemento que se reduce es el cesio pues pasó de Ce^{4+} a Ce^{3+} (ganó 1 electrón), además, es el agente oxidante (y es la especie oxidada) pues es el que acepta los electrones.

Reacción de semi-celda de reducción



Un par redox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ o $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$) puede actuar como oxidante o reductor dependiendo de su potencial normal estándar. Este potencial se mide con respecto a un electrodo de referencia en volts (V), generalmente se utiliza el Electro Normal de Hidrógeno (ENH) aunque también puede hacerse con respecto al Electrodo de Calomel Saturado (ESC) o Ag/AgCl y se ajusta con respecto al de hidrógeno (Skoog *et al.*, 2013).

2.2 Suelo

La importancia del suelo a lo largo del tiempo ha recaído en su productividad, es decir, desde el aprovechamiento de sus recursos para la obtención de algún producto o servicio específico. La agricultura y otras técnicas de aprovechamiento del suelo han sido tan favorables como dañinas al mismo tiempo, es por esto que la pedología (ciencia que estudia la génesis, la

clasificación y la distribución del suelo) surge como una disciplina que se encarga de verlo no solo como una fuente de recursos monetarios, sino como un centro de información que puede evidenciar el uso, el tipo de vida y los procesos ambientales que han ocurrido a lo largo del tiempo; a través de sus características físicas, químicas y biológicas.

El suelo es aquella capa superficial de la corteza que es dinámica (en constante cambio) y que actúa como interfase con la atmósfera, la biosfera, la hidrosfera y la litosfera pues contiene elementos de todas ellas. Por lo que para entender un suelo, se necesita conocer un poco de meteorología, química, ecología, hidrología, geomorfología, geología y algunas otras ciencias relacionadas al tema (Schaetzl y Anderson, 2005).

2.2.1 Proceso de formación

Al proceso de formación del suelo se le llama edafogénesis (Schaetzl y Anderson, 2005). Un suelo se forma, principalmente, a partir del intemperismo de la roca madre debido a agentes climáticos que provocan una separación física de los componentes y, posteriormente, una alteración en la química de los constituyentes mineralógicos. Con el paso del tiempo, este proceso suele repetirse hasta tener una roca madre más o menos modificada si el relieve y las condiciones climatológicas lo permiten (Figura 2-1).

Una vez que se ha modificado la roca, y debido a la porosidad formada y a otras propiedades físicas, los líquenes, las cianobacterias y algunos musgos comienzan a crecer en ella. Estos habitantes ayudan a la formación de un suelo porque liberan sustancias químicas capaces de reaccionar con los componentes mineralógicos expuestos de la roca madre. Cuando se obtienen algunos milímetros de roca intemperizada, es momento de que algunos vegetales con raíz no muy profunda comiencen a crecer, junto con los primeros habitantes, los vegetales ayudarán a la formación de la materia orgánica del suelo (Figura 2-2).

Por último, la formación del suelo continuará debido al intemperismo químico, físico y biológico que actúe sobre el mismo, y nuevos horizontes se formarán: capas horizontales que son parte del perfil y que tienen características propias que los diferencian entre ellos (Figura 2-3). Así, con el paso del tiempo se tendrán suelos poco o muy profundos que permitirán el crecimiento de otra vegetación de mayor tamaño que estará en equilibrio con los animales que ahí existan (Figura 2-4).

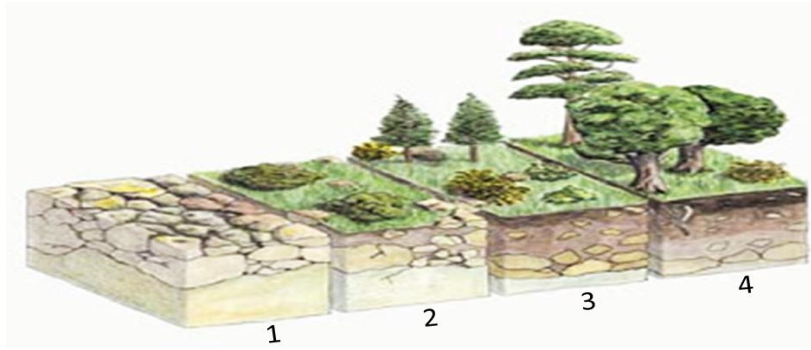


Figura 2. Proceso de formación del suelo (Catalán, 2017)

Las características de un suelo se obtienen gracias a los cinco factores formadores de suelo (Jenny, 1941):

- **Material parental:** El tipo de roca (química de la roca) que se encuentra de manera natural en el sitio generará suelos con diferentes características. La formación del suelo será más rápida o más lenta si la roca madre tiene una composición química fácil o difícil de intemperizar, respectivamente.
- **Clima:** Su mayor aporte proviene de la temperatura y la humedad, ya que a mayor temperatura y humedad el intemperismo es más intenso, y así, la roca madre se ve más afectada.
- **Relieve:** Si bien es cierto que el material parental y el clima son más importantes, la orientación geográfica juega un papel muy significativo. En zonas llanas se forman suelos más profundos (poca erosión) mientras que en zonas con pendientes la profundidad o la formación de un suelo es escaso (mayor erosión, menor infiltración del agua).
- **Organismos:** La actividad de los diferentes organismos que se encuentren en él ayudarán a la formación de suelos diferentes, todo depende de las condiciones del sistema para que crezcan diferentes organismos y que cada uno de ellos realice diferentes procesos de intemperismo. Además, los organismos forman parte fundamental de los diferentes ciclos biogeoquímicos que permiten la circulación de nutrientes del suelo con la litósfera, atmósfera e hidrósfera.

- **Tiempo:** La formación de los suelos maduros es de miles de años. Se dice que un centímetro de suelo tarda en formarse de 100 a 400 años, por lo que el tiempo es de suma importancia.

2.2.2 Composición química del suelo

Conocer la química del suelo es fundamental para comprender los procesos que regulan la transferencia de sustancias entre las fases del suelo (sólida, gaseosa y líquida). Integrando estos procesos individuales en un conjunto completo de reglas, podemos predecir y gestionar si habrá retención o eliminación de sustancias.

El suelo es un sistema que está conformado por mezclas de minerales y restos orgánicos. Se considera que el porcentaje en volumen de un suelo superficial en buenas condiciones para el crecimiento es como el que se muestra en la Figura 3.

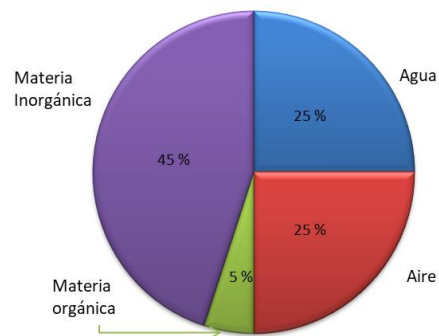


Figura 3. Composición volumétrica porcentual del suelo. Elaborado a partir de Buckman (1991)

Además, la fase sólida del suelo, generalmente se puede dividir en tres; los minerales (materia inorgánica), humus (materia orgánica) y biota (organismos vivos). Muy diferente a la fase sólida, la fase acuosa y la gaseosa son fases de unión, es decir, son fases que acumulan sustancias en la interface entre los minerales y humus que permiten que haya un mayor transporte de estos en el suelo.

El suelo es un sistema abierto, por lo que la energía y la materia pueden entrar y salir, esto puede ser de manera natural o antropogénica, siendo ésta última la más dañina, generalmente. Las formas de entrada de materia pueden ser por lluvias, depositación de partículas atmosféricas, absorción de nutrientes por las plantas, fertilizantes y otras maneras antropogénicas. La salida de materia del suelo puede ser por evaporación, transpiración,

difusión de gases (CO₂, NH₃, O₂), volatilización (compuestos orgánicos) y erosión (Essington, 2004).

En general, los elementos que se encuentran en la superficie de la Tierra durante su creación (aquellos más volátiles y más ligeros) son esenciales en el crecimiento de plantas y animales. Por el contrario, los elementos más pesados y menos volátiles que se concentran en el núcleo de la Tierra no son esenciales. Con excepción del molibdeno, estaño y yodo, ningún elemento con una masa atómica mayor que la del selenio (78.96 g/mol) es esencial para la vida.

En la Tabla 4 se muestran las concentraciones (mediana y rango), las especies químicas de importancia y los estados de oxidación que existen de cada elemento, principalmente, en suelos no contaminados de alrededor del mundo.

Tabla 4. Estados de oxidación, especies y concentraciones químicas de los elementos principales en suelos no contaminados al rededor del mundo (Essington, 2004)

Elemento (símbolo) <i>*Esenciales para las plantas a ciertas concentraciones</i>	Concentración en el suelo mediana(rango) [mg/Kg]	Estados de oxidación relevantes	Especies químicas acuosas de importancia (no se incluyen los complejos solubles)
Los componentes mayoritarios en suelos orgánicos y en la materia orgánica del suelo			
Oxígeno (O)*	490,000	O ⁰ , O ²⁻	O ₂ (g), H ₂ O
Carbono (C)*	20,000(7000-500,000)	Orgánico, C ⁴⁺	CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ CO ₃ , CO ₂ (g)
Nitrógeno (N)*	2,000 (200-5,000)	Orgánico, N ⁴⁺ , N ³⁻	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , NH ₃ (g)
Fósforo (P)*	800 (35-5,300)	Orgánico, P ⁴⁺	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻
Azufre (S)*	700 (30-1,600)	Orgánico, S ⁶⁺ , S ²⁻	SO ₄ ²⁻ , H ₂ S (g), HS ⁻ , S ²⁻
Elementos más abundantes en suelos con alto contenido de minerales			
Silicio (Si)*	330,00(250,000-410,00)	Si ⁴⁺	H ₄ SiO ₄
Aluminio (Al)	71,000(10,00-300,000)	Al ³⁺	Al ³⁺ , AlOH ²⁺ , Al(OH) ₂ ⁺ , Al(OH) ₃ , Al(OH) ₄ ⁻
Hierro (Fe)*	40,000(2,000-550,000)	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , FeOH ²⁺ , Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₃ , Fe(OH) ₄ ⁻
Otros elementos mayoritarios			
Calcio (Ca)*	15,000(700-500,000)	Ca ²⁺	Ca ²⁺

Tabla 4. Estados de oxidación, especies y concentraciones químicas de los elementos principales en suelos no contaminados al rededor del mundo (Essington, 2004)

Elemento (símbolo) *Esenciales para las plantas a ciertas concentraciones	Concentración en el suelo mediana(rango) [mg/Kg]	Estados de oxidación relevantes	Especies químicas acuosas de importancia (no se incluyen los complejos solubles)
Potasio (K)*	14,000(80-37,000)	K ⁺	K ⁺
Magnesio(Mg)*	5,000(400-9,000)	Mg ²⁺	Mg ²⁺
Sodio (Na)*	5,000(150-25,000)	Na ⁺	Na ⁺
Titanio (Ti)	5,000(150-25,000)	Ti ⁴⁺	Ti ^{IV}
Manganeso (Mn)*	1,000(20-10,000)	Mn ²⁺	Mn ²⁺
Elementos micro y traza			
Bario (Ba)	500(100-3,000)	Ba ²⁺	Ba ²⁺
Zirconio (Zr)	400(60-2,000)	Zr ⁴⁺	Zr ^{IV}
Estroncio (Sr)	250(4-2,000)	Sr ²⁺	Sr ²⁺
Fluor (F)*	200 (20-700)	F ⁻	F ⁻
Cloro(Cl)*	100(8-1,800)	Cl ⁻	Cl ⁻
Zinc (Zn)*	90(1-900)	Zn ²⁺	Zn ²⁺
Vanadio (V)*	90(3-500)	V ⁴⁺ , V ⁵⁺	VO ²⁺ , VO ₂ ⁺ , VO ₂ (OH) ₂ ⁻ , VO ₃ (OH) ²⁻
Cromo (Cr)*	70(5-1,500)	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺	Cr ³⁺ , HCrO ₄ ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻
Niquel (Ni)*	50(2-750)	Ni ²⁺	Ni ²⁺
Plomo (Pb)	35(2-300)	Pb ²⁺	Pb ²⁺
Cobre (Cu)*	30(2-250)	Cu ²⁺	Cu ²⁺
Litio (Li)	25(3-350)	Li ⁺	Li ⁺
Boro (B)*	20(2-270)	B ³⁺	B(OH) ₃ , B(OH) ₄ ⁻
Bromo (Br)	10(1-110)	Br ⁻	Br ⁻
Cobalto (Co)*	8(0.05-65)	Co ²⁺	Co ²⁺
Arsénico (As)*	6(0.1-40)	As ³⁺ , As ⁵⁺	HAsO ₃ ²⁻ , HAsO ₄ ²⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻
Molibdeno (Mo)*	1.2(0.1-40)	Mo ⁴⁺	MoO ₄ ²⁻
Selenio (Se)*	0.4(0.1-2)	Se ⁴⁺ , Se ⁶⁺ , Se ²⁻	HSeO ₃ ⁻ , SeO ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , Se ²⁻
Cadmio (Cd)	0.35(0.01-2)	Cd ²⁺	Cd ²⁺
Mercurio (Hg)	0.06(0.01-0.5)	Hg ²⁺ , Hg ⁺ , Hg ⁰	Hg(OH) ₂ , Hg ₂ ²⁺ , Hg(l), Hg(g)

2.3 Minería

Desde los inicios de la civilización, el hombre ha utilizado los recursos naturales para la fabricación de sus herramientas, cuando dichos recursos comenzaron a ser de difícil alcance, se comenzó a buscarlos en zonas más retiradas o a profundidad. Así es como surge la minería, una actividad económica primaria (los minerales se toma directamente de la naturaleza) que ha sido utilizada por siglos.

La minería es toda aquella actividad productiva en la que se extraen, explotan y/o benefician los minerales depositados en el suelo y en el subsuelo (INEGI, 2016).

2.3.1 Minería en México

Cuando hablamos de minería mexicana tendemos a remontarnos desde el período de la conquista española, considerando que los avances obtenidos por los prehispánicos que habitaban nuestro país fueron de poca o nula importancia. Sin embargo, en realidad, existen indicios importantes sobre los conocimientos minero-metalúrgicos de los pueblos prehispánicos. En muchos lugares de México se han encontrado restos de los trabajos mineros que los indígenas realizaron empleando el método de torrefacción, es decir, calentando la pared rocosa y fracturándola por medio del enfriamiento súbito con agua.

Aunque el verdadero auge de la minería comenzó con la colonización, cuando los europeos utilizaron sus fundamentos químicos y físicos para la explotación de minerales a mayor profundidad (Muñoz, 1986).

Hoy en día, en México la Industria Minera Ampliada que es el conjunto de actividades directamente relacionadas a la minería de minerales metálicos y no metálicos, cuenta con 28 clases de actividades pertenecientes a la extracción, beneficio y otros servicios relacionados (INEGI, 2016), y en cuanto al sector minero-metalúrgico, su contribución al producto interno bruto (PIB) nacional es del 4% (Secretaría de Economía, 2018).

De acuerdo con el valor que representan para México, el país destaca en la exportación de plata (Ag), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), hierro, (Fe), manganeso (Mn), azufre (S), sal (NaCl), fluorita (CaF₂), yeso (CaSO₄·2H₂O) y barita (BaSO₄), principalmente.

Dada la riqueza en los metales pesados antes mencionados, los residuos minero-metalúrgicos del país a su vez son ricos en minerales de los mismos metales, siendo los de Zn(II) y Cu(II) entre los más solubles. En el 2013, México produjo 409,172 toneladas de cobre, siendo Zacatecas y Sonora los estados con mayor producción. Y para el zinc, la producción fue de 420,915 toneladas, siendo los estados con mayor producción de este metal Chihuahua, San Luis Potosí y Zacatecas (INEGI, 2014).

2.3.2 Residuos mineros

Durante el periodo de la minería temprana, la legislación en los países y las técnicas de remediación eran mucho menos estrictas que hoy en día, los residuos de las minas eran acumulados habitualmente en grandes pilas o presas (jales) en las inmediaciones de la mina (Pascaud *et al.*, 2015). Una vez que el mineral se agotaba, las compañías cerraban o se mudaban dejando sus desechos mineros a la intemperie.

Del volumen total del material extraído, alrededor del 90% son desechos de mina (Jamieson, 2011). Generalmente el 50% de los residuos de mina es ganga (material que no tiene valor económico), una pequeña cantidad de mineral de interés no recuperado y, el restante, corresponde a residuos líquidos que suelen ser enviados a un segundo proceso para intentar recuperar metales de interés. En cuanto a las emisiones atmosféricas de la fundición, su mayor componente suele ser SO_{2(g)} y material particulado.

En algunas minas, si las emisiones contienen más del 7% de azufre suelen utilizarse para producir ácido sulfúrico. Mientras que una emisión con menos de 0.5% de SO₂ se pasa a través de un dispositivo electrostático para eliminar la mayor cantidad de material particulado antes de liberarlo a la atmósfera (USDOE, 2002).

Los jales mineros varían notablemente en sus características físicas y químicas debido a que la composición de los mismos depende del mineral del que proceden. Características como la densidad, la permeabilidad, la porosidad, entre otras, les permiten comportarse de manera diferente, incluso entre jales mineros de composición química similar (Lottermoser, 2010).

El impacto de estos sitios de jales enriquecidos con materiales sólidos, frecuentemente en tamaños de partícula muy finos, proviene de las altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos que contienen (Schaidler *et al.*, 2007).

2.3.3 Procesos de oxidación y reducción en residuos mineros

Debido a la constante exposición a diferentes condiciones climáticas que presentan los residuos mineros, las reacciones de oxidación y reducción ocurren de manera continua. Uno de los problemas a que se enfrentan con mayor regularidad los residuos de mina es a la presencia de aire y lluvia, los cuales actúan como medio de intercambio electrónico entre especies.

Para conocer qué tipos de reacciones oxido-reductoras pudiesen ocurrir, debemos de tener en cuenta de qué tipo de residuos mineros se trata (composición química), los periodos de lluvias y el clima, principalmente. Además, existen microorganismos capaces de interactuar con los jales bajo las condiciones que presentan, aumentando así la peligrosidad de los residuos. Los procesos de oxidación y reducción en residuos mineros ocurren principalmente porque las fases mineralógicas no se encuentran en equilibrio termodinámico con el ambiente en el que están (Lottermoser, 2010).

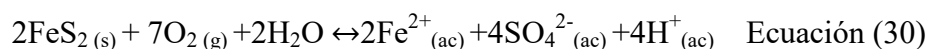
2.3.4 Drenaje ácido de mina

El problema más común y crítico que ocurre de oxidación en residuos mineros es el drenaje ácido de mina (DAM). Este problema mundial comienza con la disolución oxidativa de los desechos ricos en sulfuros, principalmente la pirita (FeS_2), un mineral muy común que suele encontrarse en una multitud de formaciones geológicas que van desde depósitos sedimentarios hasta vetas hidrotermales. Esto ocurre porque los sulfuros son estables solo bajo condiciones altamente reductoras.

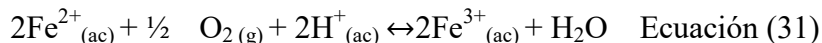
En estos desechos ricos en sulfuros, el azufre se encuentra químicamente reducido, y al oxidarse a sulfato se liberan fácilmente a la fase acuosa protones y iones metálicos. En el caso de la pirita, la liberación de protones y la posterior oxidación del Fe promueven una mayor disolución y liberación de iones a este ambiente a partir de los residuos adyacentes, generando así, un proceso cíclico que forma sólidos mineralógicos meta-estables (Masindi, 2016).

Este proceso puede ser descrito a partir de cuatro reacciones fundamentales:

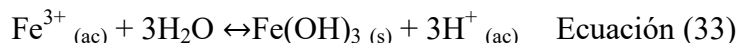
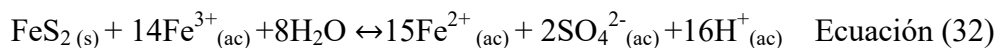
- 1) La oxidación/disolución de la pirita debido a la oxidación del sulfuro



2) La oxidación del hierro ya en disolución



3) El Fe^{3+} contribuyendo a la oxidación de la pirita y la hidrólisis de la misma produciendo grandes cantidades de protones que acidifican al medio.



En ausencia de microorganismos, la tasa de oxidación de la pirita por el Fe^{3+} es controlada por la tasa de oxidación del Fe^{2+} . A pH de 3 la oxidación de la pirita por el Fe^{3+} es de 10 a 100 veces más rápida que la oxidación que pueda generar el oxígeno en la pirita (Dold, 2010). Mientras que en presencia de microorganismos, como lo son los *Thiobacillus ferroxidans* y *Leptospirillum ferroxidans*, la oxidación es acelerada debido a que estos fungen como catalizadores (utilizan como fuente de energía al hierro) aumentando la liberación de protones al medio (Nordstrom y Survey, 2012).

El Fe^{3+} que precipita como hidróxido de hierro (III), es el posible producto final de una serie de minerales meta-estables como lo son la ferrihidrita, schwermannita, goethita y la jarosita. La estabilidad de estos minerales dependerá de las condiciones de pH y del potencial en la solución. A pH altos se favorece la precipitación de oxihidróxidos de hierro, mientras que a pH bajos los cationes de hierro permanecen en solución o se forman hidroxisulfatos de Fe(III) (jarositas y/o schwertmannita) (Lottermoser, 2010).

2.4 Minerales

Desde el punto de vista científico un mineral es un sólido que tiene un origen natural o antrópico, usualmente cristalino, inorgánico y que tiene propiedades químicas y físicas específicas (Blackburn y Dennen, 1988).

2.4.1 Características generales

La cristalización o la disolución de un mineral no siempre ocurren instantáneamente al entrar en contacto con ciertas condiciones. Por ejemplo, la cristalización a menudo requiere una

supersaturación y la disolución no ocurrirá hasta que no exista la energía suficiente para romper los enlaces químicos, no importando que se encuentren en condiciones diferentes de las que provienen.

Debido a esto, existen un tipo de minerales llamados meta-estables, es decir, minerales que, aunque no son termodinámicamente estables, son susceptibles a ser modificados a partir de cierto tiempo si la energía es la necesaria para hacerlo. Este tipo de minerales pueden reordenarse químicamente y cambiar su composición química, pero esto puede tardar mucho tiempo en ocurrir.

La química de un mineral depende de la zona de origen y generalmente contiene pequeñas cantidades de iones ajenos a los de la composición mineralógica principal, estos iones son muy similares a los que presenta el mineral y muchas veces los sustituyen en algunos sitios.

La sustitución puede ocurrir cuando:

- 1) La diferencia en el radio iónico entre los iones es menor al 20%.
- 2) La diferencia en la valencia es máximo de una unidad.
- 3) Su potencial de ionización no varía más allá del 25% (40% para fluoruros, 20% para silicatos y 10% para sulfuros).

De manera general, podríamos decir que un ion es casi 100% seguro que sea sustituido por otro ion si: la diferencia en radio iónico es menor del 15%, tienen la misma valencia y la diferencia en su potencial de ionización es menor al 10%.

El hecho de que exista esta sustitución estructural es de gran importancia ya que muchas veces el ion que sustituye contiene elementos que son considerados como traza o menores que juegan un papel primordial, ya sea por interés económico o como prueba para la solución de problemas geológicos.

El arreglo cristalino en un mineral puede ser de seis maneras diferentes, a dicho arreglo se les conoce como celdas unitarias y pueden ser triclinicas, monoclinicas, ortorrómbicas, tetragonales, hexagonales o cúbicas.

Los minerales pueden ser divididos de diferentes maneras, una de ellas es con respecto a su composición química, la forma más conocida es la siguiente:

-
- Elementos nativos
 - Sulfuros
 - Sulfatos
 - Haluros
 - Óxidos e hidróxidos
 - Carbonatos
 - Boratos
 - Fosfatos
 - Arseniatos
 - Vanadatos
 - Wolframatos
 - Silicatos

Otra forma es clasificándolos en isoestructurales o isotípicos. Los minerales isoestructurales son aquellos que tienen el mismo arreglo de cristalización pero diferente composición química, por ejemplo la galena (PbS) y la halita (NaCl), ambos cristalizan de forma cúbica pero tienen diferente composición química. Mientras que los minerales isotípicos son aquellos que tienen el mismo arreglo cristalino y composición química similar. Por ejemplo la tridimita (SiO₂) y la nefelina [Na(AlSiO₄)], ambos tienen la misma base Si-O y una química similar (el Al ocupa el mismo tipo de sitios estructurales que el Si).

