



UNIVERSIDAD MICHOCANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

Modificación superficial de mineral de pirita y precipitados de Hierro: comportamiento en medios acuosos y de molienda.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
**DOCTOR EN CIENCIAS EN METALÚRGIA
Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:
M.C. MARTÍN REYES PÉREZ.

ASESOR:
DR. RAMIRO ESCUDERO GARCÍA

ASESOR EXTERNO:
DR. FRANCISCO PATIÑO CARDONA

MORELIA, MICHOCÁN, OCTUBRE DE 2013.



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

Modificación superficial de mineral de pirita y precipitados de Hierro: comportamiento en medios acuosos y de molienda.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA:
M.C. MARTÍN REYES PÉREZ

ASESOR:
Doctor en filosofía en ingeniería metalúrgica
RAMIRO ESCUDERO GARCÍA

ASESOR EXTERNO:
DR. FRANCISCO PATIÑO CARDONA
Profesor Investigador Titular,
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

MORELIA, MICHOACÁN, OCTUBRE DE 2013.

DEDICATORIA

De manera muy especial a mi esposa Alejandra y a mis hijos Martín, Norma Alejandra y a mi familia, por su cariño, ternura, comprensión, por ser siempre mi motivación y razón de existir.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis, Dr. Francisco Javier Tavera Miranda, Dr. Ramiro Escudero García, Dr. Francisco Patiño Cardona, por su magistral dirección, confianza, paciencia, apoyo, enseñanza y dedicación que siempre mostraron. ¡Les estoy profundamente agradecido!

A los miembros del comité tutorial, Dr. Carlos Alberto León Patiño, Dr. Juan Serrato, Dr. Ricardo Morales Estrella, Dr. Gerardo Barrera Cardiel, por sus invaluable consejos, críticas, comentarios y el apoyo brindado a este trabajo de tesis, mil gracias.

Así mismo, a todos mis compañeros, profesores y alumnos del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, por su gran ayuda y amistad

INSTITUCIONES:

Debo agradecer a las siguientes instituciones por el apoyo financiero que ha permitido realizar esta tesis en las mejores condiciones:

En primer lugar al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de doctorado, a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

ÍNDICE	Num i
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	xi
CAPITULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	3
OBJETIVO GENERAL	5
CAPITULO II	7
ANTECEDENTES	7
2.1 Especies sólidas de hierro.	7
2.2 Origen de los precipitados sólidos de hierro en las pulpas de molienda.	10
2.3 Estructura química y cristalina de la pirita.	10
2.4 Efecto de la molienda sobre el mineral de pirita.	10
2.5 Cuantificación del grado de oxidación de pirita.	12
2.6 Efecto de los productos de oxidación de hierro en la pirita.	13
2.7 Interacción galvánica durante la molienda de pirita.	14
2.8 Estudios sobre el potencial zeta (ζ) de la pirita.	17
2.9 Análisis de la pirita por espectroscopía de infrarrojo (FTIR).	20
2.10. Mecanismos de reacción de la oxidación de pirita.	25
CAPITULO III	33
EXPERIMENTACIÓN	33
3.1 Materiales y Procedimiento experimental	33
3.2. Primera etapa experimental. Precipitación de hierro.	33
3.3. Segunda etapa. Oxidación de pirita en medios acuosos.	37
3.4. Tercera etapa. Oxidación de pirita durante la molienda.	41
3.4.1. Molienda de pirita en molino y con medios de acero.	42
3.4.2. Molienda de pirita en molino y con medios inertes.	44
3.4.3. Molienda autógena de pirita en molino de acero e inerte.	45
CAPITULO IV	47
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1. Estudio de la precipitación de hierro férrico Fe^{3+}.	47
4.1.1. Termodinámica del sistema Fe – S – H_2O	47
4.1.2. Comportamiento fisicoquímico de la precipitación de Fe^{3+} .	51
4.1.3. Análisis por FTIR de los sólidos precipitados de hierro Fe^{3+}	55
4.1.4. Comportamiento del potencial zeta ζ de los precipitados sólidos de Fe^{3+} .	60
4.1.5. Correlación entre el ζ y FTIR de los precipitados de hierro Fe^{3+} .	61
4.1.6. Caracterización por difracción de rayos X de lo precipitados de hierro Fe^{3+} .	70
4.1.7. Fuerza iónica y concentración de azufre durante la precipitación de hierro.	72