Una variación geométrica muy frecuente en los minerales es el polimorfismo, es decir, minerales que tienen la misma composición química pero que cristalizan en más de una forma. Esta propiedad en los minerales les permite tener características diferentes que les confiere versatilidad en su utilización. Además, algunos de los minerales polimorfos son capaces de cambiar de un arreglo estructural a otro (Blackburn y Dennen, 1988).

2.4.2 Formación de un mineral

La formación de un mineral es un aspecto complejo e importante de la geología ya que representa la unión de elementos gracias a una energía. Es decir, los minerales representan un estado de balance entre los efectos de repulsión y la tendencia a formar enlaces químicos.

La formación de un mineral requiere de diferentes factores; geometría espacial, relación específica en la composición química, el nivel energético necesario y los parámetros atómicos. De manera general, la formación de un mineral consiste en la unión de varias unidades en el núcleo del cristal que con el paso del tiempo se irán uniendo más y más de manera casi regular en la superficie.

2.4.2.1 Nucleación

Este es el primer paso de la formación de un mineral y comienza cuando los átomos están dispersos en el medio y se propician colisiones aleatoriamente, dichas interacciones van a resultar en algún momento en un enlace o unión. Utilizando algunas consideraciones energéticas, el tamaño más pequeño de un núcleo ha sido calculado para muchos materiales y es siempre de 10 Å de radio, independientemente del material o del tipo de fase. Esto quiere decir que alrededor de 200 átomos, iones o vacantes están involucrados en el núcleo inicial.

2.4.2.2 Crecimiento del cristal (segunda nucleación)

El comienzo de una nueva capa puede tener lugar mediante la nucleación secundaria de nuevas unidades de crecimiento sobre una cara completa ya formada. Tales unidades buscarían unirse donde exista una menor caída de energía libre debido a su presencia, generalmente lejos de las orillas.

Otra forma de crecimiento del cristal es conocida como dendrítica. Cuando la nucleación es débil, el sistema se subenfía antes de que se forme el sólido. Bajo estas condiciones, una protuberancia sólida pequeña llamada dendrita, se formará y comenzará a crecer (Essington, 2004).

2.5 Sales Eflorescentes

En diferentes partes del mundo se ha reportado la formación de sales eflorescentes, aunque se sabe que principalmente ocurren en zonas con climas áridos o semiáridos donde existe una mayor evaporación. En residuos mineros, la formación, oxidación o disolución de sales eflorescentes se origina en el drenaje ácido de mina, que produce concentraciones altas de sulfatos, muchos de los cuales poseen muy altas solubilidades acuosas (Nordstrom, 1999).

2.5.1 Eflorescencia

Se define el fenómeno de eflorescencia como la conversión espontánea en polvo de diversas sales al perder el agua de cristalización (RAE, 2016), aunque la definición técnico-científica también debe contemplar simplemente la remoción del agua en que se encuentran disueltas dichas sales, cuya evaporación total producirá sales sólidas. Las tres principales variables que

controlan la formación de este tipo de sales son la temperatura, la humedad y el grado de oxidación (Nordstrom, 1999).

Este fenómeno comienza cuando las sales disueltas en el interior de los residuos de mina comienzan a subir a la superficie de los residuos gracias al fenómeno de capilaridad y a la ausencia de agua en el sistema que les permita seguir disueltas. Una vez ahí, el agua de disolución o, también, el agua de cristalización se evaporan gracias a que su presión de vapor es mayor que la presión de vapor en el aire. Por último, ya evaporada el agua, se formará en la superficie de los residuos mineros una capa muy fina de la sal fácil de movilizar en el aire debido a su pequeño tamaño de partícula (Seoáñez, 1999; Nordstrom, 1999).

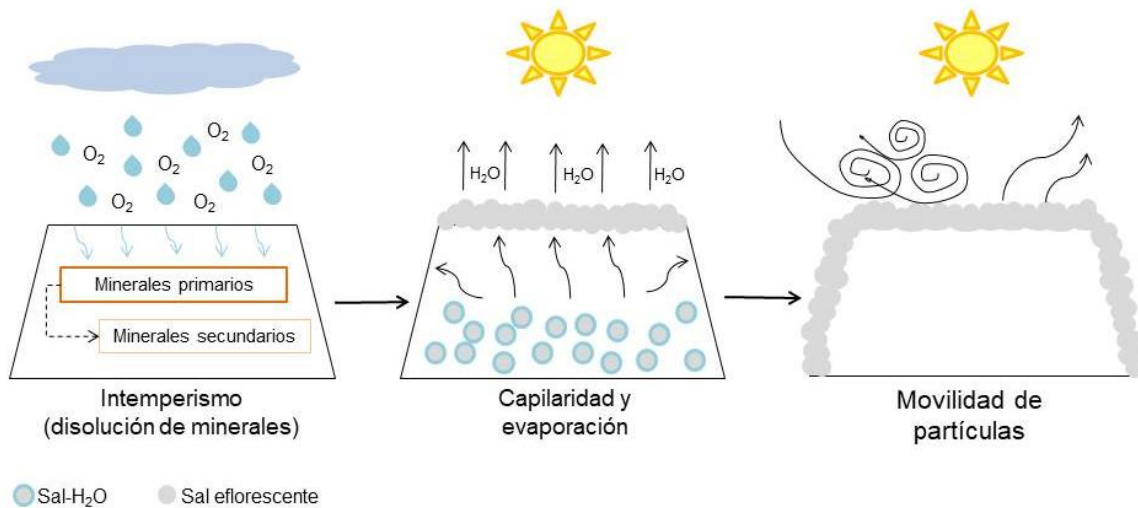


Figura 4. Esquema representativo del proceso de formación de sales eflorescentes y su movilidad en zonas (semi)áridas.

Autoría propia

2.5.2 Composición química

Hablar de una composición química específica en las sales eflorescentes es muy complicado, pues generalmente forman minerales poco estables que fácilmente cambian su composición química dependiendo las condiciones del sistema. Por ejemplo, la mayoría de las moléculas de agua de hidratación se encuentran entre las capas, lo que conlleva, según Bear *et al.* (1987) a que la deshidratación, debido a variaciones en la temperatura, sea una eliminación secuencial y a que se formen fases discretas que van desde 5 hasta 0 moléculas de agua.



Figura 5. Sales eflorescentes formadas en los jales de una mina en Nacoziari, Sonora (Rivera, 2009)

Se sabe que generalmente las sales eflorescentes forman minerales con composición química rica en sulfatos y algunos hidroxisulfatos de los metales divalentes presentes en los residuos mineros (Cu, Zn, Mg, Co, Mn, Ni, etc.) con varias moléculas de agua de hidratación. Aunque también se conocen sales eflorescentes sin moléculas de agua y con metales con otra valencia diferente a dos. En estas sales, los sulfatos provienen principalmente de la oxidación de los sulfuros en el DAM.

Existen diferentes estudios sobre la descomposición térmica de hidroxisulfatos de zinc, por ejemplo, el de la namuwita ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$) donde todos los autores reportan que primero ocurre la deshidratación secuencial en las intercapas, posteriormente una deshidroxilación para obtener $Zn_3O(SO_4)_2$ y, por último, una disociación del ión sulfato en $SO_2(g)$ y $O_2(g)$ que genera como producto final de la descomposición al ZnO (zincita). (Bear *et al.*, 1986; Moezzi *et al.*, 2013; Liang *et al.*, 2015; Staminirova *et al.*, 2016). Por lo tanto, la composición química en las sales eflorescentes es muy variada y depende mucho de las condiciones del sistema. Esto genera que existan sales eflorescentes con un rango de color muy variado, que va desde blanquecinas hasta azules o rojizas con diferentes tonalidades (Nordstrom, 1999).

2.5.3 Emisión de polvo y toxicidad

La calidad del aire es un tema ambiental importante, la contaminación del aire ocurre generalmente por la presencia de diferentes gases así como por material particulado, este

último afecta a la salud humana y a la de los ecosistemas, a la visibilidad atmosférica y al clima (IPCC, 2013). Como vimos, en el subcapítulo de Minería, ésta genera dentro de sus emisiones material particulado de diferentes tamaños. Mucho de este material consiste en compuestos químicos ricos en metales potencialmente tóxicos que pueden ser fácilmente movibles a través del aire.

Se dice que un sólido se encuentra dentro de la categoría de sólidos totales suspendidos (STS) cuando su diámetro es igual o menor a 100 μm (EPA, 1999). La parte más fina de los STS es el material particulado (MP) que a su vez se divide en: material particulado de 10 μm (MP10), material particulado grueso (2.5-10 μm), material particulado fino (MP2.5, <2.5 μm) y material particulado ultrafino (MP 0.1, <0.1 μm) (de Kok *et al.*, 2006).

Querol *et al.* (2008) encontró que en algunas zonas de México el material de origen minero contribuye entre el 25-27% del total de MP10 en sitios urbanos y con más del 43% en sitios suburbanos y rurales. El estar expuestos a MP aumenta el riesgo de morbilidad y mortalidad humana ya que facilita la interacción con nuestro organismo (Morman y Plumlee, 2014). Además, Bernstein *et al.* (2004) comentan que la exposición a aire contaminado se asocia a bronquitis, asma, cáncer pulmonar, otras enfermedades pulmonares y arteriosclerosis.

Por lo tanto, sabiendo que la mayoría de las sales eflorescentes tienen un alto contenido de EPTs y conociendo que son fácilmente movibles debido a su tamaño particulado, es importante conocer sus alcances y limitaciones al entrar en contacto con nuestro organismo, pues pueden ser la razón de muchas enfermedades pulmonares.

2.6 Métodos de análisis

2.6.1 Cromatografía Iónica (CI)

La cromatografía es un método empleado para la separación, identificación y determinación de los componentes químicos de mezclas complejas (Skoog *et al.*, 2013). En la cromatografía iónica, un tipo de cromatografía líquida, se mide la concentración de especies iónicas que son transportadas por un eluyente (fase móvil) y que son separadas con base en su afinidad con una resina (fase estacionaria). La separación de los iones presentes en una muestra dependerá de la carga y del tamaño de cada uno de estos (Bruckner, 2018).

La CI se divide en catiónica y aniónica, por lo que el tipo de columna (dispositivos que contienen la fase estacionaria), las características químicas de la fase móvil y el uso de otros dispositivos, dependerán del tipo de carga (positiva o negativa) o ion(es) presente(s) en la muestra.

La forma de trabajo del equipo de CI consiste en inyectar una muestra que contiene los analitos, ya sea a través de un automuestreador o de manera manual, a un fluido portador (eluyente o fase móvil), que con un flujo determinado pasa a la columna. Ahí, los iones cuantificables presentes en la muestra se adsorben a la fase estacionaria con diferente grado de fuerza (Figura 6). Los que se adsorban fuertemente se moverán a través de la fase estacionaria más lentamente a medida que el eluyente continúa pasando sobre ellos. Lo que generará que se tarden más en salir de la columna hacia el detector (comúnmente de conductividad). Ya ahí, y al ser iones, el detector generará un aumento en la conductividad que registra, lo que será traducido por el procesador de datos en una señal medible como lo es el área de un pico cromatográfico (Stute, 2009).

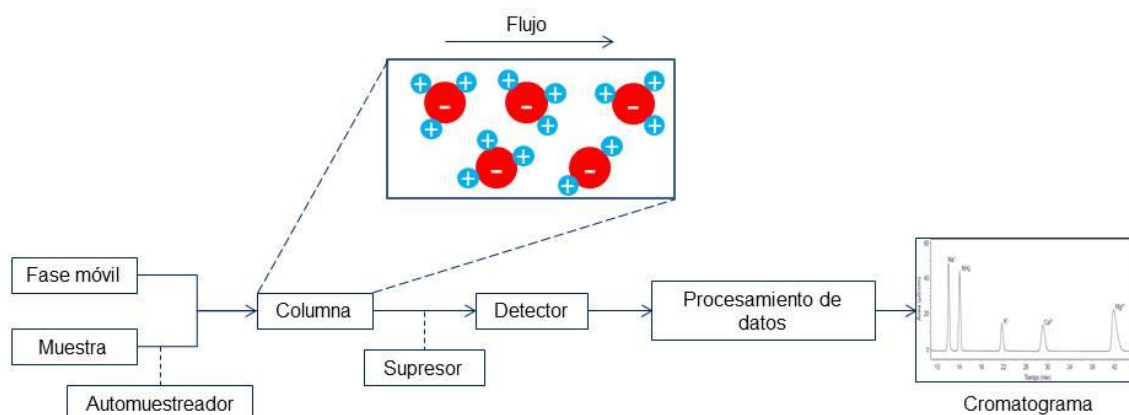


Figura 6. Esquema general de las partes de un cromatógrafo iónico. Autoría propia

En algunos análisis se utiliza la supresión, principalmente cuando se desea cuantificar aniones. La supresión consiste en un dispositivo que cuenta con resinas de intercambio iónico que disminuyen la conductividad de fondo propia de la fase móvil. Mejorando la señal analítica que se obtiene de los analitos (Stute, 2009).

El cromatograma es el gráfico que obtenemos para las señales analíticas en un análisis. Consiste en una serie de picos directamente proporcionales al número de analitos que el

método detectó y se representa en términos de la respuesta registrada en unidades arbitrarias, por el tiempo que tardó en eluir el analito en minutos (Skoog *et al.*, 2013).

2.6.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La primera herramienta para la identificación de un mineral, así como su cristalinidad, es la difracción de rayos X. Las propiedades de un cristal que permiten obtener información definitiva de él a través de DRX, son:

- 1) Las ubicaciones de los átomos en la estructura se encuentran en tres dimensiones.
- 2) La disposición de los átomos es repetitiva (celda unitaria).
- 3) Cada mineral es estructuralmente y composicionalmente único.

Las dos primeras características enlistadas conducen a la viabilidad de la DRX como herramienta de ayuda, mientras que la tercera característica conduce a la identificación inequívoca de minerales cristalinos, ya que cada mineral genera un difractograma diferente (gráfico que representa la intensidad de la señal con respecto al ángulo de difracción del haz de rayos X por el mineral).

La radiación X para la difracción se produce con el bombardeo con electrones a una lámina de un metal (generalmente de Cu). Los electrones bombardeados colisionan con los que se encuentran en los orbitales electrónicos más internos del metal. Desplazándolos de sus orbitales y dejando esas vacantes. Lo que genera una configuración electrónica inestable que debe ser estabilizada, para ello, los electrones de los orbitales exteriores se despliegan (en energía y ubicación) para llenar las vacantes. La energía perdida por los electrones reemplazados es liberada en forma de radiación X.

El espectro de rayos X que resulta del bombardeo de un metal, como el Cu, consiste en radiación heterocromática que pasará a una lámina de metal que absorbe selectivamente gran parte de la radiación de tipo blanca (radiación producida por desaceleración de electrones que viajan a alta velocidad) y otras. En el caso del Cu, la lámina es de Ni. Después de filtrar, la radiación es esencialmente monocromática, ya que sus longitudes de onda están demasiado cerca una de la otra.

Una vez producidos, los rayos X monocromáticos se enfocan en una muestra. Algunos de los rayos X pasan a través de la muestra, mientras que otros son difractados o dispersados por los átomos de los diversos minerales.

La difracción de rayos X por átomos en diferentes planos de igual densidad electrónica se ilustra en la Figura 7. Para que los rayos X difractados 1' y 2' lleguen al detector reforzándose entre sí (en fase), la distancia adicional recorrida por el haz 2' para que se refuercen debe ser igual a un número entero de la longitud de onda “ $n\lambda$ ”, donde λ es la longitud de onda de la radiación monocromática. Cuando los rayos X se refuerzan, se puede calcular la distancia entre los planos de igual densidad electrónica en una red cristalina. La distancia adicional recorrida por el haz 2' es igual a la sumatoria BC + BD (que son lados de los triángulos rectángulos ABC y ABD, respectivamente).

Si

$$BC = AB * \text{sen}\theta \text{ y } BD = AB * \text{sen}\theta \quad \text{Ecuación (34)}$$

Donde el lado AB es la distancia “d” entre los planos reticulares y θ es el ángulo de incidencia.

Por lo tanto, la distancia adicional viajada por 2' puede ser reescrita como

$$BC + BD = AB * \text{sen}\theta + AB * \text{sen}\theta = d * \text{sen}\theta + d * \text{sen}\theta = 2d * \text{sen}\theta$$

$$\text{Ecuación (35)}$$

Y si para el refuerzo, la distancia adicional recorrida también debe ser igual a $n\lambda$, la ecuación final es:

$$n\lambda = 2d * \text{sen}\theta \quad \text{Ecuación (36)}$$

Esta ecuación es la Ley de Bragg, y es la relación más importante para el uso y la comprensión de la técnica de difracción de rayos X. La longitud de onda monocromática para Cu es de 0.15418 nm.

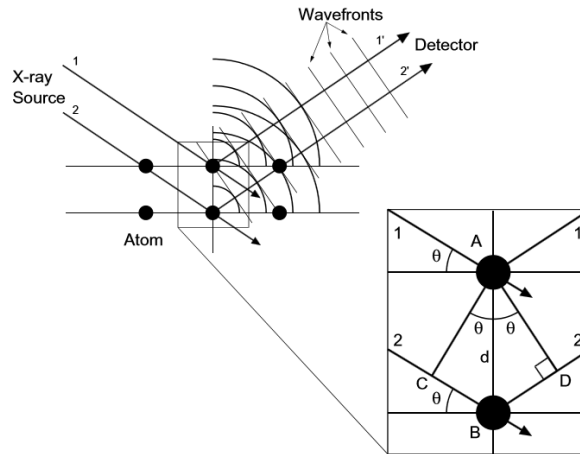


Figura 7. Difracción de Bragg (Essington, 2004)

2.7 Especiación química

El fenómeno de especiación en química se refiere a la existencia y la cuantificación de diferentes formas químicas de un mismo elemento (Hlavay *et al.*, 2004). La especiación química es una herramienta ampliamente utilizada en cuestiones ambientales porque ayuda a conocer la movilización de metales pesados en suelos, residuos mineros y agua.

2.7.1 Modelación termodinámica (MINEQL+)

La especiación química a través de la modelación termodinámica surge como una herramienta que nos permite obtener las concentraciones de las especies iónicas presentes en una disolución, conociendo sus concentraciones totales experimentales, y todas las reacciones que ocurren junto con sus respectivas constantes de equilibrio. Analíticamente es imposible detectar todas las especies químicas de un elemento debido a la diversidad de equilibrios simultáneos que ocurren.

MINEQL + es un sistema de modelación de equilibrios químicos fácil de usar que se puede utilizar para realizar cálculos en sistemas acuosos de baja temperatura (0-50 °C) y de fuerza iónica baja a moderada (<0.5 M). La forma de trabajo en MINEQL+ puede dividirse en dos:

- 1) Crear sistemas seleccionando componentes químicos del menú, escanear la base de datos termodinámica y ejecutar el cálculo.

-
- 2) O, proporcionar herramientas que le permitan controlar sus datos de reacción, crear una base de datos termodinámica personal, realizar valoraciones sintéticas y procesar automáticamente muestras múltiples (datos experimentales).

Este programa fue diseñado originalmente para ser una herramienta de investigación, pero actualmente se utiliza en más de 500 universidades en todo el mundo como una ayuda en la enseñanza de la química acuática (Environmental Research Software, 2015).

2.8 Identificación y validación de un método analítico

Al aplicar un análisis químico a un analito, se debe realizar con la mayor certeza y confiabilidad posible. La validación surge entonces como una herramienta estadística que nos permite realizar dicho análisis para los fines previstos.

La validación de un método, según la Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas relacionados del Centro Nacional de Metrología “CENAM” (2005), es aquel proceso de definir una necesidad analítica y confirmar que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere en la aplicación.

Para llevar a cabo una validación se debe tener un equipo en óptimas condiciones de funcionamiento, un analista capacitado en el tema y hacer todo el proceso metódica y confiablemente.

2.8.1 Identificación del método

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para su aplicabilidad. Para ello, se debe conocer el o los analito(s), el tipo de análisis (cuantitativo, semi-cuantitativo o cualitativo), conocer las concentraciones generales de trabajo (si es cuantitativo) y la matriz en que se encuentra(n) nuestro(s) analito(s). En general, un laboratorio debe validar:

- Métodos normalizados. Aquellos ya validados que se encuentran publicados por organismos de normalización y que tienen una modificación importante.
- Métodos no normalizados. Todos aquellos que no se encuentran reportados por un organismo y que se utilizan en los análisis intra-laboratorio.

Cuando se utilizan métodos normalizados sin ninguna modificación, se debe realizar una verificación de su desempeño para evaluar posibles desviaciones experimentales y fuentes de error.

La validación puede ser retrospectiva y prospectiva. La primera es cuando a partir de datos experimentales previos realizamos la validación. Mientras que la segunda ocurre cuando generamos datos experimentales para poder validar.

De manera general, en la Figura 8 se explican los pasos a seguir para la validación de un método.

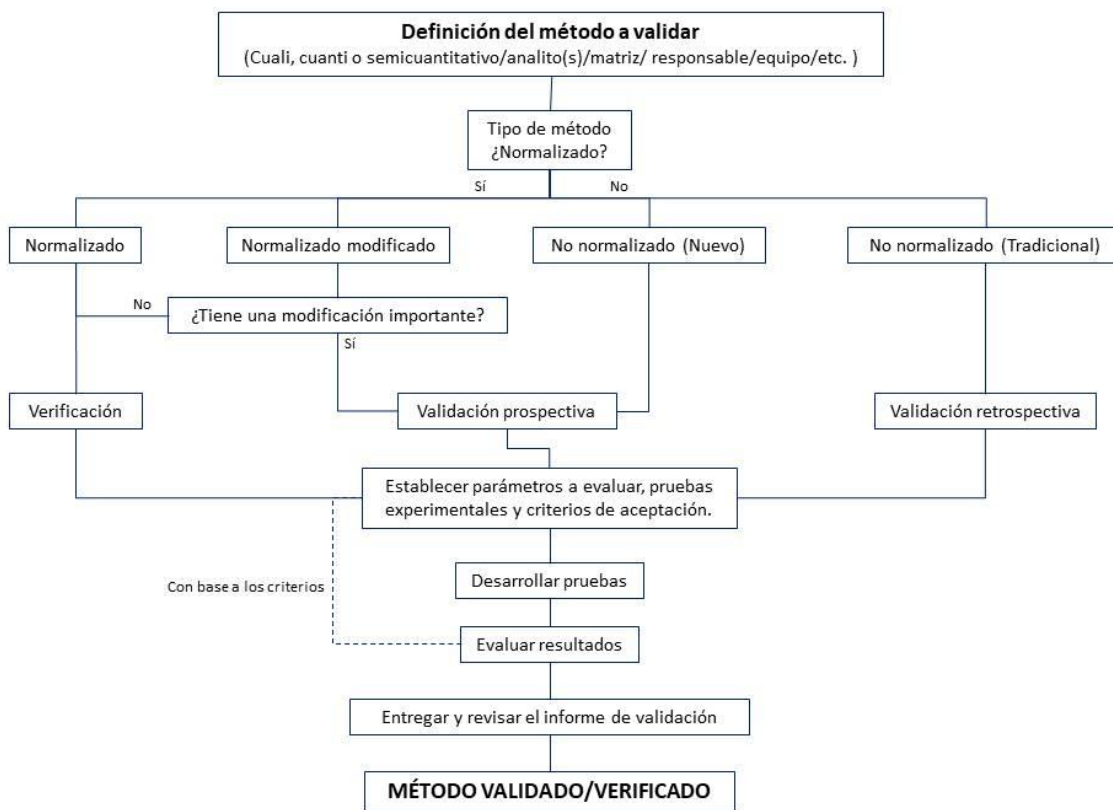


Figura 8. Pasos para la validación de un método

2.8.2 Parámetros de validación

La validación de un método es un proceso que puede restringirse por consideraciones de tiempo y costo. Los parámetros a verificar dependen de la aplicación.

2.8.2.1 Exactitud

Un objetivo principal de la validación es evaluar el grado de concordancia entre una señal analítica independiente con respecto a una señal analítica de referencia. Según la Organización Internacional de Normalización (ISO, por sus siglas en inglés), la exactitud es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado (Miller y Miller, 2002).

En la exactitud debe evaluar los errores aleatorios (errores independientes del control analítico) y los errores sistemáticos (errores dependientes del control analítico). La Figura 9 muestra el diagrama de los aspectos que involucra la exactitud.

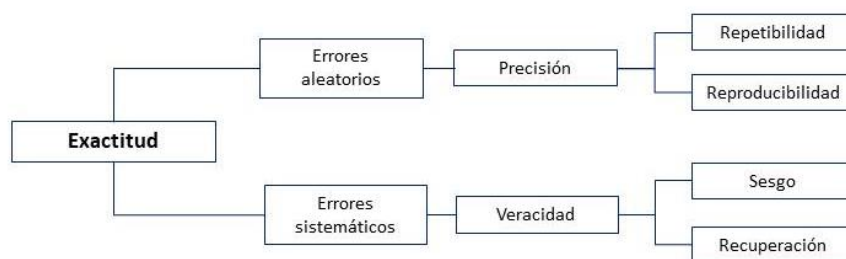


Figura 9. Diagrama de los componentes de la exactitud

2.8.2.1.1 Precisión

Con base en la ISO, la precisión es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas (CENAM, 2005). Entonces, la precisión nos indica que tan cercanos son los valores independientes de una señal analítica.

Este parámetro puede establecerse en términos de repetibilidad y reproducibilidad. La precisión suele expresarse en términos de imprecisión, utilizando la desviación estándar (S_o) y/o el coeficiente de variación (CV).

La fórmula para obtener el CV es la siguiente:

$$CV = \frac{S_o}{\bar{x}} * 100 \quad \text{Ecuación (37)}$$

Donde \bar{x} = el promedio de las lecturas

2.8.2.1.1 Repetitividad

La repetibilidad es aquella donde los resultados analíticos independientes se obtienen bajo las mismas condiciones experimentales (método, material, laboratorio, analista, instrumento analítico) a corto plazo. (ISP, 2010; CENAM, 2005).

Un criterio de aceptación para la repetibilidad es el coeficiente de variación de Horwitz (CV_h), donde $CV < CV_h/2$.

Horwitz reunió una serie de datos inter-laboratorio y observó que el CV de los valores medios incrementaba a medida que disminuía la concentración del analito. Los datos experimentales tenían un comportamiento como el que se muestra en la Figura 10, la cual se conoce como trompeta de Horwitz (ISP, 2010).

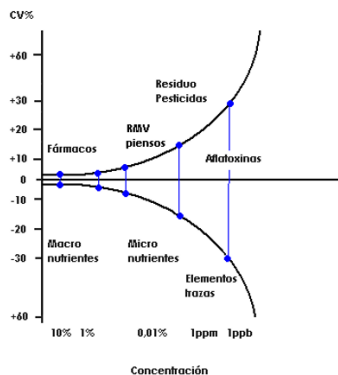


Figura 10. Trompeta de Horwitz (Imagen tomada de ISP, 2010).

El CV_h se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$CV_h = 2^{(1-0.5 \cdot \log C)} \quad \text{Ecuación (38)}$$

Donde C es la concentración del analito expresada en logaritmo de base 10.

2.8.2.1.2 Reproducibilidad

La reproducibilidad es aquella donde los resultados analíticos independientes se obtienen bajo las mismas condiciones experimentales a largo plazo o bajo modificaciones de las condiciones experimentales (material, laboratorio, analista, instrumento analítico) independientes del método. La reproducibilidad puede evaluarse intra o inter laboratorio.

Este parámetro indica las diferencias que existen al utilizar un método bajo diferentes condiciones y un criterio de aceptación es $CV < (3/2 * CV_h)$.

2.8.2.1.2 Veracidad

La veracidad de un método es una expresión de que tan cercana se encuentra la media de un conjunto de resultados respecto del valor real, y dicho valor real debe ser trazable a patrones internacionales (CENAM, 2005). La veracidad puede expresarse en términos de sesgo o recuperación.

2.8.2.1.2.1 Sesgo

La ISO define al sesgo (s) como la diferencia entre el valor esperado de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado (CENAM, 2005).

Para evaluar el sesgo se efectúa la medición de un material de referencia, se calcula el promedio de las réplicas (\bar{x}) y se compara con el valor del material de referencia certificado ($x_{referencia}$). Cuando no se tiene un material de referencia certificado, una alternativa es utilizar un material fortificado o un material de control. Para calcular el sesgo se utiliza la siguiente ecuación:

$$s = \bar{x} - x_{referencia} \quad \text{Ecuación (39)}$$

Para evaluar estadísticamente al sesgo se utiliza una prueba t de Student, donde:

$$t_{calculada} < t_{teórica} \quad \text{Ecuación (40)}$$

La t de Student es una prueba estadística que compara las medias de grupos de datos y determina si son iguales o diferentes. La ecuación que se utiliza para calcular la t de Student para una serie de datos, es:

$$t_{calculada} = \frac{x_{referencia} - \bar{x}}{S_o * \sqrt{n}} \quad \text{Ecuación (41)}$$

Donde n=número de mediciones analíticas o datos

La $t_{teórica}$ se obtenido de tablas, considerando los grados de libertad y el porcentaje de confianza para la conclusión estadística. El porcentaje de confianza que comúnmente se utiliza es al 95%.

2.8.2.2 Límites

Una cualidad ideal de los métodos instrumentales desarrollados es la capacidad para detectar menores cantidades de analito.

2.8.2.2.1 Límite de detección

El término límite de detección (LD) de acuerdo con la ISO es el “valor mínimo detectable de la variable de estado definida”, en este mismo contexto la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) indica que es “el valor (verdadero) mínimo detectable”. Sin embargo, la definición de Miller y Miller (2002) indica que el LD de un analito se describe como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente a la señal del ruido de fondo. La ecuación siguiente hace referencia a esta definición:

$$LD = \bar{x} + (1, 2, 3, 4, 5) * S_0 \quad \text{Ecuación (42)}$$

Cuando el blanco no presenta señal del analito se debe adicionar al analito en el blanco de tal manera que se obtenga una señal diferenciable del ruido.

2.8.2.2.2 Límite de cuantificación

El límite de cuantificación (LQ) es la concentración mínima cuantificable en un sistema de calibración o un método analítico, la ecuación para obtener este límite es la siguiente

$$LQ = \bar{x} + 10S_0 \quad \text{Ecuación (43)}$$

Es deseable que el LQ sea la concentración a partir de la cual se efectúa una calibración.

2.8.2.3 Linealidad

En los métodos cuantitativos es necesario definir el intervalo de concentración donde el analito puede ser medido. De acuerdo con el CENAM (2005) la linealidad es la habilidad del método para obtener resultados proporcionales a la concentración del analito.

Para evaluar el intervalo lineal, se utiliza el coeficiente de correlación (R) el cual indica que el conjunto de datos se ajustan a los de una línea recta. Además de R, se debe considerar el coeficiente de determinación (R^2) el cual indica si el modelo lineal es adecuado para nuestros datos.

De acuerdo con Miller y Miller (2002) el intervalo lineal también se puede determinar de manera visual, siempre y cuando haya un número elevado de datos.

2.8.2.4 Intervalo de trabajo

La IUPAC define al intervalo de trabajo como el conjunto de valores del mensurando para los cuales se pretende que el error de un instrumento de medición caiga dentro de los límites especificados (CENAM, 2005). De manera práctica el intervalo de trabajo es aquel conjunto de mediciones donde el CV debe ser menor al 5%.

2.8.2.5 Sensibilidad de un método

La sensibilidad con base en la IUPAC se define como el cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo (CENAM, 2005). La sensibilidad se representa como la pendiente (m) en una curva de calibración. Valores de $m > 1$ indican una sensibilidad alta ya que pequeñas variaciones en la concentración van a producir señales analíticas mayores. Caso contrario, una $m < 1$ indica baja sensibilidad.

CAPÍTULO 3

Desarrollo experimental

3.1 Reactivos, materiales y equipos

Los reactivos utilizados son de grado analítico y sus datos generales se encuentran en la Tabla 5 si es un sólido, y en la Tabla 6 si se trata de un reactivo líquido.

Tabla 5. Reactivos sólidos

Nombre	Fórmula	Pureza	Marca comercial
Ácido oxálico	$H_2C_2O_4$	$\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich
Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3$	99.5-100.5%	Sigma-Aldrich
Biftalato de potasio	$C_8H_5O_4K$	100%	Sigma-Aldrich
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	$\geq 99.5\%$	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sodio	$NaOH$	$\geq 98.0\%$	Macron Fine Chemicals
Nitrato de cobre trihidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	99-104%	Sigma-Aldrich
Nitrato de zinc hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		Sigma-Aldrich
Sulfato de aluminio	$Al_2(SO_4)_3$	$\geq 99.0\%$	J. T. Baker
Sulfato de calcio dihidratado	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich
Sulfato de cobre pentahidratado	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$\geq 98.0\%$	Sigma-Aldrich
Sulfato de magnesio heptahidratado	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich
Sulfato de manganeso monohidratado	$MnSO_4 \cdot H_2O$	$\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	$\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich
Sulfato de zinc heptahidratado	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich

Tabla 6. Reactivos líquidos

Nombre	Fórmula	Características	Marca comercial
Ácido nítrico	HNO_3	65.2% w/w	J. T. Baker
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	95-98% w/w	High Purity
Agua de alta pureza (doblemente desionizada)	H_2O	Resistividad: 17-18 ($M\Omega \cdot cm$)	Milli-Q
Estándar de cobre para ICP en HNO_3 al 2%	Cu^{2+}	1001±2 mg/L	Sigma-Aldrich

(m/m)			
Estándar de manganeso (II) en HNO ₃ al 4% (m/m)	Mn ²⁺	10 000 µg/mL Fuente: Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ *4H ₂ O	High-Purity Standards
Estándar de sulfatos en H ₂ O	SO ₄ ²⁻	10 000 µ/mL Fuente: Na ₂ SO ₄	High-Purity Standards
Estándar de zinc en HNO ₃ al 2% (m/m)	Zn ²⁺	1000 µg/mL Fuente: Zn metálico	High-Purity Standards
Estándar multielemental para aniones en H ₂ O	Br ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	1000 µg/mL	High-Purity Standards
Estándar multielemental para cationes en H ₂ O	NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	1000 µg/mL	High-Purity Standards
Solución amortiguadora pH: 4.0	C ₈ H ₅ O ₄ K	Anfolito: Biftalato	J. T. Baker
Solución amortiguadora pH: 7.0	K ₃ PO ₄	Anfolito: Fostato	J. T. Baker
Solución amortiguadora pH: 10.0	K ₃ BO ₃	Anfolito: Borato	J. T. Baker

Los materiales de mayor importancia y los equipos que fueron utilizados para esta tesis, se encuentran descritos en la Tabla 7.

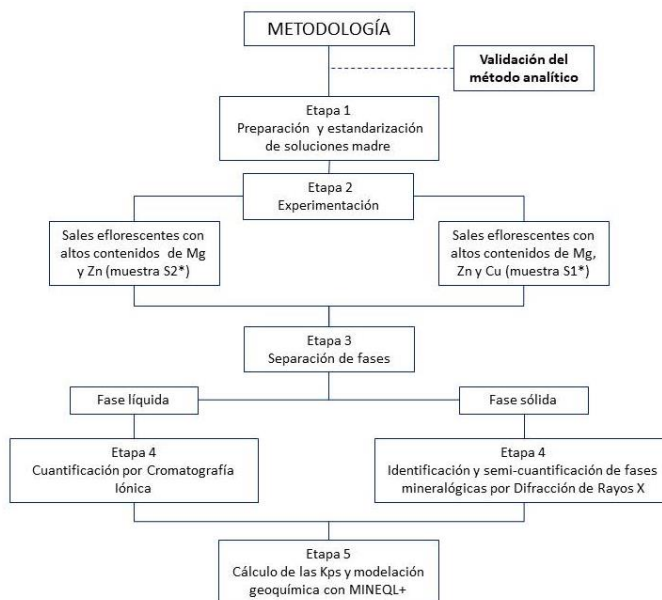
Tabla 7. Equipos y materiales

Nombre	Marca	Características generales
Agitador Vortex	Vicking	Modelo Vortex 6005; de hasta 2800 rpm.
Balanza Analítica	OHAUS	Modelo PA3102; alcance máximo 3100 g; Resolución 0.01 g.
Balanza Analítica	OHAUS	Modelo PA114; alcance máximo 110 g; Resolución 0.0001 g.
Centrifuga Pro-Research	Centurion Scientific Ltd	Modelo K241-R; con un rotor BRK5308 de hasta 22000 rpm y un rango de temperatura de -9 a 40 °C.
Cromatógrafo iónico	Metrohm	Modelo 883 Basic IC plus; Con detector de conductividad y con un automuestreador modelo 863 Compact autosampler. Columna para cationes: Metrosep C4-250/4.0 Columna para aniones: Metrosep A Supp 1 HS
Difractómetro de rayos X	PANalytical	Modelo Empyrean alpha-1; utilizando como fuente de radiación un ánodo de cobre.
Estufa	Pioissa	Modelo H-62; de hasta 300 °C.

Membranas de ultracentrifugación Ultra-15	Amicon	Celulosa regenerada de 3000 MWCO, volumen de muestra de 15 mL y un área activa de membrana de 7.6 cm ² .
Membranas MF-Millipore	EMD Millipore	Ésteres mezclados de celulosa, hidrófila, 0.05 µm de poro, 25 mm de diámetro, blanca y superficie lisa.
Parrilla de calentamiento con agitación magnética	Thermo Scientific	Placa de cerámica de 18 x 18 cm con calentamiento y agitación desde 50 rpm.
pHmeto	Denver-Instrument	Modelo UV-10; Medición de pH y mV, rango de pH 0-14; resolución de pH 0.01
Placa de agitación orbital	Heidolph Instruments	Modelo Unimax 201; con una capacidad de peso hasta de 10 Kg, un rango de trabajo de 20- 400 rpm y con un minuterero de hasta 120 minutos.
Portafiltros Swinnex-25	EMD Millipore	Material de elaboración: polipropileno/silicona con un diámetro del filtro de 25 mm.

3.2 Metodología

En la Figura 11 se muestra en un diagrama, de manera general, la metodología seguida. Cada etapa y la validación analítica son descritas en mayor detalle en las páginas siguientes.



* Ponce-Pérez, D.B. (2016) "Caracterización y comportamiento de sales eflorescentes provenientes de jales mineros". Tesis de Licenciatura de Química, Facultad de Química, UNAM.

Figura 11. Diagrama general de la metodología seguida

3.2.1 Etapa 1-Preparación y estandarización de soluciones madre

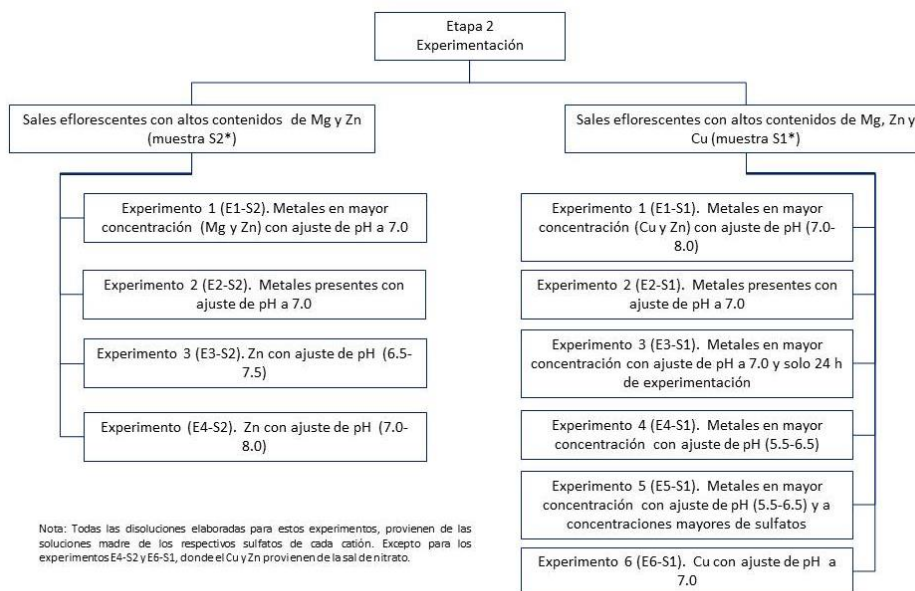
El material de vidrio y plástico manejado en esta tesis, fue utilizado después de un lavado de preparación analítica en el que se usó jabón libre de fosfatos y un baño de HNO₃ al 10%, con enjuagues de agua desionizada y finalmente con agua Milli-Q.

Todas las disoluciones fueron preparadas con agua de alta pureza doblemente desionizada (agua Milli-Q) en frascos de polipropileno. Los reactivos acuosos y las preparaciones experimentales se hicieron por mediciones gravimétricas con el fin de asegurar una mayor exactitud volumétrica.

Las soluciones madre de cada uno de los cationes fueron preparadas a partir de las respectivas sales de sulfatos y estandarizadas por CI. Esto se hizo debido a que las sales sufren una hidratación constante, lo que no nos asegura confiabilidad en que el peso se relacione a una fórmula química fija.

3.2.2 Etapa 2- Experimentación

Los experimentos realizados fueron divididos en dos grupos, con base en la preparación de dos tipos de sales eflorescentes reportadas por Ponce (2016). En la Figura 12 se muestra un diagrama de la parte experimental de esta tesis.



* Ponce-Pérez, D.B. (2016) "Caracterización y comportamiento de sales eflorescentes provenientes de jales mineros". Tesis de Licenciatura de Química, Facultad de Química, UNAM.

Figura 12. Diagrama de la Etapa 2-Experimentación

“Metales presentes” se refiere:

- En E2-S2 a Mn, Ca, Mg y Zn.
- En E2-S1 a Na, Mn, Ca, Al, Cu, Mg y Zn.

En toda la parte experimental se prepararon las soluciones a las concentraciones reportadas por Ponce (2016) que se encuentran citadas en la parte de antecedentes de esta tesis, a partir de las soluciones madre. Siempre se manejó un sistema abierto, es decir, con la presencia del CO₂ atmosférico.

Mientras que las muestras de los dos grupos de sales eflorescentes eran agitadas en parrillas de agitación magnética, el pH era ajustado con NaOH de diferentes concentraciones (estandarizado con biftalato de potasio) para asegurar que el volumen adicionado fuese el menor posible. Posterior al primer ajuste de pH, las muestras fueron colocadas en una placa de agitación orbital a 180 rpm y cada cierto tiempo eran nuevamente ajustadas al pH deseado y regresadas a agitación. Estos pasos se repitieron hasta alcanzar el equilibrio, es decir, hasta que el pH se encontraba entre el pH deseado ± 0.05 unidades.

Durante este proceso, siempre se tomaron muestras de la solución (sin precipitado) al inicio del experimento (para asegurar que las soluciones contenían la concentración correcta de los metales presentes) y, posteriormente al equilibrio. Además, en el Experimento 1 (en ambos tipos de sales eflorescentes) se tomaron a diferentes tiempos muestras de la solución para observar la disminución de la concentración de los iones presentes en solución. En todos los casos, una vez alcanzado el equilibrio, las muestras fueron mantenidas en agitación por un par de días más para favorecer la cristalinidad.

3.2.3 Etapa 3- Separación de fases

Posteriormente a la etapa 2, las muestras fueron dejadas en reposo por unos minutos para que el sólido formado sedimentara y se pudiera tomar las muestras acuosas de cada frasco.

3.2.3.1 Muestras acuosas

Todas las muestras fueron filtradas utilizando jeringas de 10 mL y membranas MF-Millipore de 0.05 μm colocadas en los portafiltros Swinnex-25, el volumen de muestra filtrado era de 25 mL. Debido al tamaño del sólido formado y para evitar la intervención del mismo en la cuantificación de los iones en solución, las muestras fueron sometidas a un nuevo sistema de

filtración haciendo uso de filtros de ultracentrifugación (diálisis) de 3 kDa (< 2nm, aproximadamente) de 15 mL, este paso se hizo a 3500 rpm en un equipo de centrifugación que contaba con ajuste de temperatura (se eligió 25 °C).

Finalizados los dos procesos de filtración, las muestras fueron rotuladas y almacenadas en frascos de polipropileno en un refrigerador a temperaturas < 5.0 °C, para posteriormente ser cuantificadas por CI.

3.2.3.2 Muestra sólidas

Las muestras sólidas fueron colocadas en tubos para ser centrifugadas en el mismo equipo que las muestras líquidas, pero a 2000 rpm. El líquido remanente fue eliminado por decantación y las muestras fueron lavadas varias veces utilizando agua Milli-Q y un agitador vortex, en cada lavado se repetía el proceso de centrifugación-decantación. Al finalizar los lavados, las muestras fueron secadas a 80-90 °C utilizando una estufa.

Posteriormente, y una vez llevadas a temperatura ambiente, las muestras se homogenizaron con un mortero y pistilo de ágata y se almacenaron en tubos de ensayo de polipropileno para su posterior caracterización por DRX.

3.2.4 Etapa 4- Cuantificación y caracterización

3.2.4.1 Cromatografía Iónica (muestras acuosas)

La cuantificación de los iones presentes en los experimentos se hizo a través de un equipo de cromatografía iónica con automuestreador (Tabla 7), en la Tabla 8 se muestran las condiciones generales de la fase móvil de cada análisis dependiendo de la carga del ion.

Tabla 8. Condiciones de la fase móvil para la cuantificación por cromatografía iónica

Carga del ion	Iones cuantificados	Condiciones
Catión (+)	Na ⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Mg ²⁺ y Zn ²⁺	Fase móvil: 2 mM de C ₂ H ₂ O ₄ + 1.7 mM de HNO ₃ .
Anión (-)	NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻	Fase móvil: 1 mM de NaHCO ₃ + 3.2 mM de Na ₂ CO ₃ Supresor: H ₂ SO ₄ 50 mM

Para todas las muestras se tuvo que hacer diluciones, generalmente 1/10 o 1/20, utilizando agua Milli-Q. La concentración de los iones se obtuvo utilizando una curva de calibración, los parámetros que se relacionaron fueron el área bajo la curva que genera el analito $[(\mu\text{S}\cdot\text{min})/\text{cm}]$ con respecto a la concentración del mismo en mg/L .

Para asegurar la calidad de las mediciones analíticas, en esta tesis se validó el método de cuantificación de Cu, Zn y Mg, metales de mayor interés. Dicho método tiene como nombre “Determinación de cationes específicos por cromatografía iónica” y así como su metodología, los resultados son comentados posteriormente.

3.2.4.2 Difracción de rayos X (muestras sólidas)

La caracterización de las muestras se hizo en un equipo de difracción de rayos X (Tabla 7) utilizando como fuente de radiación un ánodo de cobre bajo diferentes metodologías. La caracterización de las muestras se llevó a cabo en el Laboratorio de Difracción de Rayos X en el Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México, a cargo de la Dra. Teresa Pi Puig.

3.2.5 Etapa 5- Cálculo de la K_{ps} y modelación geoquímica

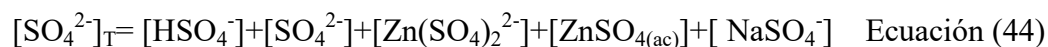
Una vez que fueron caracterizadas las muestras por DRX y conociendo la concentración de los iones en la solución al equilibrio, se obtuvieron los valores de las K_{ps} de los minerales haciendo uso de la modelación geoquímica a través del programa MINEQL+.

3.2.5.1 Concentración libre y concentración total

La concentración total de un ion se puede definir como la sumatoria de todas las especies que contienen a dicho ion, mientras que la concentración libre es aquella forma en la que el ion de interés se encuentra de manera independiente.

Por ejemplo.-

Supongamos que tenemos el siguiente balance de masa para sulfatos:



La concentración total es “ $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}}$ ” mientras que la concentración libre para sulfatos es “ $[\text{SO}_4^{2-}]$ ”.

Para la determinación de los valores de K_{ps} se necesitan las concentraciones libres de los iones involucrados, debido a la definición propia de las reacciones de solubilidad. La CI es una técnica analítica que se fundamenta en la cuantificación de cationes de manera total ya que impone un pH cercano a 2.0 para favorecer la complejación del catión de interés con el agente complejante que se encuentra en la fase móvil. Hecho que no ocurre en aniones, donde el fundamento de la técnica no dificulta la cuantificación de la concentración libre del ion, porque este nunca reacciona con un agente complejante en la fase móvil. La interacción anión-fase estacionaria es directa.

Para poder obtener las concentraciones libres de los cationes y las concentraciones totales de los aniones, se tuvo que realizar la especiación química acuosa utilizando el programa MINEQL+.

La concentración total de los aniones es de interés porque al programa de especiación se introducen concentraciones totales, ya sea de cationes o de aniones. Por lo tanto, para obtener la concentración libre de los cationes utilizando MINEQL+, primero se necesita saber la concentración total de los aniones.