4.1.8. Comportamiento del potencial óxido reducción en la precipitación de hierro.	74
4.1.9. Medición del oxígeno disuelto durante la precipitación.	75
4.1.10 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los precipitados.	77
4.1.11. Análisis termodinámico del sistema experimental Fe – S – H ₂ O.	79
4.1.12. Regla de las fases de Gibbs.	81
4.2. Precipitación de hierro ferroso Fe²⁺ de soluciones conteniendo sulfato.	82
4.2.1 Físicoquímica de la dispersión. Sólido – líquido durante la precipitación de Fe ²⁺ .	82
4.2.2. Variación del ORP y del OD durante la precipitación de Fe ²⁺ .	84
4.2.3. DRX de los precipitados de hierro ferroso.	87
4.2.4. FTIR de los precipitados de soluciones conteniendo hierro ferroso.	89
4.2.5. Potencial Zeta ζ (mV) de los precipitados de hierro ferroso.	92
4.3. Oxidación de pirita en medios acuosos.	95
4.3.1. Caracterización química del mineral de pirita original.	96
4.3.2. Efecto del mineral de pirita en el pH. Procesos I al V.	98
4.3.3. Productos acuosos de la oxidación de pirita.	105
4.3.4. Comportamiento del oxígeno disuelto durante la oxidación de pirita.	109
4.3.5. Cambios de potencial de óxido reducción, durante la oxidación de pirita.	111
4.3.6. Caracterización superficial de la pirita oxidada en medios acuosos.	113
4.3.7 Difracción de rayos X (DRX) de la pirita oxidada.	116
4.3.8 Potencial zeta ζ (mV) de la pirita oxidada en diferentes medios acuosos.	117
4.3.9. FTIR de la pirita oxidada, procesos I al V, relación con el potencial zeta.	127
4.4 Oxidación y modificación superficial de pirita, durante la molienda.	139
4.5 Molienda de pirita en molino y con medios de acero.	141
4.5.1. Química de la pulpa de pirita durante la molienda con medios de acero.	141
4.5.2. Comportamiento del ORP durante la molienda con medios de acero	149
4.5.3. Caracterización superficial de pirita obtenida durante la molienda.	151
4.5.4. Correlación entre él ζ y FTIR de la pirita durante la molienda.	152
4.5.5. Potencial Zeta (ζ), DRX y FTIR de los productos de corrosión de los medios de molienda y del molino de laboratorio.	156
4.5.6. Susceptibilidad magnética de la pirita obtenida en la molienda con medios de acero.	160
4.5.7 Caracterización superficial por MEB de la pirita obtenida durante la molienda.	162
4.5.8. FTIR de la pirita obtenida durante la molienda con medios de acero.	168
4.6. Molienda de pirita en molino y con medios de molienda inertes.	171
4.6.1. Físicoquímica de la pulpa durante la molienda de pirita con medios inertes.	172

4.6.2 comportamiento del ORP durante la molienda de pirita con medios inertes.	176
4.6.3 Potencial zeta de la pirita obtenida en la molienda.	177
4.6.4 Espectroscopía de infrarrojo de la pirita obtenida en la molienda con medios inertes.	178
4.7. Molienda autógena de pirita.	182
4.7.1. Molienda autógena en molino de acero.	183
4.7.2. Fisicoquímica de la pulpa de molienda	183
4.7.3. Análisis de la modificación superficial de la pirita obtenida en la molienda autógena en molino de acero.	187
4.7.4 Potencial zeta de la pirita obtenida en la molienda autógena.	193
4.8. Molienda Autógena de pirita en molino inerte.	195
4.8.1 Influencia de la molienda de pirita en la química de la pulpa.	195
4.8.2. Comportamiento del ORP y OD en la molienda autógena de pirita en molino inerte.	198
4.8.3 Caracterización superficial de las partículas de pirita obtenidas de la molienda autógena en molino inerte.	198
CAPITULO V	207
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	207
5.1 Conclusiones.	207
5.2 Recomendaciones.	211
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	215
APENDICE A1	221