Una vez conocida la concentración total de todos los iones presentes, se realizaron las especiaciones geoquímicas acuosas para cada experimento. Esto se hizo de manera individual porque la presencia de diferentes iones, así como el valor de pH, afecta directamente la concentración libre de cada ion.

3.2.5.2 Fuerza iónica y coeficiente de actividad

Conociendo la concentración libre de los iones, se utilizó la ecuación de la "I" para determinar su valor en cada experimento. Los valores numéricos obtenidos en todos los experimentos se encuentran entre el rango de $0.02 \leq I \leq 0.2$ por lo que la ecuación utilizada para obtener los coeficientes de actividad, en todos los casos, fue la ecuación ampliada de Debye-Hückel (Ecuación 11).

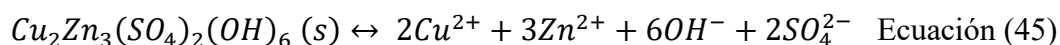
3.2.5.3 Determinación de la K_{ps}

El procedimiento para determinar el valor de la K_{ps} fue el mismo para todas las constantes. Respetando siempre sus relaciones estequiometrias, los valores numéricos de los γ y las

concentraciones en cada ion presente. De manera general, se explicará paso a paso el procedimiento para la determinación de la K_{ps} , con el siguiente ejemplo:

Elegiremos la cristelita, un hidroxisulfato de cobre y zinc cuya fórmula es $Cu_2Zn_3(SO_4)_2(OH)_6$

Su equilibrio de solubilidad es:



Al equilibrio, la expresión de la K_{ps} es:

$$K_{ps} = \frac{\alpha_{productos}}{\alpha_{reactivos}} = \alpha_{Cu^{2+}}^2 * \alpha_{Zn^{2+}}^3 * \alpha_{OH^-}^6 * \alpha_{SO_4^{2-}}^2 \quad \text{Ecuación (46)}$$

Ya que la actividad de un sólido bajo equilibrio es igual a uno

La actividad del ion Cu^{2+} , se expresa como:

$$\alpha_{Cu^{2+}} = [Cu^{2+}] * \gamma_{Cu^{2+}} \quad \text{Ecuación (47)}$$

Y haciendo lo mismo para los iones Zn^{2+} , SO_4^{2-} y OH^- , la K_{ps} puede ser expresada de la siguiente manera para la cristelita:

$$K_{ps} = ([Cu^{2+}] * \gamma_{Cu^{2+}})^2 * ([Zn^{2+}] * \gamma_{Zn^{2+}})^3 * ([SO_4^{2-}] * \gamma_{SO_4^{2-}})^2 * ([OH^-] * \gamma_{OH^-})^6 \quad \text{Ecuación (48)}$$

Conociendo las concentraciones libres de los iones en solución y los coeficientes de actividad, gracias a la CI y a la especiación química acuosa en MINEQL+, podemos sustituir esos valores numéricos y obtener los valores de K_{ps} .

Para cada valor estimado de K_{ps} se le aplicó un análisis estadístico a través del intervalo de confianza utilizando una t crítica/teórica de la tabla de distribución t de Student a un nivel de confianza del 95% a dos colas. Por lo que cada resultado es reportado como “ K_{ps} promedio \pm Intervalo de confianza”.

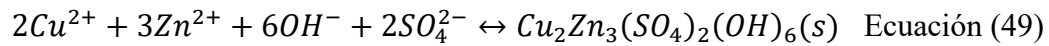
3.2.5.4 Modelación Geoquímica (diagramas de precipitación)

Posterior a la determinación de los valores de K_{ps} , es importante conocer el diagrama de precipitación de nuestros dos sistemas (muestra S1 y S2). Para ello, se corrigieron los valores

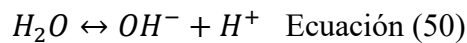
de K_{ps} de los minerales encontrados que ya están en el sistema y se añadieron a la base de datos las K_{ps} de los minerales que no están.

Para conocer el diagrama de precipitación necesitamos introducir las K_{ps} como $K_{ff(H^+)}$ en el programa MINEQL+. Siguiendo con el caso de la cristelita:

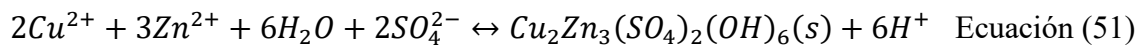
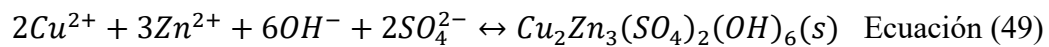
El equilibrio de formación (del mineral) se expresa de la siguiente manera



Y el equilibrio de disociación del agua es



Elevando a la 6ta potencia el equilibrio de disociación del agua y sumándoselo al equilibrio de formación del mineral, tenemos:



Entonces la $K_{ff(H^+)}$, para la cristelita es:

$$K_{ff(H^+)} = \frac{K_w^6}{K_{ps}} \quad \text{Ecuación (52)}$$

3.3 Método analítico de cuantificación

3.3.1 Desarrollo del método

Se prepararon soluciones de los sulfatos de Zn^{2+} , Cu^{2+} y Mg^{2+} a 500 mg/L a partir de éstas se realizaron disoluciones para el análisis. Posteriormente, se compararon a un material de referencia certificado.

Todo el material utilizado para la validación del método pasó previamente por el mismo lavado analítico que se mencionó anteriormente. Las soluciones y diluciones se prepararon por gravimetría y se aforaron con agua Milli-Q.

3.3.1.1 Selección de la fase móvil

3.3.1.1.1 Agente complejante

La fase móvil se seleccionó evaluando dos agentes complejantes que favorecieran el desempeño cromatográfico y se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Ácidos carboxílicos útiles como agentes acomplejantes en la fase móvil

Nombre común	Nombre según la IUPAC	Masa molar (g/mol)	Concentración de trabajo (mM)
Ácido dipicolínico (HDP)	ácido 2,6-piridinodicarboxílico	167.12	0.7
Ácido oxálico (H_2Ox)	ácido etanodioico	90.03	2.0

3.3.1.1.2 pH

El ajuste de pH se efectuó con HNO_3 para inducir la formación de los complejos metálicos más ácidos $[Me(H_2Ox)]^{2+}$ y, consecuentemente, favorecer su distribución hacia la fase estacionaria. La Figura 13 muestra el equilibrio ácido-base de los complejos metálicos.

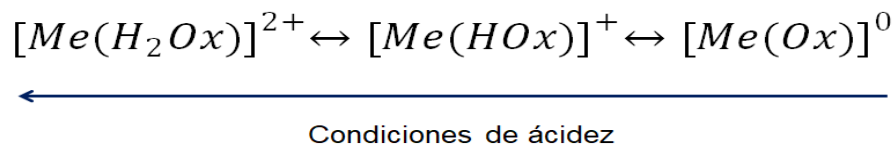


Figura 13. Complejos formados entre el H_2Ox y el metal con respecto a la acidez

El intervalo de amortiguamiento del HNO_3 fue de 1.7 a 2.2 mM.

3.3.1.1.3 Flujo

El flujo de la fase móvil se optimizó evaluando flujos desde 0.6 hasta 0.9 mL/min considerando las especificaciones del proveedor (columna Metrosep C4- 250/4.0).

3.3.2 Validación del método

La Figura 14 muestra el esquema de la validación del método analítico.

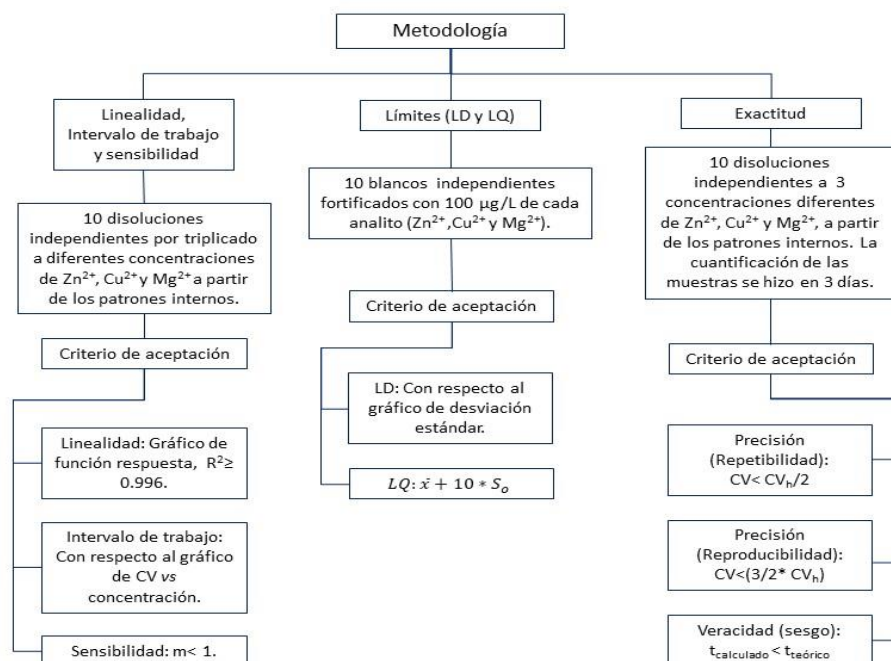


Figura 14. Esquema analítico para la validación del método

3.3.2.1 Exactitud

La exactitud se evaluó analizando disoluciones estándar de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} a concentraciones de 10, 30 y 50 mg/L. Para cada concentración se realizaron 10 disoluciones independientes. Entre cada concentración y tipo de analito se analizó un blanco de reactivos para corroborar la ausencia de los cationes en la columna cromatográfica. Las disoluciones de los cationes se analizaron en un intervalo de 3 días, en total se analizaron 30 disoluciones.

3.3.2.1.1 Precisión

3.3.2.1.1.1 Repetibilidad

La precisión intra-día se evaluó analizando disoluciones estándar para cada concentración de los cationes (n=4).

3.3.2.1.1.2 Reproducibilidad

La precisión inter-día se evaluó analizando las mismas disoluciones estándar para cada concentración de los cationes (n=10).

3.3.2.1.2 Veracidad

3.3.2.1.2.1 Sesgo

El sesgo se evaluó analizando las disoluciones de los cationes y se calculó la S_o a cada concentración (10, 30 y 50 mg/L). Posteriormente, se hizo lo mismo con disoluciones elaboradas a partir de un material de referencia y se obtuvo el sesgo, que fue evaluado estadísticamente a través de la prueba t de Student.

3.3.2.2 Límite de detección y límite de cuantificación

Los límites (LD y LQ) se evaluaron analizando 10 blancos fortificados con 100 $\mu\text{g/L}$ de cada catión. Entre cada concentración y tipo de analito se analizó un blanco de reactivos para corroborar la ausencia de los cationes en la columna cromatográfica. Para determinar los límites de detección se realizaron gráficos de desviación estándar. Y para determinar los límites de cuantificación, se utilizó la ecuación 43.

3.3.2.3 Linealidad, Intervalo de Trabajo y Sensibilidad

Estos parámetros se evaluaron analizando disoluciones estándar de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} a concentraciones de 0.5, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 y 100 mg/L. Para cada concentración se realizó el análisis por triplicado de la muestra. Entre cada concentración y tipo de analito se analizó un blanco de reactivos para corroborar la ausencia de los cationes en la columna cromatográfica.

La linealidad se evaluó a través de un gráfico de función respuesta y del coeficiente de correlación. Mientras que el intervalo de trabajo se determinó a través de un gráfico CV vs concentración (mg/L). Y, por último, la sensibilidad del método fue evaluada gracias a la pendiente del mismo gráfico de función respuesta utilizado en la linealidad.

CAPÍTULO 4

Discusión de resultados

4.1 Sales eflorescentes con altos contenidos de Mg y Zn (muestra S2)

4.1.1 Experimento E1-S2

El comportamiento de las concentraciones iniciales con solo Mg(II) y Zn(II) por 120 h se muestra en la Figura 15.

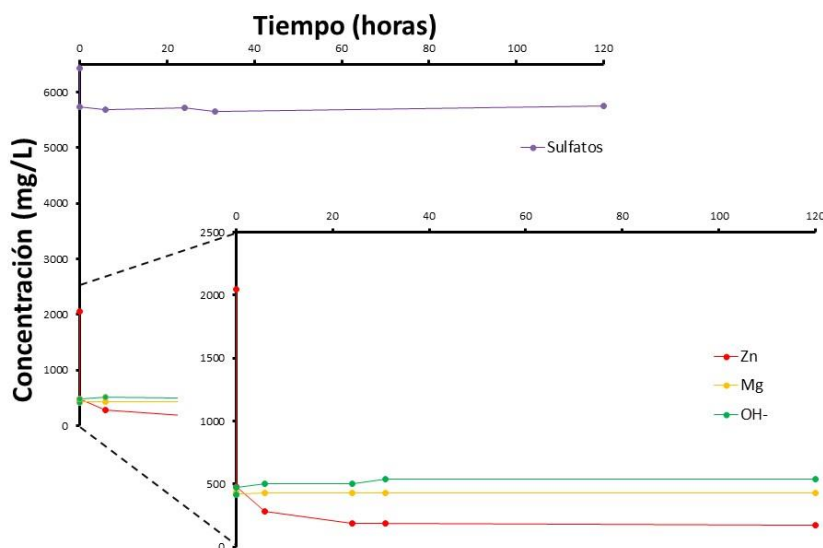


Figura 15. Comportamiento de las concentraciones iniciales hasta 120 h a pH de 7.0

El equilibrio ($\text{pH}=7.0 \pm 0.05$) se logró hasta las 31 h de avance en el experimento. Las primeras 24 h son las que presentan una mayor pérdida de Zn(II) del medio debido a la formación de un precipitado. Mientras que el Mg(II), en general, solo presenta una ligera disminución de su concentración en solución, a lo largo de todo el experimento (Tabla 10).

Durante las siguientes 89 h el experimento continúa bajo las condiciones de equilibrio porque no se observa variación en la concentración de alguno de los iones en solución desde las muestras tomadas a 89 h o a 120 h de haber comenzado el experimento, ni la muestra acuosa tomada en el equilibrio (7.0 ± 0.05). El único fenómeno que ocurre a esas últimas horas es un aumento en la cristalinidad de las sales, identificada por DRX (no se muestra).

Tabla 10. Porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E1-S2 a 120 h

Especies acuosas	Porcentaje de pérdida en solución (%)
Mg(II)	1.5
Zn(II)	81.7
SO ₄ ²⁻	10.7

La DRX identificó que los sólidos que se formaron fueron la osakaita [Zn₄(OH)₆SO₄·5H₂O] y la lahnsteinita [Zn₄(OH)₆SO₄·3H₂O]. Ambos, hidroxisulfatos de zinc de igual estequiometría pero con diferentes moléculas de hidratación, y que además no contienen en su fórmula química al magnesio. Esto no corresponde con lo reportado por Ponce (2016), quien obtuvo pérdidas en solución de hasta 86% de Mg(II) al neutralizar el pH (7.0) de la muestra S2.

4.1.2 Experimento E2-S2

Posteriormente se decidió realizar los experimentos con todos los iones presentes en la sal S2 original, en concentraciones importantes reportadas por Ponce (2016), así como con la ausencia selectiva de algunos de ellos. Manteniendo igual las variables de pH y tiempo del experimento E1-S2. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E2-S2

Experimento	Porcentaje de pérdida en solución (%)				
	Zn(II)	Mg(II)	Mn(II)	Ca(II)	SO ₄ ²⁻
Con todos los iones	81.7	8.1	9.6	9.2	14.2
Sin Mn(II)	82.3	0	-	0.5	22.2
Sin Ca(II)	75.9	0.3	0.5	-	8,4
Sin Zn(II)	-	2.4	9.6	2.4	9.1

La mayor pérdida de Mg(II) en la solución se observa cuando se adicionan al experimento todos los iones presentes que tienen una concentración importante. A pesar de ello, la DRX identificó aquí, y en los otros tres experimentos, como único mineral de formación a la lahnsteinita.

4.1.3 Experimento E3-S2

Los resultados obtenidos para este experimento a diferentes valores de pH se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Porcentaje de pérdida en solución de Zn(II) presente en el experimento E3-S2 con 0.03135 M de sulfatos

pH	Porcentaje de pérdida en solución de Zn(II) (%)
6.5	31.1
7.0	82.1
7.5	90.5

La desaparición del Zn(II) en la solución aumenta conforme incrementa el pH. El enturbiamiento en la solución comienza a ser visible desde un pH de 6.40 ± 0.05 . La ausencia de Mg(II) no afectó al porcentaje de pérdida de zinc si lo comparamos con el obtenido en el experimento E1-S2 a un pH de 7.0. La DRX identificó como única fase mineralógica a la lahnsteinita (Figura 16), a diferencia de la E1-S2 donde aparece también la osakaita.

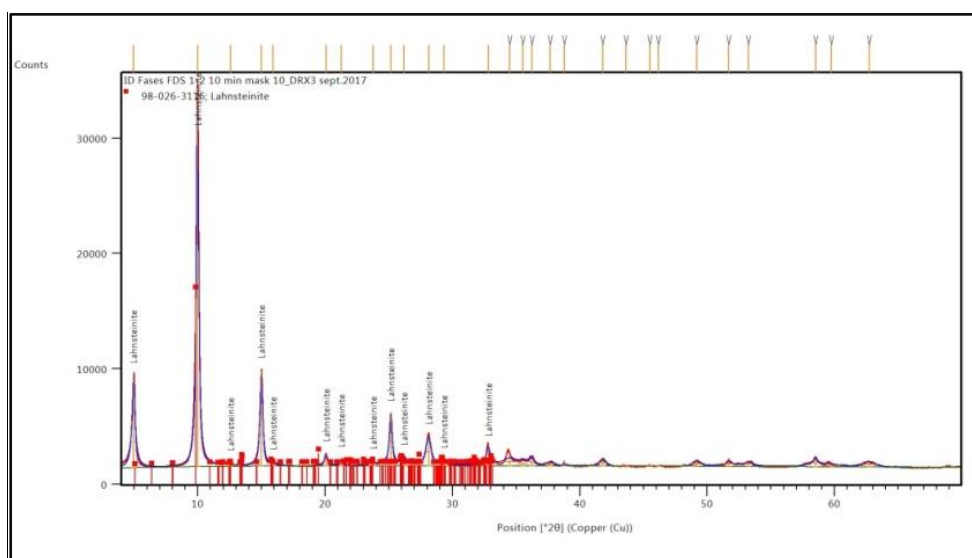


Figura 16. Diffractograma del mineral lahnsteinita

Las concentraciones obtenidas por resta para el sólido formado, son las que se encuentran en la Tabla 13. Para el caso de los iones OH^- , la concentración se determinó en todos los casos de manera indirecta a partir de la pérdida observada de sodio total, ya que el NaOH es la única fuente de este catión.

Tabla 13. Concentraciones molares promedio del sólido formado en el experimento E3-S2 a pH de 7.5

Concentración [mol/L]		
[OH ⁻]	[Zn(II)]	[SO ₄ ²⁻]
4.21×10^{-2}	2.84×10^{-2}	6.93×10^{-3}

Eligiendo a la concentración de sulfatos como la unidad, la relación estequiométrica obtenida para la lahnsteinita es $Zn_{4.09}(OH)_{6.07}SO_4$. Lo que demuestra que los resultados por DRX son muy similares a los obtenidos por cuantificación de iones en solución usando CI (las aguas de hidratación no se pueden cuantificar por este método).

4.1.4 Obtención de la K_{ps} del mineral “lahnsteinita”

Para calcular las constantes de solubilidad de cualquier sólido es necesario determinar las concentraciones libres de los iones específicos correspondientes con los que se encuentra en equilibrio. Por ejemplo, para la lahnsteinita esto significa los iones SO_4^{2-} , Zn^{2+} , y OH^- .

La CI es una técnica que cuantifica concentraciones totales para cationes, pero libres para aniones. Por lo que es necesario realizar una serie de procesos antes de obtener las K_{ps} . A continuación se enlistan los pasos que, de manera general, se siguieron para cada uno de los minerales:

- 1) Determinación de la concentración total de los aniones a partir de aproximaciones utilizando MINEQL+ (excepto la del ion OH^- porque la actividad de éste se puede obtener a partir del pH). Esto se hace porque al programa de modelación termodinámica se alimentan solo concentraciones totales.
- 2) Una vez conocida la concentración total de aniones y cationes, se realizó nuevamente los diagramas de especiación y se obtuvieron las concentraciones libres de los cationes.
- 3) Con las concentraciones libres de cationes y aniones, se determinó la fuerza iónica y, con esta, los coeficientes de actividad de los iones.
- 4) Por último, conociendo los coeficientes de actividad y las concentraciones libres, se obtuvo la actividad del ion y, posteriormente, la K_{ps} del mineral.

En el diagrama para sulfatos observamos que la concentración reportada por CI para SO_4^{2-} libre en el equilibrio, corresponde al 75% de la concentración total de sulfatos presentes en el sistema (0.0326 M).

Conociendo ésta relación, de la concentración total en equilibrio reportada por CI para zinc, a las condiciones de trabajo en este experimento, 13.3% se encuentra como Zn^{2+} libre y 85% se encuentra como $ZnSO_{4(ac)}$ (Figura 17), bajo el intervalo de pH de interés.

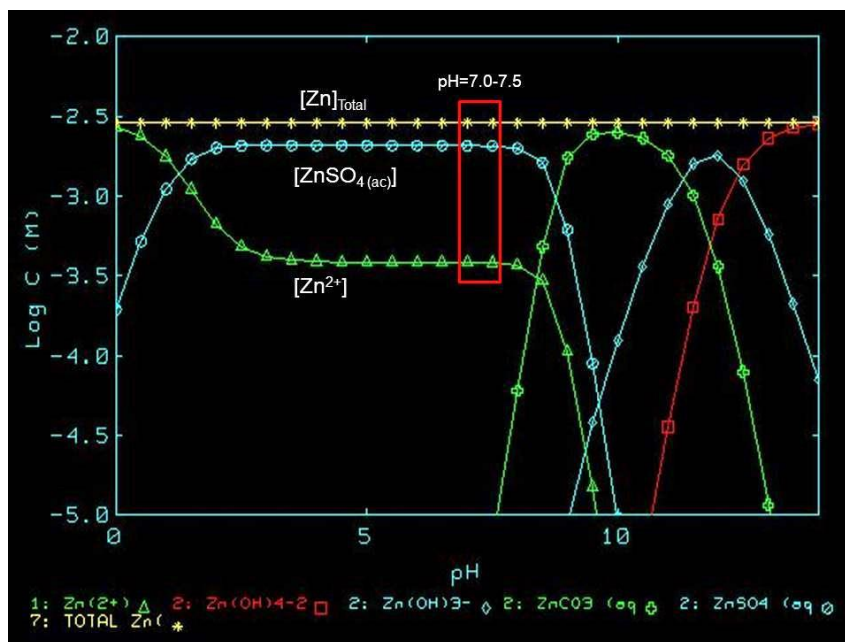


Figura 17. Diagrama de especiación química del Zn(II) en función del pH y en un sistema abierto ($P_{CO_2} = 400 \mu\text{atm}$) para concentraciones totales de Zn(II) y sulfatos de 0.03135 M, con base en los resultados reportados por Ponce (2016)

El diagrama de especiación química para sodio total, catión presente y que contribuye de manera importante a la fuerza iónica, refleja que hay un 95% de Na^+ libre y 5% como NaCO_3^- .

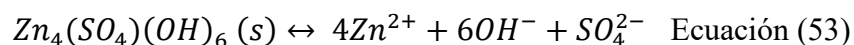
Tabla 14. Parámetros utilizados para la obtención de la K_{ps} del mineral lahnsteinita a pH de 7.5, con concentraciones iniciales totales de Zn(II) y sulfatos de 0.03135 M

I^*	$\gamma_{Zn^{2+}}$	$[Zn^{2+}] \text{ mol/L}^{**}$	$\gamma_{SO_4^{2-}}$	$[SO_4^{2-}] \text{ mol/L}$	α_{OH^-}
0.069	0.4437	3.96×10^{-4}	0.3997	2.48×10^{-2}	3.16×10^{-7}

*Los cálculos de obtención de la fuerza iónica se encuentran en el Anexo 1

**Concentración obtenida de la especiación acuosa realizada en MINEQL+, a partir de la concentración total disuelta de [Zn(II)] después del ajuste de pH

La expresión de la constante para la lahnsteinita es:



$$K_{ps} = \alpha_{Zn^{2+}}^4 * \alpha_{OH^-}^6 * \alpha_{SO_4^{2-}}^1 \quad \text{Ecuación (54)}$$

Utilizando los parámetros de la Tabla 14 y la Ecuación 54, la K_{ps} de este mineral es 2.9214×10^{-56} .

Tabla 15. Parámetros estadísticos para el intervalo de confianza de la K_{ps} en la lahnsteinita

Número de muestras (n)	t de Student (95%)	S_o	Intervalo de confianza
4	3.182	3×10^{-60}	5×10^{-60}

Aplicando el análisis estadístico a través del intervalo de confianza obtenido en la Tabla 15 para una t de Student al 95% a dos colas, el resultado final para la K_{ps} de la lahnsteinita es $2.9214 \times 10^{-56} \pm 5 \times 10^{-60}$. Esto representa un intervalo de error muy pequeño entre los resultados obtenidos de manera independiente.

No se ha encontrado reportado el valor de la K_{ps} para la lahnsteinita, pero sí se encuentra reportada la K_{ps} para el $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$ cuyo valor es de 1×10^{-57} (Hansen *et al.*, 2010). Además, la base de datos de los programas de modelación termodinámica MINEQL+ y visual MINTEQ reportan una K_{ps} para el $Zn_4(OH)_6SO_4$ deshidratado igual a 2.5×10^{-56} .

Adicionalmente, Aghazadeh *et al.* (2017) reportan que el $Zn_4(OH)_6SO_4$ tiene un difractograma con picos similares pero con algunas diferencias en su intensidad con respecto al de $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 0.5H_2O$ y al de $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$. Concluyendo que el $Zn_4(OH)_6SO_4$ es un compuesto metaestable fácil de hidratar. Por lo que las diferencias encontradas experimentalmente y en la literatura entre las K_{ps} del hidroxisulfato de zinc con 0, 3.0 y 4.0 moléculas de hidratación podrían deberse a esto.

El diagrama de precipitación que proporciona el programa de modelación termodinámica MINEQL+, ya con la adición de la lahnsteinita a la base de datos y bajo un sistema abierto ($P_{CO_2} = 400 \mu atm$), es el que se muestra la Figura 18.

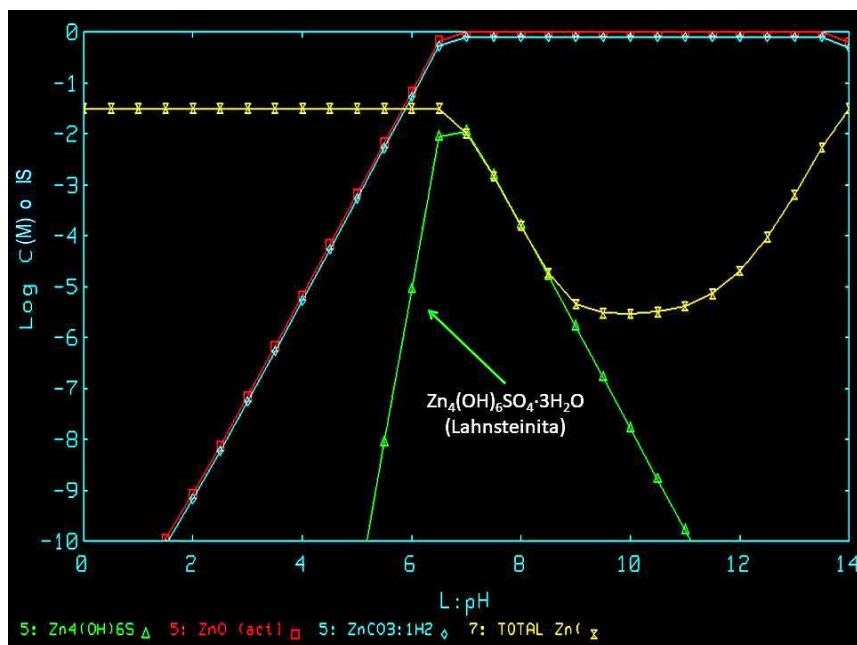


Figura 18. Diagrama de precipitación para el muestra S2 en un sistema abierto y sin las K_{ps} corregidas

A pesar de que la lahnsteinita es el mineral que en efecto se precipita experimentalmente, la modelación termodinámica no reporta que el mineral precipite, pues su IS en cualquier pH es menor de cero. Lo que sí reporta que podría precipitar desde un pH de 7.0 hasta 13.5, es el ZnO (activo) y, posiblemente, debido a su cercanía a un $IS=0$, el $ZnCO_3 \cdot H_2O$.

En ningún momento de la parte experimental la DRX reportó alguna fase cristalina que fuese igual o similar a las que el programa propone (ZnO o $ZnCO_3 \cdot H_2O$) como posibles precipitados, lo cual indica que los valores de las K_{ps} de ambos minerales deben estar erróneos en la base de datos del programa y se deben obtener (Experimento E4-S2).

4.1.5 Experimento E4-S2

Los resultados de DRX del experimento para el sistema abierto con un ajuste de pH desde 7.0 hasta 8.0 utilizando únicamente $Zn(NO_3)_2$, reportan como única fase mineralógica a la zincita (Figura 19).

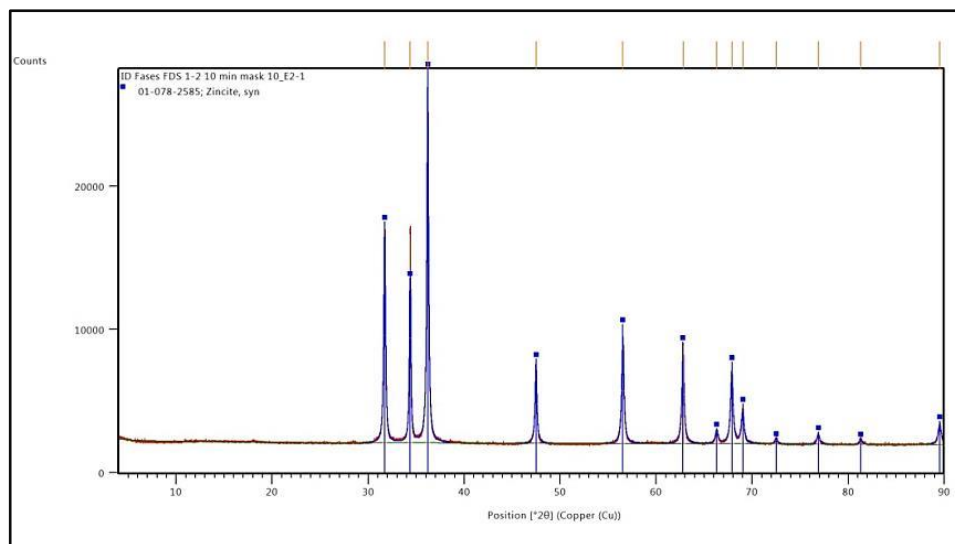


Figura 19. Difractograma del mineral zincita

En ninguno de los resultados obtenidos por DRX se encontró la formación del $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a pesar de ser un sistema abierto. A partir de un $\text{pH} > 9.0$, la DRX identificó solo la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, por lo que esas muestras ya no fueron utilizadas para la determinación de la K_{ps} de la zincita y no se presentan en este trabajo.

La Tabla 16 muestra que una pérdida $>90\%$ para $\text{Zn}(\text{II})$ comienza a partir de un pH de 7.5, a pesar de que la precipitación inicie desde pH 7.0. A un pH de 8.0 prácticamente todo el $\text{Zn}(\text{II})$ ha precipitado como ZnO .

Tabla 16. Porcentaje de pérdida en solución de $\text{Zn}(\text{II})$ presente en el experimento E4-S2 con 0.0627 M de nitratos

pH	Porcentaje de pérdida en solución de $\text{Zn}(\text{II})$ (%)
7.0	9.7
7.5	95.7
8.0	99.7

4.1.6 Obtención de la K_{ps} del mineral “zincita”

De la concentración total en equilibrio reportada por CI para zinc a pH de 7.5, el 83% se encuentra como zinc libre (Figura 20).

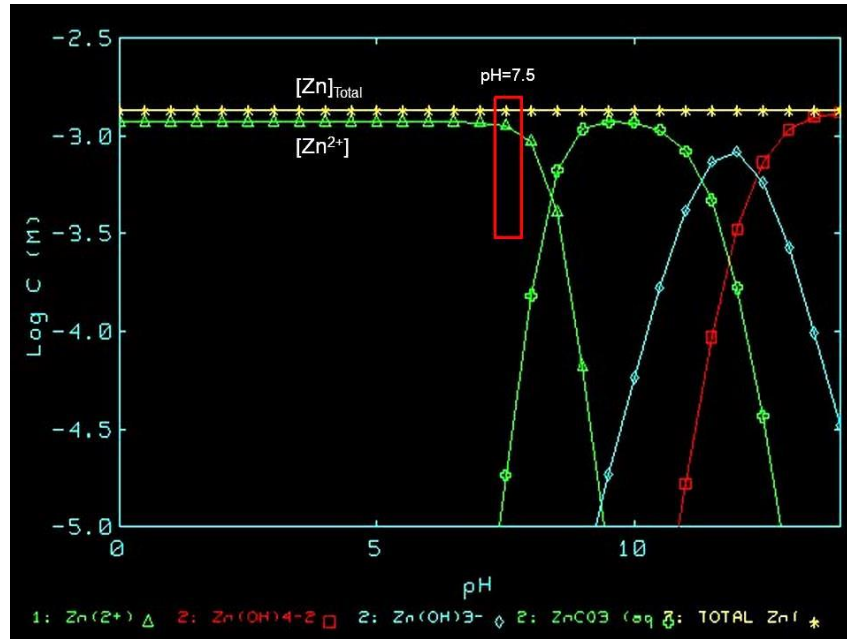


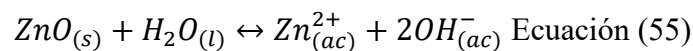
Figura 20. Diagrama de especiación química del sistema Zn(II) en ausencia de sulfatos bajo condiciones abiertas, para una concentración total de Zn(II) de 0.03135 M y nitratos de 0.0627 M, con base en los resultados reportados por Ponce (2016)

Las variaciones en la concentración de cada ion en forma libre con respecto a la concentración total (es decir, el 100%), se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Porcentaje de la concentración en forma libre con respecto a la total para la obtención de la K_{ps} de la zincita

Ion	pH al equilibrio	Porcentaje
Zn^{2+}	7.0	87%
	7.5	83%
	8.0	68.5%
Na^+	7.0-8.0	>95%
NO_3^-	7.0-8.0	>95%

La ecuación utilizada para obtener la K_{ps} de la zincita es:



$$K_{ps} = \alpha_{Zn^{2+}}^1 * \alpha_{OH^-}^2 \text{ Ecuación (56)}$$

Los parámetros utilizados para la K_{ps} de la zincita se encuentran en la Tabla 18.

Tabla 18. Parámetros utilizados para la obtención de la K_{ps} del mineral zincita para una concentración inicial total de Zn(II) de 0.03135 M y nitratos de 0.0627 M

pH de equilibrio	I*	$\gamma_{Zn^{2+}}$	$[Zn^{2+}]_{ac}$ mol/L**	α_{OH^-}
6.7	0.078	0.4292	2.45×10^{-2}	5×10^{-8}
7.6	0.056	0.4694	1.12×10^{-3}	2.5×10^{-7}
8.0	0.059	0.4622	6.91×10^{-5}	1×10^{-6}

*Los cálculos de obtención de la fuerza iónica se encuentran en el Anexo 1

**Concentración obtenida de la especiación acuosa realizada en MINEQL+, a partir de la concentración total disuelta de [Zn(II)] después del ajuste de pH

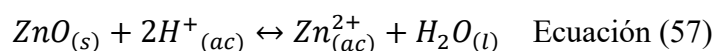
Con base en los parámetros de la Tabla 18 y la Ecuación 56, el valor numérico promedio de la K_{ps} de la zincita es 3.1×10^{-17} .

Tabla 19. Parámetros estadísticos para el intervalo de confianza de la K_{ps} en la zincita

Número de muestras (n)	t de Student (95%)	S_o	Intervalo de confianza
5	2.776	4×10^{-18}	4×10^{-18}

Aplicando el análisis estadístico a través del intervalo de confianza obtenido en la Tabla 19 para una t de Student al 95% a dos colas, el resultado final de la K_{ps} de la zincita es $3.1 \times 10^{-17} \pm 4 \times 10^{-18}$.

Los valores encontrados en la literatura para la zincita, reportan el valor numérico como $K_{ps f(H^+)}$, es decir, para la ecuación:



$$K_{ps f(H^+)} = \frac{\alpha_{Zn^{2+}}^1}{\alpha_{H^+}^2} \quad \text{Ecuación (58)}$$

Sumando la Ecuación 57 a la [Ecuación 50]*2 obtenemos que la K_{ps} queda como:

$$K_{ps} = K_{ps f(H^+)} * K_w^2 \quad \text{Ecuación (59)}$$

Aplicando dicho ajuste, en la literatura el valor de K_{ps} reportado para la zincita es de 2.2×10^{-17} (Somasundaran y Wang, 2006; Essington, 2015). Mientras que el programa de modelación termodinámica MINEQL+, tiene alimentado un valor de K_{ps} igual a 2.16×10^{-17} ($= 1 \times 10^{-28} / 4.634 \times 10^{-12}$). Lo que indica que el valor obtenido experimentalmente es mayor que el

reportado en MINEQL+ y en la literatura. Por lo tanto, la zincita tiene una mayor solubilidad, lo que podría justificar que el mineral lahnsteinita no precipitase en el diagrama de la Figura 6 al usar el valor no corregido de la zincita.

4.1.7 Modelación geoquímica para la muestra S2

La Figura 21 muestra el diagrama de la precipitación sin considerar al $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ya que no precipita cinéticamente) y con los valores de K_{ps} que tiene el programa alimentados para zincita y $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$.

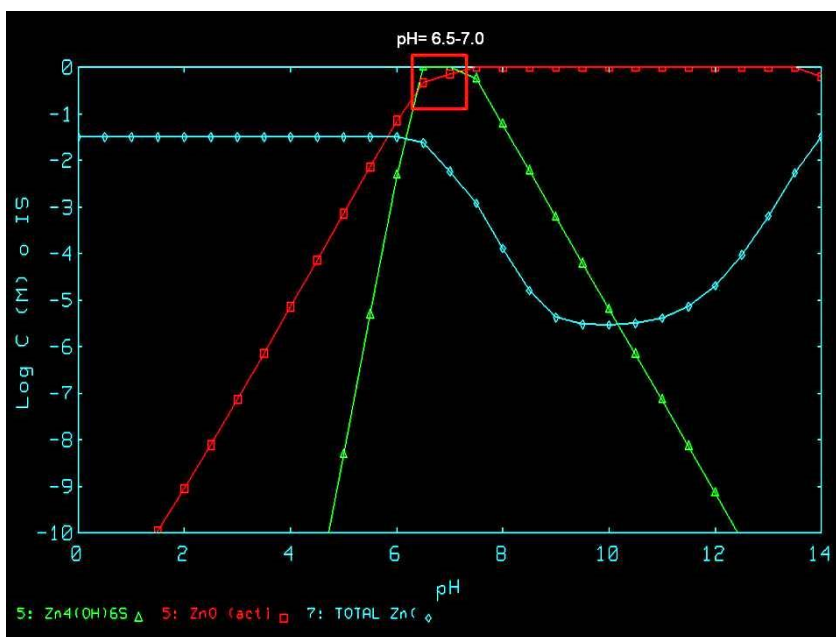


Figura 21. Diagrama de precipitación para la muestra S2 sin considerar al ZnCO_3 y con las K_{ps} del programa MINEQL+

Con base en los resultados obtenidos en el experimento E3-S2, el mayor porcentaje de pérdida de Zn(II) ocurre a pH de 7.5, y el rango de precipitación de la lahnsteinita es de 6.5 a 7.5. Por lo que los resultados obtenidos en la Figura 21 no se ajustan a los resultados experimentales, reafirmando que la K_{ps} que el programa tiene en su base de datos, está errónea. Y que corregir la de $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ por el de la Lahnsteinita es indispensable.

La Figura 22 muestra el diagrama de la precipitación sin considerar el $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y con los nuevos valores de K_{ps} .

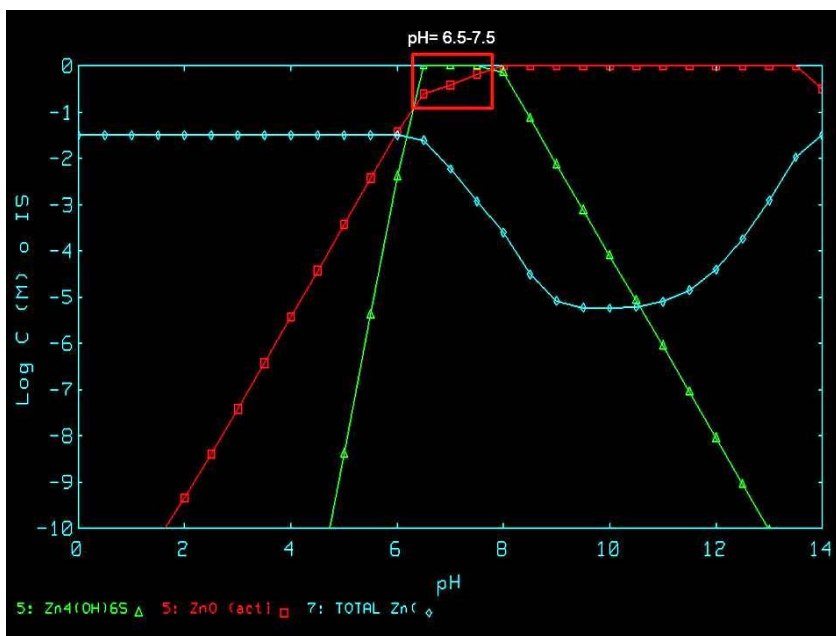


Figura 22. Diagrama de precipitación para la muestra S2 sin considerar el $ZnCO_3$ y con las K_{ps} nuevas

Al corregir el valor de K_{ps} de la zincita y alimentando el de la lahnsteinita el diagrama de precipitación modela perfectamente lo que ocurre experimentalmente (Figura 22). La Lahnsteinita comienza a precipitar desde un pH de 6.5 hasta 7.5 y, a pH de 8.0, se suelen encontrar las 2 fases mineralógicas (zincita y lahnsteinita). Por último, a pH superiores a 8.5 se disuelve la lahnsteinita y solo queda la zincita.

4.1.8 Aplicación de los resultados a un caso real en residuos de mina

Para efectos de remediación ambiental en mezclas con contenidos de $Zn(II)$ y SO_4^{2-} , se realizaron los siguientes gráficos de intervalo de pH de precipitación de la lahnsteinita con respecto a un máximo y un mínimo de concentración para $Zn(II)$ y SO_4^{2-} reportados en residuos mineros (Instituto de Geología, 2018). Las Figuras 23 y 24 muestran los resultados.

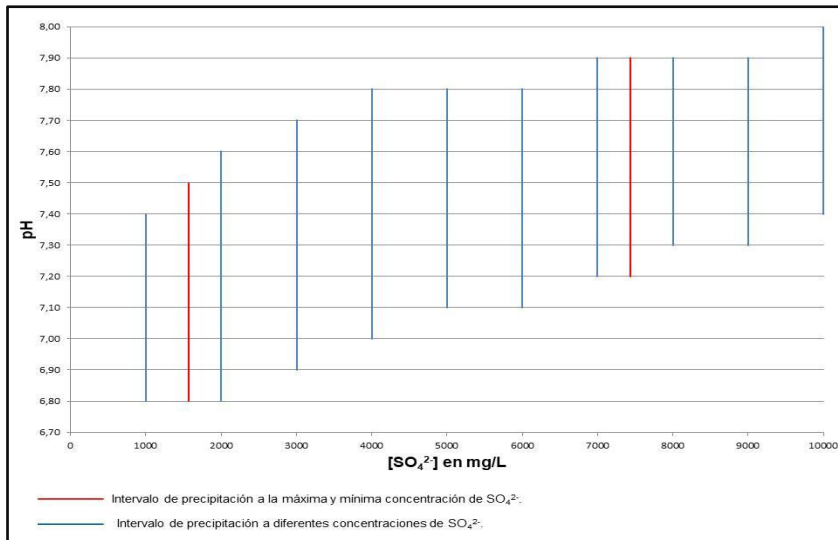


Figura 23. Gráfico del intervalo de precipitación de la lahnsteinita con respecto a la concentración de SO_4^{2-} presentes, utilizando concentraciones altas de Zn(II) (1759 mg/L). Máximas y mínimas concentraciones con respecto a Instituto de Geología (2018)

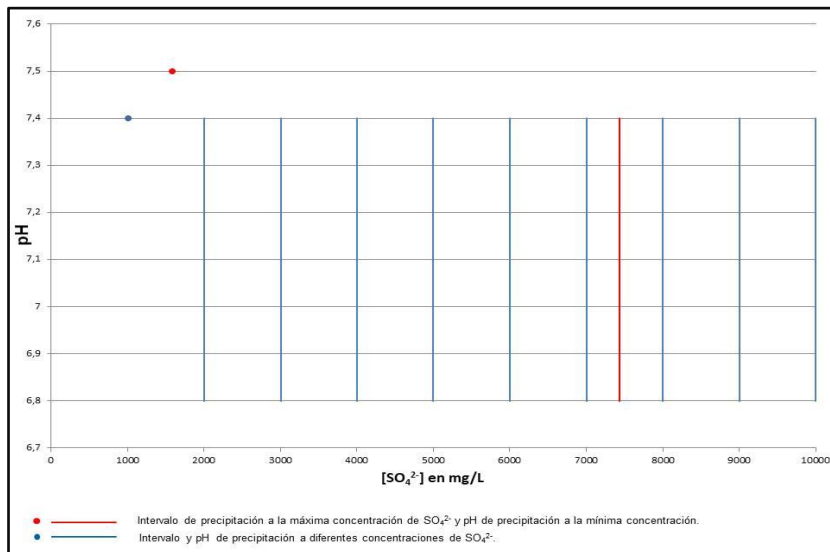


Figura 24. Gráfico del intervalo de precipitación de la lahnsteinita con respecto a la concentración de SO_4^{2-} presentes, utilizando concentraciones bajas de Zn(II) (303 mg/L). Máximas y mínimas concentraciones con respecto a Instituto de Geología (2018)

Conforme aumenta la concentración de SO_4^{2-} , el intervalo de pH va desplazándose a valores más altos cuando se utiliza concentraciones elevadas de Zn(II) (Figura 23), pero siempre manteniendo su intervalo de 0.6 unidades de pH. A la concentración mínima reportada para SO_4^{2-} , el pH de precipitación es menor que el que tienen las concentraciones altas. Por lo que

podría ser útil realizar primero un pretratamiento para bajar las concentraciones de sulfatos presentes, y así necesitar menores cantidades de roca caliza, NaOH o cualquier otro compuesto químico utilizado para aumentar el pH (que generalmente es ácido, porque son desechos de mina).

Cuando las concentraciones de Zn(II) son de 303 mg/L, el intervalo de precipitación se mantiene constante (pH de 6.8-7.4) a partir de 2000 mg/L de SO_4^{2-} (Figura 24). Por lo tanto, sigue siendo aplicable la idea de realizar primero un pretratamiento a los residuos de mina para disminuir la concentración de sulfatos presentes.

4.2 Sales eflorescentes con altos contenidos de Mg, Cu y Zn (muestra S1)

4.2.1 Experimento E1-S1

El comportamiento de la concentración inicial de Zn(II) fue similar al que tuvo el Zn(II) del experimento E1-S2. En cuanto al Cu(II), este tuvo una pérdida en solución de casi el 100% durante la primera hora (no se muestra). Los resultados del porcentaje de pérdida a diferentes valores de pH se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E1-S1

Especies acuosas	pH al equilibrio	Porcentaje de pérdida en solución (%)
Cu(II)	7.0	98.3
	7.5	97.7
	8.0	97.8
Zn(II)	7.0	88.8
	7.5	98.3
	8.0	99.6
SO_4^{2-}	7.0	26.67
	7.5	25.92
	8.0	25.45

La DRX identificó como única fase mineralógica a la schulenbergita, un mineral cuya fórmula química es $(\text{Cu,Zn})_7(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, donde la relación Cu:Zn puede variar. Con base en las pérdidas reportadas en la Tabla 20, se calcularon las concentraciones de cada especie en el sólido formado (Tabla 21).