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pag.
CAPITULO II		
2.1	Representación atómica de la celda unitaria de pirita.	11
2.2	Interacción galvánica entre el mineral y el medio de molienda.	16
2.3	Potencial zeta de la pirita, hidróxido de hierro y pirita en presencia de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} o $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cu^{2+} .	19
2.4	Espectros de infrarrojo. Pirita oxidada durante 60 minutos $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 10 con concentraciones de $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH y $0.11 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)	21
2.5	a) Capa de hematita con $20 \text{ } \mu\text{M}$ de sulfato a pH 3.6. (b) Misma capa después de remover el líquido y secado a temperatura ambiente. (c) Después de secar con N_2 . (d) después de re-adicionar H_2O y 0.1 M HCl.	22
2.6	Espectros de FTIR de la pirita oxidada en $\text{NaHCO}_3 \text{ } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. El tiempo de oxidación incrementa de arriba hacia abajo (6h, 1d, 3d, 8d y 30d)	24
2.7	Modelo de la superficie de pirita fracturada.	29
2.8	Representación atómica del mecanismo de reacción de oxidación de pirita.	30
CAPITULO III		
3.1	Diagrama de flujo de la primera etapa experimental. Precipitación de hierro férrico Fe^{3+} y ferroso Fe^{2+} .	35
3.2	Diagrama de flujo de la segunda etapa experimental. Oxidación de pirita en medios acuosos.	40
3.3	Diagrama de flujo de la tercera etapa experimental. Estudio de la oxidación y modificación superficial de pirita durante la molienda.	43
CAPITULO IV		
4.1	Análisis termodinámico, sistema $\text{Fe} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$.	48
4.2	Diagrama de equilibrio a pH de 3 a 4, para el sistema $\text{Fe} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm de presión.	48
4.3	Diagrama de equilibrio a pH de 4 a 9, para el sistema $\text{Fe} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm de presión.	49
4.4	Diagrama de equilibrio a pH de 9 a 13, para el sistema $\text{Fe} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm de presión.	50
4.5	Concentración de hierro total $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ en función del pH de precipitación.	52
4.6	Conductividad eléctrica κ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) en función del pH de precipitación.	54
4.7	Posición de los picos de sulfato disuelto SO_4^{2-} y químicamente coordinado HSO_4^- .	56

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pag.
4.8	Espectro de IR de los precipitados de hierro de una concentración inicial de 0.18 mM L^{-1} a pH de 3 a 6.	57
4.9	Espectro de IR de los precipitados de hierro de 0.36 mM L^{-1} a pH de 7 a 10.	59
4.10	Potencial Zeta ζ (mV) en función del pH de precipitación para una concentración inicial de hierro de 0.18 y $0.36 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$	60
4.11	Potencial zeta ζ (mV) en función del pH. Concentración inicial de Fe^{3+} $0.72 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.	65
4.12	Espectro de IR de los precipitados de hierro de 0.72 mM L^{-1} a pH de 7 a 10.	66
4.13	Espectro de infrarrojo IR de los precipitados Fe^{3+} 1.43 mM L^{-1} , a pH de 3 a 6.	67
4.14	Espectro de infrarrojo IR de los precipitados Fe^{3+} $1.43 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH entre 7 y 10.	68
4.15	Espectro de infrarrojo IR de los precipitados Fe^{3+} 1.43 mM a pH de 11 a 13.	69
4.16	DRX de los precipitados de hierro. 2.86 mM de Fe^{3+} inicial.	71
4.17	Concentración de Azufre mM ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en función del pH de precipitación	73
4.18	Potencial de óxido – reducción (RmV) en función del pH de precipitación.	74
4.19	Concentración de oxígeno disuelto $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ en función del pH.	76
4.20	Log % w/w EDS de los elementos presentes en los precipitados sólidos de hierro de una concentración inicial de Fe^{3+} de $0.18 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.	77
4.21	Micrografía–MEB de los precipitados de Fe^{3+} a pH 7.0 y $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.	78
4.22	Log % w/w EDS de los elementos presentes en los precipitados sólidos de hierro de una concentración inicial de Fe^{3+} de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.	79
4.23	Diagrama Eh – pH sistema metaestable Fe – S – H_2O , construido de datos experimentales.	80
4.24	Concentración de Fe^{2+} $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ en función del pH de precipitación.	84
4.25	Potencial de óxido – reducción ORP (mV) en función del pH. Fe^{2+}	85
4.26	Concentración de oxígeno disuelto mM L^{-1} en función del pH de precipitación.	86
4.27	DRX de los precipitados de hierro Fe^{2+} . Concentración inicial $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.	88
4.28	Espectros de infrarrojo IR de los precipitados de Fe^{2+} . Concentración inicial $2.86 \text{ Mm}\cdot\text{L}^{-1}$	90
4.29	Potencial zeta ζ (mV) en función del pH. Concentración inicial Fe total 0.09 y $2.86 \text{ Mm}\cdot\text{L}^{-1}$.	93
4.30	Difractograma de rayos X del mineral de pirita original.	97
4.31	Espectro de infrarrojo (FTIR) de la pirita expuesta al ambiente, previamente molida y pulverizada.	97
4.32	Variación del pH en función del tiempo de reacción. pH inicial 7.0.	99