Tabla 21. Concentraciones molares promedio del sólido formado en el experimento E1-S1

Concentración [mol/L]			
[Zn(II)]	[Cu(II)]	[OH ⁻]	[SO ₄ ²⁻]
0.0285	0.0206	0.0699	0.0140

Eligiendo la concentración de sulfatos como la unidad, la relación estequiométrica encontrada utilizando los valores de la Tabla 21 es $\text{Cu}_{2.94}\text{Zn}_{4.07}(\text{OH})_{9.99}(\text{SO}_4)_2$.

En la schulenbergita la composición química ha ido siendo modificada. Barthelmy (2014) reporta en su página web a la Zn-schulenbergita con una fórmula química igual a $\text{Zn}_5\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_{1.5}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y a la schulenbergita como $\text{Zn}_2\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_{1.5}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ambas referencias, datan de 1690 y 1984, respectivamente. Buscando información más reciente, la base de datos del FIZ Karlsruhe (2017) y el Hudson Institute of Mineralogy (2018) reportan que la Schulenbergita en realidad no presenta CO_3^{2-} en su fórmula, por lo que se trata solo de un hidroxisulfato, y que la relación Cu:Zn va desde 4:3 hasta 6:1. La relación Cu:Zn obtenida para la schulenbergita en este trabajo es 3:4 y, con base en la Tabla 21, no presenta CO_3^{2-} . En consecuencia, estos resultados podrían aportar una nueva relación estequiométrica representativa de este mineral.

4.2.2 Experimento E2-S1

Al igual que en la muestra S2, se decidió realizar un experimento con todos los iones presentes a una concentración importante, y en ausencia de algunos de ellos, con un intervalo de pH desde 7.0 a 7.5. (Tabla 22).

Tabla 22. Porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E2-S1

pH al equilibrio	Porcentaje de pérdida en solución(%)							
	Cu(II)	Zn(II)	Mg(II)	Na ⁺	Mn(II)	Ca(II)	Al(III)	SO ₄ ²⁻
7.0	99.8	87.7	-	-	-	-	-	22.9
7.1	99.8	91.2	-	0	-	-	NC	24.5
7.3	98	93.1	0.6	-	16.6	-	NC	16.9
7.5	97.4	95.2	1.4	0	20.7	1.7	-	15.7

NC= No cuantificado

Aún con la presencia de los demás cationes, entre ellos el Mg(II), la DRX identificó nuevamente como única fase mineralógica formada en todos los casos a la schulenbergita. Por

lo que estos iones enlistados en la Tabla 22 no contribuyen a la formación de la cristelita $[\text{Cu}_2\text{Zn}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$, el único mineral identificado por Ponce (2016) al ajustar el pH.

4.2.3 Experimento E3-S1

Una de las variables que no se había tomado en cuenta era que posiblemente Ponce (2016) no había alcanzado el equilibrio en sus experimentos agitados por solo 24 h. Este tiempo, según el comportamiento que hemos visto, no es el suficiente para que la reacción llegue al equilibrio (7.0 ± 0.05). Por lo tanto, los siguientes experimentos consistieron en ajustar el pH por 24 h de manera frecuente o solo al inicio, para explorar la hipótesis de que la cristelita fuera una fase metaestable. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23. Porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E3-S1

Ajuste de pH (24 h)	pH final	Porcentaje de pérdida en solución (%)		
		Cu(II)	Zn(II)	SO_4^{2-}
Solo al inicio	6.8	99.8	75.4	24
Continuo	7.0	99.8	78.9	24

Como se esperaba, el pH en los experimentos con ajuste solo al inicio no se mantuvo en 7.0 ± 0.05 sino que variaron hasta pH de 6.8. Las concentraciones de pérdida de Cu(II) son iguales en ambos ajustes de pH, lo que rectifica que el Cu(II) precipita completamente desde el inicio. En el caso del Zn(II), la precipitación es mayor con el ajuste de pH continuo, pero el porcentaje de pérdida del SO_4^{2-} es igual para ambos experimentos. Sin embargo, al igual que en los experimentos E1-S1 y E2-S1, la DRX identificó como única fase mineralógica a la schulenbergita (Figura 25) para ambas formas de ajuste de pH.

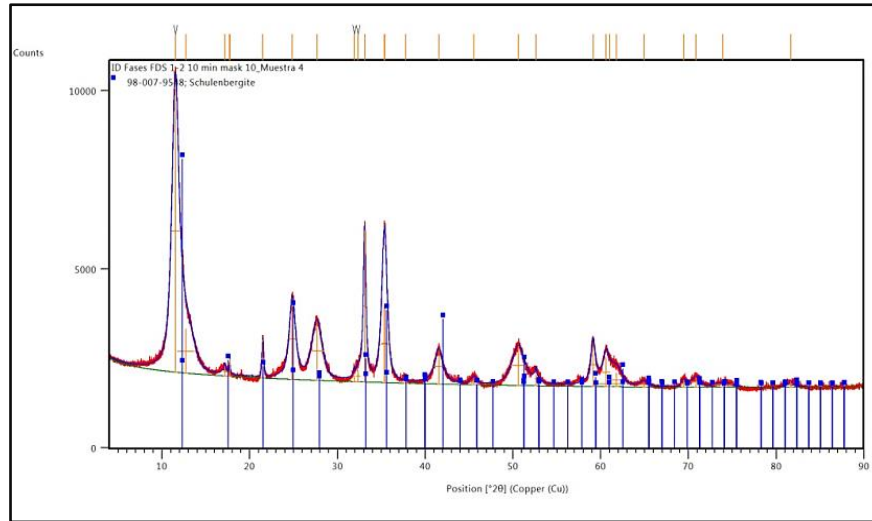


Figura 25. Difractograma del mineral schulenbergita

Por lo tanto, la manera de ajustar el pH no favorece tampoco a la formación de la cristelita.

4.2.4 Obtención de la K_{ps} del mineral “schulenbergita”

El diagrama de especiación química para el Cu(II) (Figura 26) muestra que, a los valores de pH de trabajo, y concentraciones totales medidas en solución al equilibrio, la concentración de Cu^{2+} libre es del 5-9% con respecto a la total, dependiendo del pH.

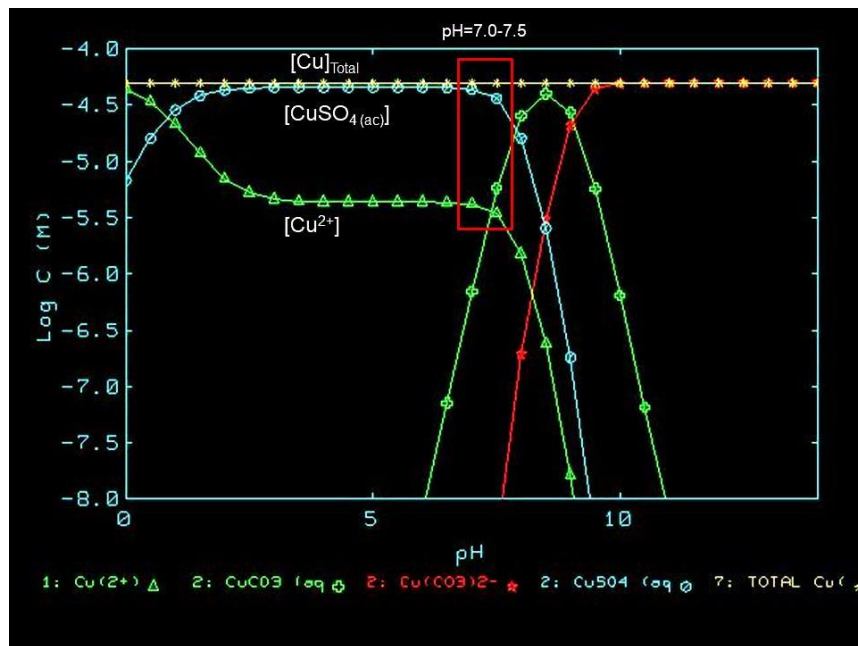


Figura 26. Diagrama de especiación química del Cu(II) en función del pH y en un sistema abierto para concentraciones totales de Cu(II) 0.02161 M y sulfatos de 0.05418 M, con base en los resultados reportados por Ponce (2016)

El comportamiento de las especies en el diagrama de especiación química del Zn para este experimento es muy similar al de la Figura 17, solo que con porcentajes de pérdida diferentes (no se muestra). Las concentraciones de los iones en su forma libre presentes en el experimento con respecto a la concentración total, se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Porcentaje de la concentración de cada ión en forma libre con respecto a la total, en función del pH para la obtención de la K_{ps} de la schulenbergita

Ion libre	pH al equilibrio	Porcentaje (%)
Zn^{2+}	7.0	4
	7.5	7
Cu^{2+}	7.0	5
	7.5	9
Na^+	7.0	73
	7.5	79
SO_4^{2-}	7.0	60
	7.5	70

Para la obtención de la K_{ps} , se utilizaron las muestras acuosas del experimento E2-S1 (Tabla 25).

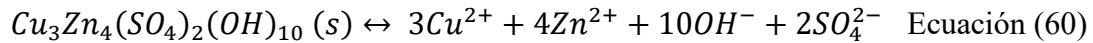
Tabla 25. Parámetros utilizados para la obtención de la K_{ps} del mineral schulenbergita para una concentración inicial total de Zn(II) de 0.03258 M, de Cu(II) 0.02161 M y sulfatos de 0.05418 M

Especies presentes	Cu(II),Zn(II)	Cu(II),Zn(II), Na^+ ,Al(III)
pH de equilibrio	7.0	7.1
I^*	0.124	0.127
$\gamma_{Zn^{2+}}$	0.3770	0.3749
$[Zn^{2+}]$ en mol/L**	3.27×10^{-4}	2.29×10^{-4}
$\gamma_{Cu^{2+}}$	0.3770	0.3749
$[Cu^{2+}]$ en mol/L**	4.17×10^{-6}	3.7×10^{-6}
$\gamma_{SO_4^{2-}}$	0.3232	0.3207
$[SO_4^{2-}]$ en mol/L	4.52×10^{-2}	4.59×10^{-2}
α_{OH^-}	1×10^{-7}	1.25×10^{-7}

*Los cálculos de obtención de la fuerza iónica se encuentran en el Anexo 1

**Concentración obtenida de la especiación acuosa realizada en MINEQL+, a partir de la concentración total disuelta de [Metal(II)] después del ajuste de pH

La expresión de la constante para la schulenbergita es:



$$K_{ps} = \alpha_{\text{Cu}^{2+}}^3 * \alpha_{\text{Zn}^{2+}}^4 * \alpha_{\text{OH}^-}^{10} * \alpha_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \quad \text{Ecuación (61)}$$

Utilizando los parámetros de la Tabla 25 y la Ecuación 61, la K_{ps} de este mineral es 2.3×10^{-107} .

Tabla 26. Parámetros estadísticos para el intervalo de confianza de la K_{ps} en la schulenbergita

Número de muestras (n)	T de Student (95%)	S_o	Intervalo de confianza
6	2.571	6×10^{-108}	7×10^{-108}

Aplicando el análisis estadístico a través del intervalo de confianza obtenido en la Tabla 26 para una t de Student al 95% a dos colas, el resultado final de la K_{ps} de la schulenbergita es $2.3 \times 10^{-107} \pm 7 \times 10^{-108}$. No se han encontrado valores reportados en la literatura para la K_{ps} de este mineral.

4.2.5 Comparación entre las relaciones molares (schulenbergita-cristelita)

A pesar de no lograr formar la cristelita, se buscó obtener las condiciones que lo propiciaran. La Tabla 27 muestra las diferencias existentes entre las relaciones molares tipo $\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ y $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}^{2+}$ para la schulenbergita y la cristelita. Donde $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$ y Zn^{2+} .

Tabla 27. Comparación entre las relaciones molares de la schulenbergita y la cristelita

	Schulenbergita $\text{Cu}_3\text{Zn}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2$	Cristelita $\text{Cu}_2\text{Zn}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	
Mineral	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Zn}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cu}^{2+}$	$\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$
Schulenbergita	0.5	0.67	5.0
Cristelita	0.67	1	3.0

A partir de la Tabla 27, podemos decir que:

- 1) La cristelita tiene una menor relación $\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ en comparación con la schulenbergita. Por lo tanto, la cristelita se debe formar a un pH más bajo que la schulenbergita.

- 2) La cristelita presenta una relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}^{2+}$ mayor que la schulenbergita. Lo que significa que la cristelita debe necesitar una mayor concentración de SO_4^{2-} si utilizamos las mismas concentraciones de Zn^{2+} y Cu^{2+} para formar ambos minerales.

Con base en ello, se realizaron los experimentos E4-S1 y E5-S1, donde se aumentaron las concentraciones de SO_4^{2-} presentes hasta valores mayores a los reportados como máximos en ambientes mineros (>7439 mg/L) (Instituto de Geología, 2018), y se modificó a ligeramente ácido el pH del equilibrio (5.5-6.5).

4.2.6 Experimento E4-S1

Los resultados obtenidos para el intervalo de pH desde 5.5 hasta 6.5 se muestran en la Tabla 28.

Tabla 28. Resultados de DRX y porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E4-S1

pH al equilibrio	Porcentaje de pérdida en solución (%)			Resultados de DRX
	Cu(II)	Zn(II)	SO_4^{2-}	
5.5	96.7	0.6	16.9	Brocantita (100%)
5.7	96.4	10.8	18.2	Brocantita (94%) Schulenbergita (6%)
6.0	98.6	15.2	19.9	Brocantita (90%) Schulenbergita (10%)
6.5	99.2	44.7	23.1	Brocantita (70%) Schulenbergita (30%)

A pesar de cambiar el intervalo de pH, en ningún momento se observó la precipitación de la cristelita. Conforme disminuye el pH, la brocantita $[\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4]$ comienza a aumentar su porcentaje en la mezcla de fases mineralógicas, hasta alcanzar un 100% (Figura 27). Mientras que en solución, el porcentaje de pérdida del Zn(II) disminuye, lo que concuerda con los resultados de DRX ya que la brocantita no contiene Zn^{2+} en su fórmula química.

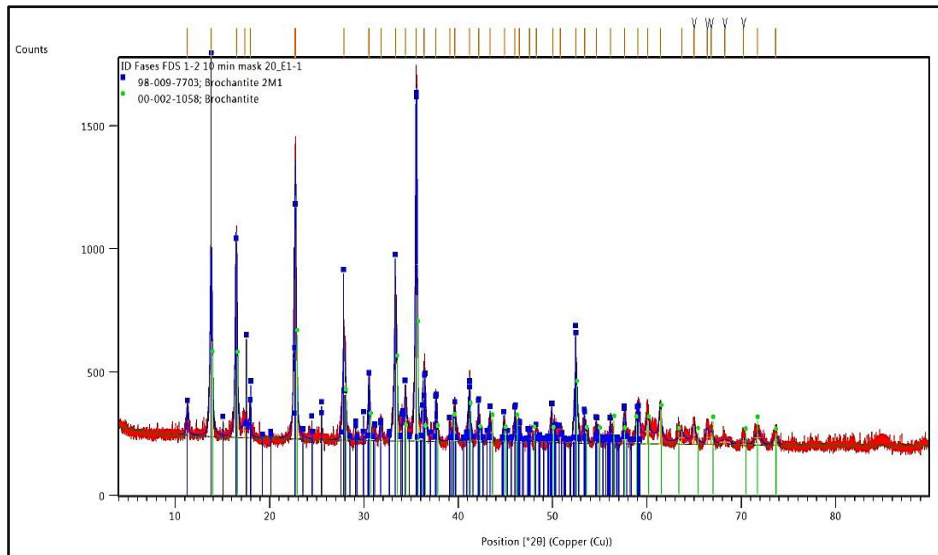


Figura 27. Difractograma del mineral Brocantita

Con los resultados de la Tabla 28 y los reportados por DRX para el experimento E1-S1, se elaboró la Figura 28.

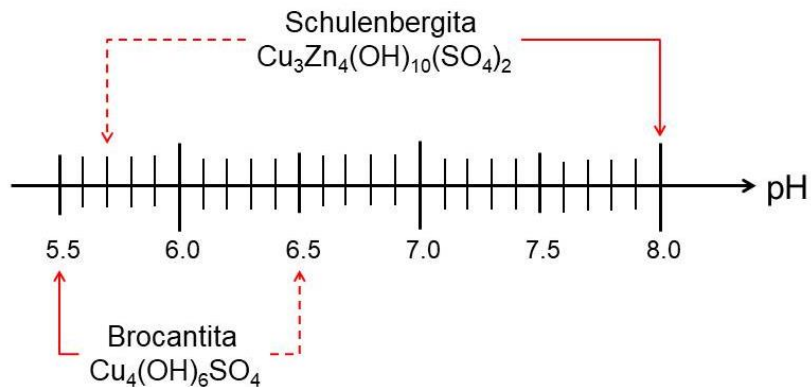


Figura 28. Intervalo de pH de precipitación para la schulenbergita y la brocantita

Bajo el intervalo de pH de 5.5 a 8.0, se puede decir que la schulenbergita precipita desde 5.7 hasta 8.0. Mientras que la brocantita lo hace desde 5.5 hasta 6.5.

4.2.7 Obtención de la K_{ps} del mineral “brocantita”

El comportamiento de las especies en el diagrama de especiación química del Zn(II) y del Cu(II) para este experimento, es muy similar al de la Figura 17 y Figura 26, respectivamente. Las variaciones en la concentración de los otros iones presentes en el experimento en forma libre, con respecto a la concentración total, se muestran en la Tabla 29.

Tabla 29. Porcentaje de la concentración en forma libre con respecto a la total para la obtención de la K_{ps} de la brocantita

Ion libre	pH del equilibrio	Porcentaje
Zn^{2+}	5.5-6.5	6-8%
Cu^{2+}	5.5-6.5	8-10%
Na^+	5.5-6.5	75-80%
SO_4^{2-}	5.5-6.5	50-55%

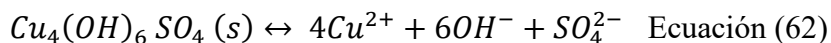
Tabla 30. Parámetros utilizados para la obtención de la K_{ps} del mineral brocantita para una concentración inicial total de Cu(II) 0.02161 M y sulfatos de 0.05418 M

pH de equilibrio	I*	$\gamma_{Cu^{2+}}$	$[Cu^{2+}]$ en mol/L**	$\gamma_{SO_4^{2-}}$	$[SO_4^{2-}]$ en mol/L	α_{OH^-}
5.7	0.109	0.3915	6.12×10^{-5}	0.3398	4.44×10^{-2}	3.16×10^{-9}
6.0	0.111	0.3899	2.31×10^{-5}	0.3379	4.31×10^{-2}	1×10^{-8}
6.1	0.108	0.3928	1.62×10^{-6}	0.3412	4.14×10^{-2}	1.25×10^{-8}

*Los cálculos de obtención de la fuerza iónica se encuentran en el Anexo 1

**Concentración obtenida de la especiación acuosa realizada en MINEQL+, a partir de la concentración total disuelta de [Cu(II)] después del ajuste de pH

La expresión de la constante para la brocantita es:



$$K_{ps} = \alpha_{Cu^{2+}}^4 * \alpha_{OH^-}^6 * \alpha_{SO_4^{2-}}^1 \quad \text{Ecuación (63)}$$

Utilizando los parámetros de la Tabla 30 y la Ecuación 63, la K_{ps} de este mineral es 9×10^{-71} .

Tabla 31. Parámetros estadísticos para el intervalo de confianza de la K_{ps} en la brocantita

Número de muestras (n)	t de Student (95%)	S_o	Intervalo de confianza
4	3.182	7.9×10^{-72}	1×10^{-71}

Aplicando el análisis estadístico a través del intervalo de confianza obtenido en la Tabla 31 para una t de Student al 95% a dos colas, el resultado final de la K_{ps} de la brocantita es $9 \times 10^{-71} \pm 1 \times 10^{-71}$.

La brocantita es un mineral común que surge del intemperismo de los minerales primarios de sulfuro de cobre (Zittlau *et al.*, 2013). Sus características químicas han sido ya muy estudiadas, aunque su K_{ps} ha ido presentando variaciones a lo largo del tiempo (Tabla 32).

Tabla 32. Valores de K_{ps} para la brocantita (Modificada a partir de Zittlau *et al.*, 2013)

Referencia	K_{ps}
Näsänen y Tamminen (1949)	3.47×10^{-69}
Garrels y Dreyer (1952)	1×10^{-65}
Schwab y Polydoropoulos (1953)	3.71×10^{-63}
Dobrokhotov (1954)	1×10^{-69}
Silman (1958)	1.62×10^{-69}
Barton y Bethke (1960)	2.51×10^{-69}
Ball y Nordstrom (1991)	1.58×10^{-69}
Marani <i>et al.</i> (1995)	6.49×10^{-70}
Base de datos de MINEQL+ (1998)	1.66×10^{-69}
Zittlau <i>et al.</i> (2013)	1.58×10^{-70}
Nuestro valor (2018)	9×10^{-71}

A partir de la tabla anterior podemos decir que, gracias a las nuevas técnicas analíticas y a la modelación termodinámica más exacta, se ha logrado ajustar el valor de la K_{ps} . De hecho, Zittlau *et al.* (2013) reporta un intervalo de K_{ps} (2.5×10^{-69} a 1×10^{-71}), donde el mínimo es un valor numérico que ya no se encuentra tan alejado del que nosotros obtenemos. Además, los autores comentan que en trabajos donde se reportan valores de energía de Gibbs, y que por ecuaciones termodinámicas determinan la K_{ps} de la brocantita, a menudo no citan el origen del trabajo y se refieren de uno a otro realizando ajustes que no tienen justificación ni orden. Lo que conlleva a decir que el valor obtenido en este trabajo es un aporte relevante, ya que permite cerrar más la brecha que existe para determinar el valor correcto de K_{ps} de la brocantita.

4.2.8 Experimento E5-S1

La siguiente variable que podíamos modificar para pretender obtener a la cristelita era aumentar la concentración de sulfatos presentes. Para ello, se adicionó SO_4^{2-} como Na_2SO_4 , ya que el Na^+ es un catión que no interfiere en el sistema. Además, se mantuvo el intervalo de pH del experimento E4-S1. Los resultados obtenidos por DRX de estos experimentos, se muestran en la Tabla 33.

Tabla 33. Resultados de DRX en el experimento E5-S1

pH final	$[\text{SO}_4^{2-}]$ en mg/L	Resultado de DRX
5.5	7439	Brocantita (100%)
6.0	7439	Schulenbergita (100%)

6.1	7439	Schulenbergita (100%)
6.3	7439	Schulenbergita (100%)
6.5	7439	Schulenbergita (100%)
6.0	10,000	Schulenbergita (100%)
6.3	10,000	Schulenbergita (100%)

La concentración de SO_4^{2-} aportada por las respectivas sales de Cu(II) y Zn(II) corresponde aproximadamente a 5200 mg/L. Por lo cual, para obtener 7439 y 10 000 mg/L, se adicionaron 2200 y 4800 mg/L de SO_4^{2-} a partir del sulfato de sodio, respectivamente. Se eligió 10 000 mg/L como segunda concentración para asegurar que se estaban utilizando concentraciones muy altas del anión.

En ninguno de los experimentos realizados en E5-S1 se identificó por DRX la formación de la cristelita (Tabla 33). El aumento de la concentración de sulfatos favoreció la sola formación de schulenbergita donde el experimento E4-S1 reportó la formación de dos fases mineralógicas (schulenbergita-brocantita). A pH de 5.5 se siguió manteniendo la brocantita como único mineral formado.

A pesar de modificar la cantidad de iones presentes en solución, el tiempo de experimentación, la forma e intervalo de ajuste de pH y la concentración de SO_4^{2-} , el mineral cristelita no fue identificado en ninguno de los experimentos realizados a las concentraciones reportadas como típicas en sales eflorescentes con altos contenidos de Mg(II), Cu(II) y Zn(II).

4.2.9 Modelación geoquímica para la muestra S1

En las Figuras 29 y 30 se presentan los resultados obtenidos para la modelación termodinámica.

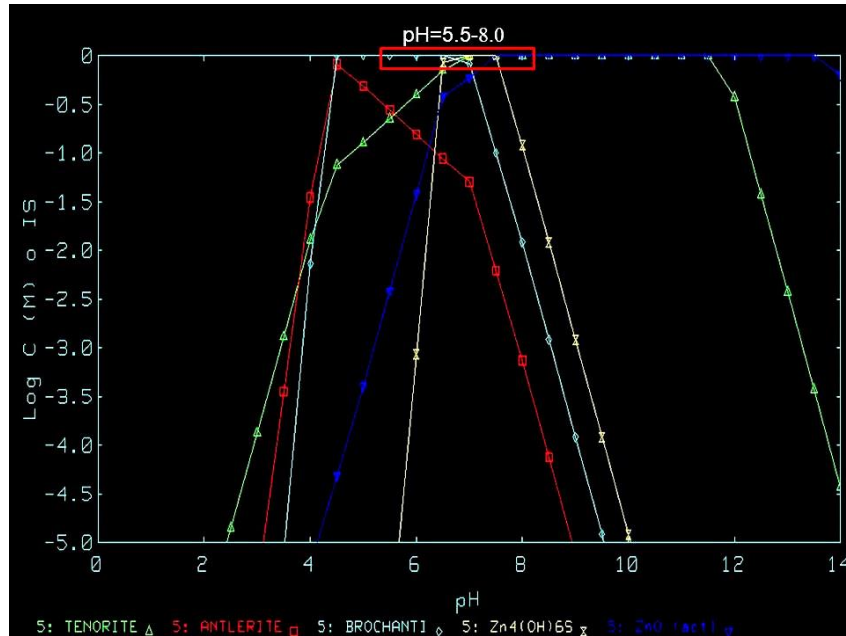


Figura 29. Diagrama de precipitación para el muestra S1 con las K_{ps} del programa MINEQL+ y en ausencia de la schulenbergita.

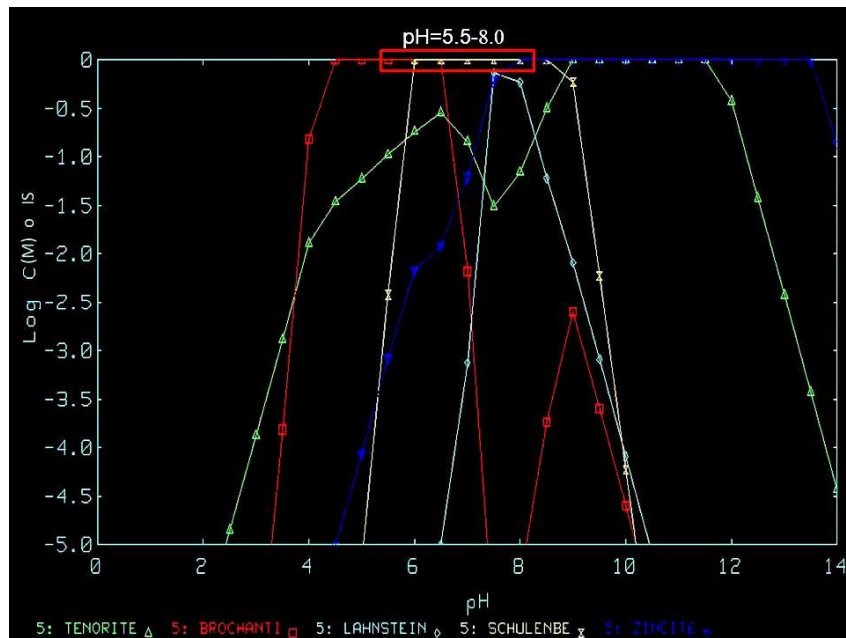


Figura 30. Diagrama de precipitación para el muestra S1 con las respectivas K_{ps} corregidas y en presencia de la schulenbergita

La Figura 29 corresponde al diagrama de precipitación que reporta MINEQL+ si no modificáramos la K_{ps} de la lahnsteinita, la zincita y la brocantita, y si no alimentáramos a la base de datos la K_{ps} de la schulenbergita. La brocantita precipitaría desde un pH de 4.5 hasta

6.5, la lahnsteinita lo haría desde 6.5 hasta 7.5 y la tenorita [CuO] lo haría a partir de 7.0 hasta 11.5. Por último, la zincita comenzaría a precipitar desde 7.0 y terminaría en 13.5. Bajo el intervalo de pH desde 5.5 hasta 8.0 en ninguno de nuestros resultados para este tipo de sales eflorescentes se reporta la formación de la tenorita, la zincita o la lahnsteinita. Por consiguiente, la modelación termodinámica no se ajusta a los resultados experimentales.

Al corregir las K_{ps} y alimentar a la base de datos a la schulenbergita y su K_{ps} , el diagrama de precipitación (Figura 30) muestra que bajo el intervalo de pH manejado (5.5-8.0), la brocantita precipitará desde 5.5 hasta 6.5 y la schulenbergita desde 6.0 hasta 8.0. Este resultado es muy similar al que se propone en la Figura 28, con la única variación en que la schulenbergita se forma desde un pH ligeramente menor al que se reporta en la modelación termodinámica.

Además, la modelación termodinámica en la Figura 30 determina que la zincita precipitará desde un pH de 8.0 (junto con la schulenbergita), pero en ninguno de nuestros resultados experimentales a dicho valor se identifica la formación de dos fases mineralógicas. De tal manera que, a pesar de que la termodinámica indique la formación de la zincita a pH de 8.0, la cinética nos dice que esto no ocurre bajo nuestras condiciones de trabajo.

4.2.10 Experimento E6-S1

A la par del experimento E5-S1 se realizó este experimento con el objetivo de obtener el hidróxido u óxido de Cu. Al igual que en el experimento E4-S2, se partió de la sal de nitrato. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Tabla 34.

Tabla 34. Resultados de DRX y porcentaje de pérdida en solución de las especies presentes en el experimento E6-S1

pH al equilibrio	Porcentaje de pérdida en solución (%)		Resultados de DRX
	Cu(II)	NO ₃ ⁻	
6.9	99.6	10.3	Rouaita (95-100%)
7.0	99.6	12.8	Rouaita(80-85%)
7.1	99.6	16.1	Rouaita(70%)

La única fase mineralógica identificada por DRX fue la rouaita [Cu₂(OH)₃NO₃], algunas veces al 100% (Figura 31). A partir de pH de 7.0 se observó la posible existencia de otra(s) fase(s) mineralógica(s) porque el porcentaje de la Rouaita disminuía. Pero debido a su baja cristalinidad, no se lograron identificar dichas fases.

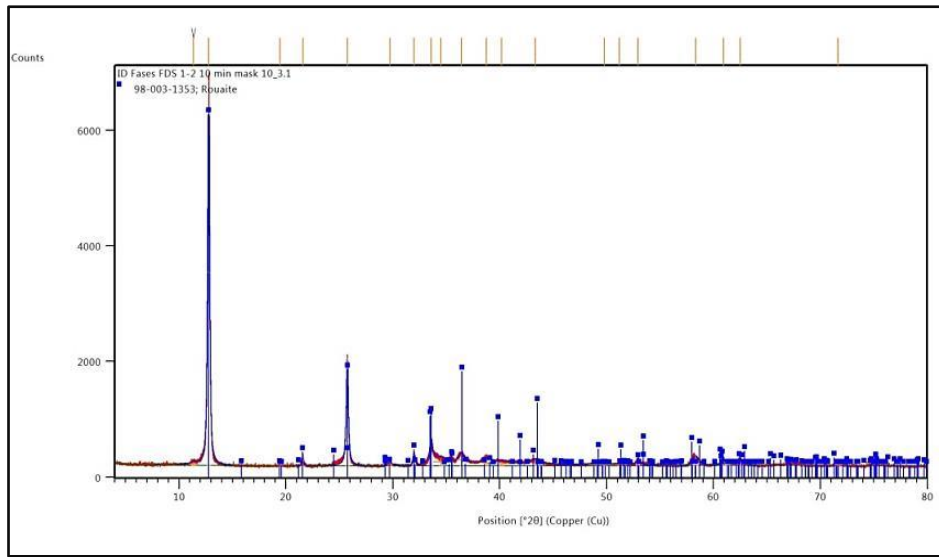


Figura 31. Difractograma del mineral rouaita

4.2.11 Obtención de la K_{ps} del mineral “rouaita”

Con base en el diagrama de especiación química del Cu(II) (Figura 32), se obtuvo que el Cu^{2+} libre se encuentra presente en un $55 \pm 5\%$ desde un pH de 6.9 a 7.1. Siendo las especies CuOH^+ y CuCO_3 las que completan el 100%.

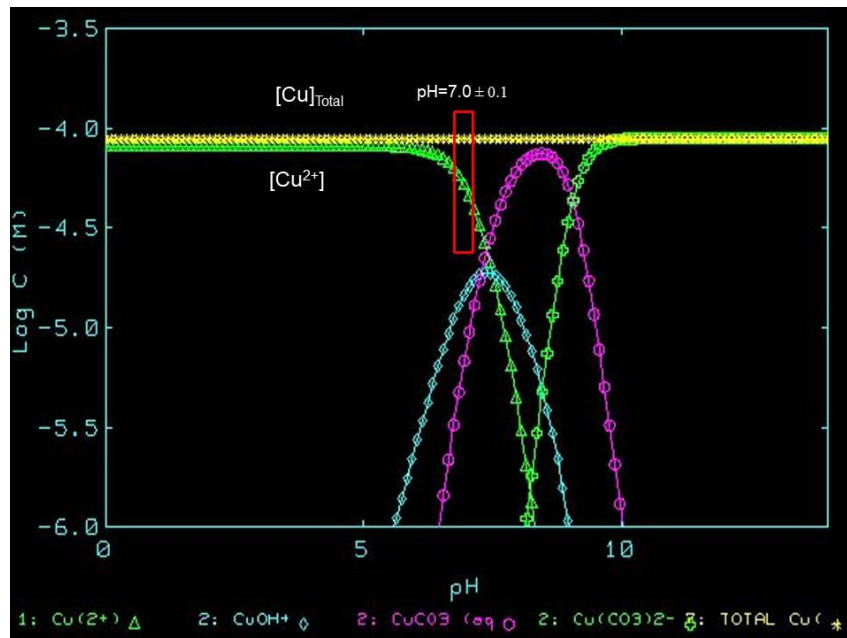


Figura 32. Diagrama de especiación química del sistema Cu(II) en ausencia de sulfatos bajo condiciones abiertas, para una concentración total de Cu(II) de 0.02161 M y nitratos de 0.04322 M, con base en los resultados reportados por Ponce (2016)

En cuanto a Na^+ y NO_3^- , los diagramas de especiación química propios de cada ion reportaron que la concentración total es igual a la libre bajo el intervalo de pH estudiado (no se muestra).

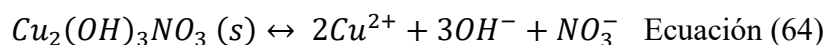
Tabla 35. Parámetros utilizados para la obtención de la K_{ps} del mineral rouaita para una concentración inicial total de Cu(II) 0.02161 M y nitratos de 0.04322 M

pH de equilibrio	I*	$\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$	[Cu ²⁺] en mol/L **	$\gamma_{\text{NO}_3^-}$	[NO ₃ ⁻] en mol/L	α_{OH^-}
6.9	0.037	0.5108	5.7×10^{-5}	0.8308	3.68×10^{-2}	7.94×10^{-8}
7.0	0.037	0.5208	5.1×10^{-5}	0.8357	3.18×10^{-2}	1×10^{-7}
7.1	0.038	0.5184	4.13×10^{-5}	0.8345	3.25×10^{-2}	1.26×10^{-7}

*Los cálculos de obtención de la fuerza iónica se encuentran en el Anexo 1

**Concentración obtenida de la especiación acuosa realizada en MINEQL+, a partir de la concentración total disuelta de [Cu(II)] después del ajuste de pH

La expresión de la constante para la rouaita es:



$$K_{ps} = \alpha_{\text{Cu}^{2+}}^4 * \alpha_{\text{OH}^-}^6 * \alpha_{\text{NO}_3^-}^1 \quad \text{Ecuación (65)}$$

Utilizando los parámetros de la Tabla 35 y la Ecuación 65, la K_{ps} de este mineral es 2.3×10^{-32} .

Tabla 36. Parámetros estadísticos para el intervalo de confianza de la K_{ps} en la rouaita

Número de muestras (n)	t de Student (95%)	S _o	Intervalo de confianza
6	2.571	5×10^{-33}	5×10^{-33}

Aplicando el análisis estadístico a través del intervalo de confianza obtenido en la Tabla 36 para una t de Student al 95% a dos colas, el resultado final de la K_{ps} de la Brocantita es $2.3 \times 10^{-32} \pm 5 \times 10^{-33}$.

La familia de los hidroxinitratos de cobre consiste en tres minerales; la likasita [Cu₃(OH)₅NO₃·2H₂O] y los polimorfos rouaita y gerardita (Yoder *et al.*, 2010). Y son considerados como minerales raros, la rouaita fue reconocida como un tipo de mineral hasta el 2002 (Jambor y Roberts, 2002).

Sal'nikov *et al.* (2008) reportó un valor de K_{ps} igual a 1.3×10^{-31} , pero sin especificar la morfología del Cu₂(OH)₃NO₃. Otros valores que también fueron reportados pero sin

especificar el tipo de hidroxinitrato de cobre, fueron los de Bjerrum (1931) con un valor de 4×10^{-33} (a 18 °C), Ilcheva y Bjerrum (1976) con una K_{ps} igual a 3.16×10^{-32} y, Ball y Nordstrom (1991) con una K_{ps} de 1.86×10^{-33} . En resultados más recientes y utilizando la misma sal de origen pero recurriendo al Na_2CO_3 como fuente de iones hidroxilo, Yoder *et al.* (2010) reporta un valor de K_{ps} igual a 1.9×10^{-36} para la rouaita. Lo que conlleva a tener diferencias entre la morfología y el valor reportado de K_{ps} , haciendo ver que el resultado obtenido en este trabajo es importante porque identifica al polimorfo y le determina su K_{ps} .

4.3 Método analítico de cuantificación

4.3.1 Desarrollo del método

4.3.1.1 Identificación del método

En la Tabla 37 se muestran las características generales del método.

Tabla 37. Características del método analítico

Nombre del método:	“Determinación de cationes específicos por cromatografía iónica.”		
Tipo de validación:	Prospectiva	Tipo de método:	No normalizado nuevo, desarrollado por el laboratorio.
Análisis:	Cuantitativo	Analitos:	Zn(II), Cu(II) y Mg(II)
Unidades:	mg/L	Matriz:	Acuosa, con altas concentraciones de SO_4^{2-} y Na^+ .

4.3.1.2. Selección de la fase móvil (agente complejante, pH y flujo)

Utilizar HDP como agente complejante para los cationes, es una práctica común en CI. Sin embargo, el uso de ácido oxálico es una alternativa analítica atractiva ya que presenta mayor solubilidad que el HDP ($102 \text{ g/L} > 5 \text{ g/L}$ en agua a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) y su costo es menor.

Los resultados demostraron que la resolución entre los picos cromatográficos de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} fue mayor a 1.5, al utilizar HDP o H_2Ox . Los analitos presentaron una respuesta analítica y desempeño cromatográfico aceptable, cuando la fuerza iónica fue impuesta por el HNO_3 , lo cual fue congruente ya que el ácido favorece la definición de las señales.

Al adicionar HNO_3 el pH disminuyó y aumentó la conductividad eléctrica de la fase móvil, lo que provocó la disminución de los tiempos de retención y, en consecuencia, la resolución. Por ello, al adicionar mayor concentración del ácido nítrico el pico cromatográfico del tiempo muerto se traslapó con la señal analítica del Cu^{2+} imposibilitando su determinación.

Con base en el estudio del agente complejante y pH, se eligió como fase móvil $2 \text{ mM H}_2\text{Ox} + 1.7 \text{ mM de HNO}_3$; se prefirió el uso de H_2Ox ya que es un reactivo económico y con resultados analíticos comparables con HDP.

El estudio de la velocidad del flujo de la fase móvil demostró que es posible realizar un análisis de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} a altas concentraciones (100 mg/L) sin comprometer la resolución ni el tiempo de análisis. Por esta razón, el flujo en la fase móvil fue de 0.7 mL/ min.

4.3.2 Validación del método

4.3.2.1 Exactitud

La exactitud se evaluó a través de la precisión y la veracidad.

4.3.2.1.1 Precisión

4.3.2.1.1.1 Repetibilidad

La repetibilidad se evaluó analizando disoluciones de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} a 10, 30 y 50 mg/L. En la Tabla 38 se muestran las S_o y el CV obtenido a cada una de las concentraciones (n=4).

Tabla 38. Parámetros de repetibilidad a 10, 30 y 50 mg/L de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}

Concentración [mg/L]	Ion	S_o	CV
10	Cu^{2+}	0.0347	3.36
	Zn^{2+}	0.0249	1.45
	Mg^{2+}	0.2104	3.57
30	Cu^{2+}	0.0491	1.50
	Zn^{2+}	0.0201	0.36
	Mg^{2+}	0.2571	1.49
50	Cu^{2+}	0.1775	2.78
	Zn^{2+}	0.0601	0.65
	Mg^{2+}	1.0440	3.47

Como criterio de aceptación, se calcularon los CV_h a cada concentración evaluada (Tabla 39).

Tabla 39. Criterio de aceptación para la precisión bajo condiciones de repetibilidad

Concentración [mg/L]	$\text{CV}_h/2$
10	5.66
30	4.79
50	4.44

Al comparar el CV_h con el CV calculado a los tres niveles de concentración estudiados, se comprobó que el método analítico es repetible ya que el valor de $\text{CV} < (\text{CV}_h/2)$.

4.3.2.1.1.2 Reproducibilidad

La reproducibilidad se evaluó analizando disoluciones de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} a 10, 30 y 50 mg/L durante 3 días. En la Tabla 40 se muestran las S_o y el CV obtenido a cada concentración analizada (n=10).

Tabla 40. Parámetros de reproducibilidad a 10, 30 y 50 mg/L de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}

Concentración [mg/L]	Ion	S_o	CV
10	Cu^{2+}	0.0398	3.87
	Zn^{2+}	0.0436	2.49
	Mg^{2+}	0.1708	2.93
30	Cu^{2+}	0.0386	1.19
	Zn^{2+}	0.0430	0.77
	Mg^{2+}	0.2982	1.74
50	Cu^{2+}	0.1251	1.96
	Zn^{2+}	0.0714	0.77
	Mg^{2+}	0.7374	2.44

Como criterio de aceptación, se calcularon los CV_h a cada concentración evaluada (Tabla 41).

Tabla 41. Criterio de aceptación para la precisión bajo condiciones de reproducibilidad

Concentración [mg/L]	$2/3*\text{CV}_h$
10	7.54
30	6.39
50	5.92

Al comparar el CV_h con el CV calculado a los tres niveles de concentración estudiados, se comprobó que el método analítico es reproducible ya que el valor de $\text{CV} < (2/3*\text{CV}_h)$. Por lo tanto, el método es preciso pues cumple con ambas condiciones.

4.3.2.1.2 Veracidad

4.3.2.1.2.1 Sesgo

El sesgo se evaluó analizando 10 disoluciones de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} y el material de referencia certificado (n=3) a 10, 30 y 50 mg/L (Tabla 42).

Tabla 42. Parámetros obtenidos para el sesgo

Concentración [mg/L]	Ion	$\bar{x}_{\text{muestras}}$	Sesgo	$t_{\text{calculada}}$
10	Cu^{2+}	1.027	0.012	0.098
	Zn^{2+}	1.750	0.061	0.443

	Mg ²⁺	5.833	-0.042	0.077
30	Cu ²⁺	3.261	0.148	1.208
	Zn ²⁺	5.555	-0.061	0.449
	Mg ²⁺	17.183	-0.303	0.321
50	Cu ²⁺	6.386	0.499	1.261
	Zn ²⁺	9.251	0.059	0.261
	Mg ²⁺	30.187	0.387	0.166

Para evaluar el sesgo se utilizó la tabla t de Student al 95% de confianza, a dos colas y con 9 grados de libertad. El valor $t_{\text{teórico}}$ fue 2.262.

Al utilizar la Ecuación 40, se comprobó que la respuesta analítica de las muestras, no fue estadísticamente diferente a la respuesta analítica del material de referencia certificado, demostrando que el método es verás.

Con base en los resultados, el método desarrollado es exacto, ya que cumple con los criterios de aceptación para la precisión y veracidad.

4.3.2.2 Límite de detección y límite de cuantificación

Para obtener los límites (LD y LQ) se trabajó con 10 blancos fortificados (0.1 mg/L). Para conocer el LD se realizó el gráfico de desviación estándar para cada analito (Figuras 33, 34 y 35).

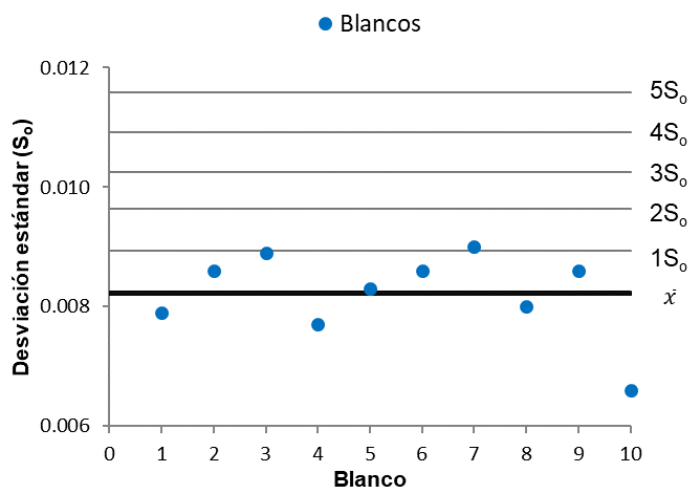


Figura 33. Gráfico de desviación estándar para Cu²⁺

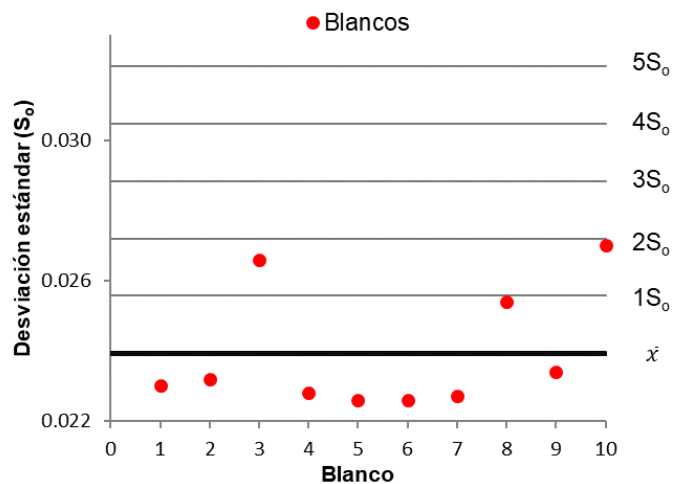


Figura 34. Gráfico de desviación estándar para Zn²⁺

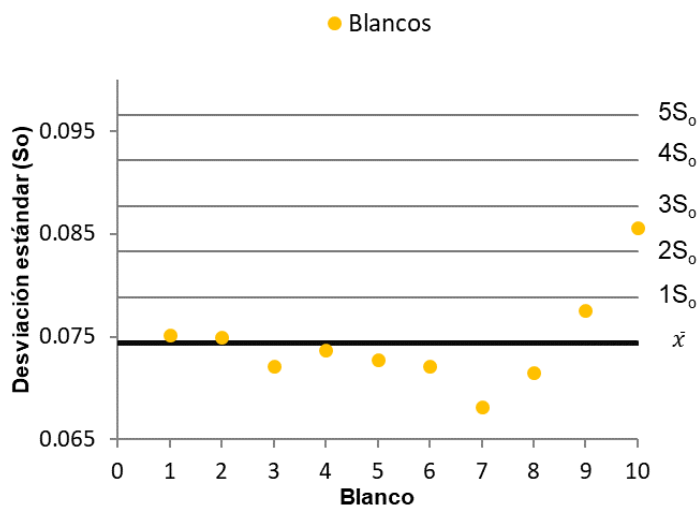


Figura 35. Gráfico de desviación estándar para Mg²⁺

Los LD mostrados en la Tabla 43, se obtuvieron utilizando la ecuación 42 y los resultados obtenidos en los gráficos de desviación estándar. Y los LQ mostrados en la Tabla 43, se obtuvieron utilizando la ecuación 43.

Tabla 43. Límite de detección y cuantificación para Cu²⁺, Zn²⁺ y Mg²⁺

Ion	LD [mg/L]	LQ [mg/L]
Cu ²⁺	0.116	0.182
Zn ²⁺	0.120	0.168
Mg ²⁺	0.118	0.160

4.3.2.3 Linealidad y sensibilidad

La linealidad y sensibilidad se evaluó analizando disoluciones de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} a concentraciones de 0.5, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 y 100 mg/L. Para conocer estos parámetros, se realizó un gráfico de función respuesta (Figura 36).

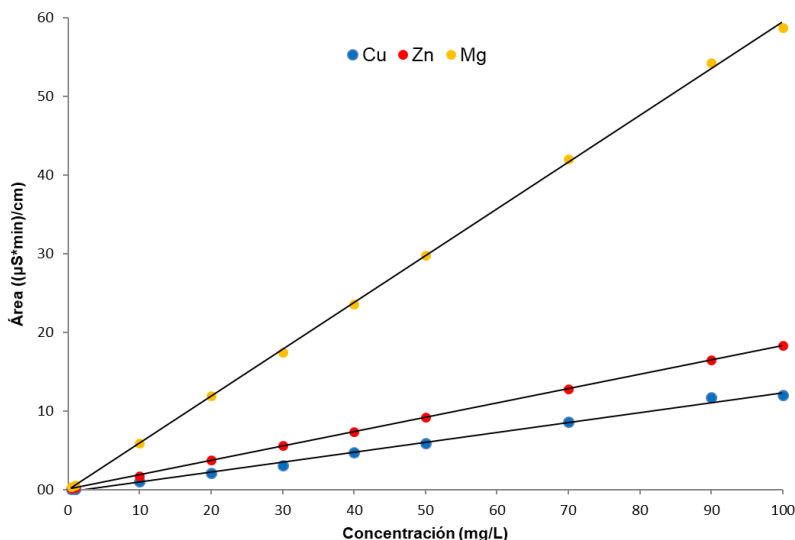


Figura 36. Gráfico de "área vs concentración" para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}

La ecuación de una recta es:

$$\text{Área} \left(\frac{\mu\text{S} \cdot \text{min}}{\text{cm}} \right) = m * \text{Concentración} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \pm b \quad \text{Ecuación (66)}$$

Donde b= ordenada al origen (intercepto)

Con base en la Ecuación 66 y la Figura 36, se realizó la Tabla 44.

Tabla 44. Datos de regresión lineal para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} desde 0.5 a 100 mg/L

Ion	m	b	R	R ²
Cu^{2+}	0.1211	-0.0869	0.9996	0.9993
Zn^{2+}	0.1828	+0.0273	0.9999	0.9999
Mg^{2+}	0.595	-0.0436	0.9998	0.9997

Los coeficiente de correlación (R) de la Tabla 44, indican que existe una correlación entre los datos y que estos sí se ajustan a una recta. Mientras que a partir de los resultados del coeficiente de determinación (R²) de la misma Tabla, la Ecuación 66 es la adecuada para

describir la linealidad de los resultados. La sensibilidad para los analitos fue $Mg^{2+} \gg Zn^{2+} > Cu^{2+}$.

4.3.2.4 Intervalo de trabajo

Para conocer el intervalo de trabajo, se obtuvo el gráfico de “CV vs concentración” (Figura 37).

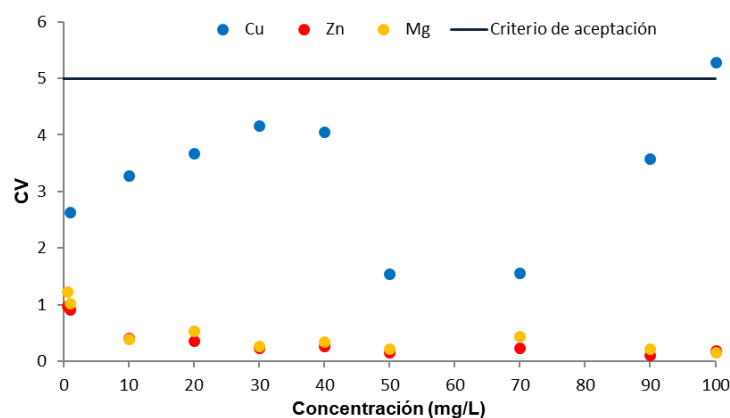


Figura 37. Gráfico de "CV vs concentración" para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}

Con base en la Figura 37, el Cu^{2+} a concentraciones superiores de 100 mg/L presentó diferencias significativas en las mediciones, por lo que su intervalo de trabajo fue menor respecto al Zn^{2+} y el Mg^{2+} (Tabla 45).

Tabla 45. Intervalo de trabajo para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}

Ion	Intervalo de trabajo [mg/L]
Cu^{2+}	0.5 – 90
Zn^{2+}	0.5 – 100
Mg^{2+}	0.5 – 100

CAPÍTULO 5

Conclusiones

- Se desarrolló un método analítico para la cuantificación de Cu^2 , Zn^{2+} y Mg^{2+} en muestras acuosas con altas concentraciones de SO_4^{2-} y Na^+ a un pH alrededor de 7.0. El método desarrollado cumplió con los criterios de aceptación de los parámetros analíticos utilizados para validarlo, por lo que es apto para los fines previstos.
- Para sales eflorescentes con altos contenidos de Mg(II) y Zn(II) , el equilibrio final se alcanza a las 31 h. Mantener bajo agitación por mayor tiempo a éste equilibrio, mejora la cristalización de los precipitados.
- El único sólido que precipita a pH de 7.0 ± 0.05 bajo las concentraciones reportadas en la Tabla 1, para la muestra S2 es la lahnsteinita $[\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, cuya K_{ps} es $2.9214 \times 10^{-56} \pm 5 \times 10^{-60}$, valor que aún no se ha reportado en la literatura y que resulta de sumo interés ambiental.
- El manejo de un intervalo de pH (6.5-7.0) para el equilibrio final y la presencia de otros iones a concentraciones importantes en la muestra S2, no favorecen la precipitación de algún mineral que contenga en su fórmula química al magnesio.
- La modificación a la K_{ps} del mineral zincita $[\text{ZnO}]$ ($3.1 \times 10^{-17} \pm 4 \times 10^{-18}$) que se encuentra alimentada en el programa de especiación química MINEQL+, permitió que la modelación termodinámica fuese igual a los resultados obtenidos de manera experimental bajo el intervalo de pH 6.5-7.5. Logrando conocer el diagrama de precipitación que presentan las sales eflorescentes típicas con altos contenidos de Mg(II) y Zn(II) .
- Para efectos de remediación ambiental en muestras con contenidos de Zn(II) , el aumento de las concentraciones en los sulfatos presentes no disminuye el intervalo de pH de precipitación. Para concentraciones altas de Zn(II) (1759 mg/L), el valor de pH más bajo al cual se puede lograr precipitar la lahnsteinita se obtiene a concentraciones ≤ 2000 mg/L de SO_4^{2-} . Y a concentraciones bajas de Zn(II) (303 mg/L), el intervalo de pH de precipitación no varía desde 2000 mg/L hasta 10 000 mg/L de SO_4^{2-} .

-
- El único sólido que precipita a pH de 7.0 ± 0.05 bajo las concentraciones reportadas en la Tabla 1, para la muestra S1 es la schulenbergita $[\text{Cu}_3\text{Zn}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2]$, cuya K_{ps} es $2.3 \times 10^{-107} \pm 7 \times 10^{-108}$, valor que tampoco se encuentra reportado en la literatura. La relación estequiométrica encontrada Cu:Zn en este trabajo para este mineral fue 3:4, diferente a la reportada en la literatura que va desde 4:3 hasta 6:1.
 - La modificación a la K_{ps} del mineral brocantita $[\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4]$ ($9 \times 10^{-71} \pm 1 \times 10^{-71}$) que se encuentra alimentada en el programa de especiación química MINEQL+, permitió que el diagrama de precipitación logrado por la modelación termodinámica, fuese similar a los resultados obtenidos de manera experimental bajo el intervalo de pH de 5.5-8.0. La brocantita es el mineral que precipita a un pH ligeramente ácido y la schulenbergita a un pH neutro bajo las concentraciones reportadas como típicas en sales eflorescentes con altos contenidos de Mg(II), Cu(II) y Zn(II).
 - El valor de K_{ps} obtenido en esta tesis donde fue identificada por DRX la rouaita $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3]$ ($2.3 \times 10^{-32} \pm 5 \times 10^{-33}$) es el segundo valor reportado hasta el momento para este sólido, ya que anteriormente no se identificaba al mineral.

CAPÍTULO 6

Bibliografía

- Aghazadeh, G. M., Moghaddam, J. y Parvini, A. N. (2017). On the Role of Dilution on Selective Hydrolytic Precipitation from Bimetallic Solutions: Zn–Ni Sulfate Solution. *Trans Indian Inst Met*, 70(7), 1697–1705.
- Ball, J.M. y Nordstrom, D.K. (1991). WATEQ4F – User’s manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters.
- Barthelmy, D. (2014). *Schulenbergite mineral data*. Web mineral. Recuperado de <http://webmineral.com/data/Schulenbergite.shtml#.W4byFegzbIV>
- Barton, P.B. y Bethke, P.M. (1960). Thermodynamic properties of some synthetic zinc and copper minerals. *Am. J. Sci.* 258-A, 21–34.
- Bear, I.J., Gray, I.E., Madsen, I.C., Newnham, I.E., Rogers, L.J. (1986). Structures of basic zinc sulfates $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $m = 3$ and 5 . *Acta Crystallogr B.*, 42(17), 9-32.
- Bear, I.J., Gray, I.E., Newnham, I.E., Rogers, L.J. (1987). The $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system. I. Phase formation. *Aust J Chem*, 40, 539–56.
- Bernstein, J.A., Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I.L., Nel, A., Peden, D., et al. (2004). Health effects of air pollution. *J Allergy Clin Immunol*, 114, 1116–1123.
- Bjerrum, J. (1931). Copper ammonium complex salts. I. Determination of the equilibrium constants of the copper-ammine ions by means of ammonia-tension measurements, and by means of the solubility data of a basic copper nitrate (gerhardtite). *Kongelige Danske Videnskabs Selskab. Math. –fysiske Meddelelser*, 11, 58.
- Blackburn, W.H., Dennen, W.H. (1988). *Principles of Mineralogy*. Dubuque, E.U.A.: Wm. C. Brown Publishers.
- Bruckner, M.Z. (2018). *Ion Chromatography*. Microbial Life: Educational Resources. Recuperado de https://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/biogeochemical/ic.html
- Buckman, H. O. (1991). *Naturaleza y propiedades de los suelos*. Nueva York, E.U.A.: Limusa S.A. de C.V.
- Catalán, M. (2017). *Formación del suelo*. Huerto del Miguel Catalán: Blogspot. Recuperado de <http://huertomiguelcatalan.blogspot.com/2015/03/formacion-de-los-suelos.html>

-
- Centro Nacional de Metrología (CENAM). (2005). Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Tema Relacionados. *Métodos analíticos adecuados a su propósito*, 2da edición, 08-63.
 - Day Jr, R.A. y Underwood, A L. (1989). *Química Analítica Cualitativa*. Naucalpan de Juárez, México: Prentice-Hall Hispanoamericana.
 - de Kok, T.M., Driee, H.A.L., Hogervost, J.G.F., Briede, J.J. (2006). Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: a review of recent studies. *Mutat Res*, 613,103–122.
 - Dobrokhotov, G.N. (1954). The magnitude of pH in the precipitation process of metal hydroxides from sulphuric acidic solution. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 27, 1056–1066.
 - Dold, B. (2010). *Basic Concepts in Environmental Geochemistry of Sulfidic Mine-Waste Management, Waste Management*. Concepción, Chile; The Authors.doi:10.5772/8458. Recuperado de <https://www.intechopen.com/books/waste-management/basic-concepts-in-environmental-geochemistry-of-sulfidic-mine-waste-management>
 - Environmental Research Software. (2015). *MINEQL+*. mineql.com. Recuperado de <https://www.mineql.com/index.html>
 - EPA (United States Environmental Protection Agency). (1999). Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air—CompendiumMethod IO-2.1—sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM10 using high volume sampler. EPA/625/R-96/010a, Office of Research and Development, Cincinnati, E.U.A.
 - Essington, M. E. (2004). *Soil and water chemistry: an integrative approach*. Boca raton: E.U.A.: CRC Press LLC.
 - Essington, M. E. (2015). *Soil and water chemistry: an integrative approach*. Boca raton, E.U.A.: CRC Press LLC.
 - FIZ Karlsruhe (2017). *Inorganic Crystal Structure Database*.
 - Garrels, R.M. y Dreyer, R.M. (1952). Mechanism of limestone replacement at low temperatures and pressures. *Bull. Geol. Soc. Am.* 63, 325–380.
 - Hansen, D.C. Alfantazi, A. y Gelling V.J. (2010). *Corrosion (General) -217th ECS Meeting*. Recuperado de [https://books.google.com.mx/books?id=2dA6jQkz4vcC&pg=PA18&lpg=PA18&dq=Zn4\(OH\)6SO4%C2%B74H2O+solubility+Hansen+et+al+2010&source=bl&ots=fO5dgNbKVD&sig=U_rimF9tc6GJ2pNjE4D3wl1fOBk&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwuiqsbkkJbfAhXEI-AKHwxFATUQ6AEwCHoECACQAQ#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?id=2dA6jQkz4vcC&pg=PA18&lpg=PA18&dq=Zn4(OH)6SO4%C2%B74H2O+solubility+Hansen+et+al+2010&source=bl&ots=fO5dgNbKVD&sig=U_rimF9tc6GJ2pNjE4D3wl1fOBk&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwuiqsbkkJbfAhXEI-AKHwxFATUQ6AEwCHoECACQAQ#v=onepage&q&f=false)

-
- Harris, D.C. (2006). *Análisis Químico Cuantitativo*. Barcelona, España: Reverté.
 - Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W.W. y Stingeder G.J. (2004). *Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions*. Pure Appl. Chem.76, 415–442.
 - Hudson Institute of Mineralogy (2018). *Schulenbergite*.Mindat.org. Recuperado de <https://www.mindat.org/min-3589.html>
 - Ilcheva, L. y Bjerrum, J. (1976).Metal amineformation in solution XVII. Stability constants ofcopper(II) methylamine and diethylamine complexesobtained from solubility measurements with gerhardtite,(Cu(OH)_{1.5}(NO₃)_{0.5}).*ActaChemicaScandinavica*, A30, 343-350.
 - Instituto de Geología-UNAM. (2018). Seguimiento y Control de las acciones de remediación para atender la problemática ambiental en la zona minera de Taxco, Guerrero.
 - Instituto de Salud Pública (ISP) (2010). Aspectos generales sobre la validación de métodos. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición*, 1, 04-54.
 - Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2016). La industria minera ampliada. *Censos Económicos 2014*, 7, 07-16. Recuperado de <http://www.beta.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825089214>
 - Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2014). La minería en México 2014. *La Minería en México*, 10-12. Recuperado de <http://www.beta.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825067069>
 - Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal (INAFED) (2018). *PITIQUITO*. Enciclopedia de los municipios y delegaciones de México. Recuperado de <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM26sonora/municipios/26047a.html>
 - IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). (2013). Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, England: Cambridge University Press.
 - Jambor, J.L. y Roberts, A.C. (2002). New mineralnames. *American Mineralogist*, 87, 996-999.
 - Jamieson, H. (2011). Geochemistry and mineralogy of solid mine waste: essential knowledge for predicting environmental impact. *Elements*, 7, 381–386. Doi: <http://dx.doi.org/10.2113/gselements.7.6.381>.
 - Jenny, H. (1941). *Factors of soil formation: a system of quantitative pedology*. Michigan, E.U.A.: McGraw Hill.
 - Liang, W., Li, W., Chen, H., Liu, H., Zhu, L. (2015). Exploring electrodeposited flower-like Zn₄(OH)₆SO₄.4H₂O nanosheets as precursor for porous ZnO nanosheets. *Electrochim Acta*, 8, 156-171.

-
- Lottermoser, B. G. (2010). *Mine wastes: Characterization, treatment, and environmental impacts*. Berlin, Alemania: Springer. 3era. Ed.
 - Marani, D., Patterson, J.W., Anderson, P.R. (1995). Alkaline precipitation and aging of Cu(II) in the presence of sulfate. *Water Res.* 29, 1317–1326.
 - Masindi, V. (2016). A Novel Technology for Neutralizing Acidity and Attenuating Toxic Chemical Species from Acid Mine Drainage Using Cryptocrystalline Magnesite Tailings. *J. Water Process Eng.*, 10, 67–77.
 - Miller, J.N. y Miller, J.C. (2002). *Estadística y quimiometría para Química Analítica*. Madrid, España: Prentice Hall. 4ta. Edición.
 - Moezzi, A., Cortie, M.B., McDonagh, A.M. (2013). Zinc hydroxide sulfate and its transformation to crystalline zinc oxide. *Dalton Trans*, 42, 7-32.
 - Morman, S.A., Plumlee, G.S. (2014). *Mineral Dust: A Key Player in the Earth System*. Leeds, Reino Unido; Springer Science.
 - Muñoz, J. (1986). La Minería en México. Bosquejo histórico. *Quinto Centenario*, 11, 145-149. Recuperado de revistas.ucm.es/index.php/QUCE/article/download/QUCE8686220145A/1787
 - Näsänen, R. y Tamminen, V. (1949). The equilibrium of cupric hydroxysalts in mixed aqueous solutions of cupric and alkali salts at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1994–1998.
 - Nordstrom, D. K. (1999). Efflorescent salts and their effects on water quality and mine plugging. *U.S. Geological Survey*, 543–546.
 - Nordstrom, D. K., Survey, U. S. G. (2012). EFFLORESCENT SALTS AND THEIR EFFECTS ON WATER QUALITY AND MINE PLUGGING, 543–546.
 - Pascaud, G., Boussen, S., Soubrand, M., Joussein, E., Fondaneche, P., Abdeljaouad, Bril H. (2015). Particulate transport and risk assessment of Cd, Pb and Zn in a Wadi contaminated by runoff from mining wastes in a carbonated semi-arid context. *J. Geochem. Explor.* 152, 27–36.
 - Ponce, D. B. (2016). Caracterización y comportamiento de sales eflorescentes provenientes de jales mineros (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.
 - Querol, X., Pey, J., Minguillon, M.C., Perez, N., Alastuey, A., Viana, M. et al. (2008). PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 campaign. *Atmos Chem Phys*, 8, 111–128.
 - Real Academia Española (RAE) (2016). *Diccionario de la lengua española* (22.a ed.). Recuperado de <http://dle.rae.es/?id=I6tyoNf>

-
- Rivera, J.A. (2009). *Diseño geotécnico para estabilización del depósito de jales mineros (Presa I), en Nacozari de García, Sonora, México* (Tesis de maestría). Universidad de Sonora, Sonora.
 - Sal'nikov, Yu.I., Sidorov, Yu.V. yBurkov, K.A.(2008).Solubility products of basic salts $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ and $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)$ determined from dilatometric data. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81, 1296-1298.
 - Schwab, G.M. y Polydoropoulos, K. (1953). Zur Alkali-Fällung von Schwermetall-Gemischen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 274, 234–249.
 - Secretaría de Economía. (2018). Minería. Recuperado de <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>
 - Seoáñez, M. (1999). *Contaminación del suelo. Estudios, tratamiento y gestión*. Madrid, España: Ediciones Mundi-Prensa.
 - Schaetzl, R., Anderson, S. (2005). *Soils genesis and geomorphology*. New York, E.U.A.: Cambrige University Press.
 - Schaidler, L. a., Senn, D. B., Brabander, D. J., Mccarthy, K. D., Shine, J. P. (2007). Characterization of Zinc, Lead, and Cadmium in Mine Waste: Implications for Transport, Exposure, and Bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (11), 4164– 4171.
 - Silman, J.F.B. (1958). *The stabilities of some oxidized copper minerals in aqueous solution at 25 °C and 1 Atmosphere total pressure* (Tesis de doctorado). Harvard University, Cambridge, Massachusetts.
 - Skoog, D.A.; West, D.M., Holle, F.J., Crouch, S.R. (2013). *Fundamental of Analytical Chemistry (9ª Ed)*. USA:Cengage Learning.
 - Somasundaran, P. y Wang, D. (2006). *Solution chemistry: minerals and reagents*. Amsterdam: The Netherlands: Elsevier.
 - Staminirova, T., Petrova, N., Kirov, G. (2016). Thermal decomposition of zinc hydroxy-sulfate-hydrate minerals. *J Therm Anal Calorim*, 125, 85–96.
 - Stute, M. (2009). *Ion Chromatograph to detect major anions in precipitation (snow), groundwaters and drinking waters from New York*. Lamont-Doherty Earth Observatory: Columbia University. Recuperado de https://www.ldeo.columbia.edu/~martins/eda/Ic_lec.html
 - United State Department of Energy (USDOE). (2002). Lead and zinc. ITP Energy and Environmental Profile of the U.S. Mining Industry. Departamento de energía de los Estados Unidos. Recuperado de http://energy.gov/sites/prod/files/2013/11/f4/lead_zinc.pdf

-
- Yoder, C.H., Bushong, E., Liu, X., Weidner, V., McWilliams, P., Martin, K., Lorgunpai, J., Haller, J. y Schaeffer, R.W. (2010). The synthesis and solubility of the copper hydroxyl nitrates: gerhardtite, rouaite and likasite. *Mineralogical Magazine*, 74(3), 433–440.
 - Zittlau, A.H., Shi, Q., Boerio-Goates, J., Woodfield, B.F., Majzlan, J. (2013). Thermodynamics of the basic copper sulfates antlerite, posnjakite, and brochantite. *Chemie der Erde*, 73, 39-50.

ANEXO 1

Obtención de la fuerza iónica en cada muestra utilizada para la determinación de la K_{ps} de la lahnsteinita.

pH	Concentración [mol/L]				Fuerza Iónica
	Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	OH ⁻	Na ⁺	
7.5	0.0004	0.0252	3.16x10 ⁻⁰⁷	0.038	0.070
		0.0249			0.070
		0.0248			0.069
		0.0244			0.069

Obtención de la fuerza iónica en cada muestra utilizada para la determinación de la K_{ps} de la zincita.

pH	Concentración [mol/L]				Fuerza Iónica
	Zn ²⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻	Na ⁺	
6.7	0.0245	0.0570	5x10 ⁻⁰⁸	0.002	0.078
		0.0571			0.079
7.6	0.0011	0.0567	2.5x10 ⁻⁰⁷	0.051	0.056
		0.0565			0.056
8.0	6.91x10 ⁻⁰⁵	0.0583	1x10 ⁻⁰⁶	0.060	0.059

Obtención de la fuerza iónica en cada muestra utilizada para la determinación de la K_{ps} de la schulenbergita.

pH	Concentración [mol/L]						Fuerza Iónica
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Na ⁺	Al ³⁺	SO ₄ ²⁻	OH ⁻	
7.0	4.17x10 ⁻⁰⁶	3.27x10 ⁻⁰⁴	0.067	-	0.0453	1x10 ⁻⁰⁷	0.125
					0.0455		0.125
					0.0448		0.124
					0.0454		0.125
7.1	3.7x10 ⁻⁰⁶	2.29x10 ⁻⁰⁴	0.069	1.06x10 ⁻⁰⁸	0.0461	1.26x10 ⁻⁰⁷	0.127
					0.0459		0.127

Obtención de la fuerza iónica en cada muestra utilizada para la determinación de la K_{ps} de la brocantita.

pH	Concentración [mol/L]					Fuerza Iónica
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	SO_4^{2-}	OH^-	Na^+	
5.7	6.12×10^{-05}	2.01×10^{-03}	0.044	5.01×10^{-09}	0.033	0.108
5.7	6.12×10^{-05}	2.01×10^{-03}	0.0447	5.01×10^{-09}	0.033	0.110
6	2.31×10^{-05}	1.12×10^{-03}	0.0431	1×10^{-08}	0.045	0.111
6.1	1.62×10^{-05}	1.61×10^{-03}	0.0414	1.25×10^{-08}	0.044	0.108

Obtención de la fuerza iónica en cada muestra utilizada para la determinación de la K_{ps} de la rouaita.

pH	Concentración [mol/L]				Fuerza Iónica
	Cu^{2+}	NO_3^-	OH^-	Na^+	
6.9	5.70×10^{-05}	0.0368	7.94×10^{-08}	0.037	0.037
7.0	5.14×10^{-05}	0.0323	1×10^{-07}	0.042	0.037
7.0	5.01×10^{-05}	0.0313		0.042	0.037
7.1	4.48×10^{-05}	0.0339	1.26×10^{-07}	0.042	0.038
7.1	3.98×10^{-05}	0.0314		0.043	0.037
7.1	3.93×10^{-05}	0.0323		0.042	0.037