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pag.
4.33	Diagrama Eh –pH para el sistema Fe – S – H ₂ O a 25 °C [Fe] = 1.8E-5 m [S] = 1.0E-2 m.	101
4.34	Variación del pH en función del tiempo de oxidación de pirita. pH inicial de 11.0.	104
4.35	Log C de hierro ferroso en función del tiempo de oxidación. pH inicial de 9.0.	106
4.36	Log C de hierro ferroso en función del tiempo de oxidación. pH inicial 11.0.	107
4.37	Log C Fe ²⁺ en función del pH. Concentración de Fe ²⁺ 1E –2 M.	108
4.38	Concentración molal de azufre en función del tiempo de oxidación. pH 11	109
4.39	Concentración de oxígeno disuelto en función del tiempo de oxidación a pH 7.	110
4.40	Potencial óxido – reducción (mV) en función del tiempo de oxidación pH 7.	112
4.41	Micrografías MEB de partículas de pirita oxidadas a pH 5.0 y 7.0, proceso V.	114
4.42	Patrones de DRX del mineral de pirita sin oxidar y oxidada. Proceso II.	116
4.43	Potencial zeta de la pirita oxidada en función del pH inicial. Proceso I.	119
4.44	Potencial zeta, precipitados de hierro en función del pH inicial. Proceso I.	120
4.45	Potencial zeta de las partículas de pirita en función del pH inicial de reacción. Proceso II.	121
4.46	Potencial zeta de los precipitados sólidos coloidales de Fe ³⁺ en función del pH. Proceso II.	122
4.47	Potencial zeta de las partículas de pirita en función del pH. Proceso III.	123
4.48	Potencial zeta de las partículas de pirita en función del pH. Proceso IV.	125
4.49	Potencial zeta de las partículas de pirita en función del pH. Proceso V.	126
4.50	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita oxidada. Proceso I.	128
4.51	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita oxidada a pH inicial 5.0. Proceso II.	130
4.52	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita oxidada a pH 11. Proceso II.	132
4.53	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita oxidada a pH 12. Proceso II.	134
4.54	Espectros de infrarrojo (FTIR) pirita oxidada por 60 minutos. Proceso III.	135
4.55	Espectros de infrarrojo (FTIR) pirita oxidada por 60 minutos. Proceso IV.	136
4.56	Espectros de infrarrojo (FTIR) pirita oxidada a pH 5. Proceso V.	138
4.57	Comportamiento del pH en función del tiempo de molienda, pH inicial 5, 7 y 9.	142
4.58	Concentración mM·L ⁻¹ de azufre en función del tiempo de molienda (minutos). pH inicial 5, 7 y 9.	143
4.59	Concentración mM·L ⁻¹ de Fe ²⁺ en función del tiempo de molienda (minutos). pH inicial 5, 7 y 9.	144

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pag.
4.60	Variación del pH en función del tiempo de molienda. pH inicial 11, 12 y 13.	145
4.61	Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de azufre en función del tiempo de molienda (minutos). pH inicial 11, 12 y 13.	146
4.62	Concentración de Fe^{2+} $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ en función del tiempo de molienda (minutos). pH inicial 11, 12 y 13.	148
4.63	Potencial de óxido reducción (ORP) en función del tiempo de molienda pH inicial 5 a 13.	150
4.64	Patrones de difracción de rayos X de la pirita sin oxidar y oxidada durante la molienda a pH inicial 5.0 y tiempos de molienda de 5 a 45 minutos.	152
4.65	Potencial zeta (ζ) mV en función del pH. Con tiempos de molienda de 5 a 45 minutos.	153
4.66	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita molida a pH inicial 5.0 con medios de acero.	154
4.67	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita obtenida durante la molienda con medios de acero a pH inicial 11.0.	156
4.68	Potencial zeta (ζ) mV en función del pH inicial, de los productos de corrosión y fricción de los medios de acero de molienda, obtenidos a 5, 15 30 y 45 minutos.	157
4.69	Patrones de DRX de los productos de corrosión de los medios de molienda.	158
4.70	Espectros de infrarrojo (FTIR) de los productos de corrosión y fricción de los medios de acero y del molino a pH 5.0.	159
4.71	Susceptibilidad magnética específica χ 10^{-8} $\text{m}^3\cdot\text{Kg}^{-1}$ de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de acero.	161
4.72	Partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de acero a pH inicial 5, 7 y 9 A), B), y C) respectivamente.	163
4.73	Partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de acero a pH 11, 12 y 13 A), B), y C) respectivamente.	166
4.74	FTIR de la pirita molida a pH inicial 7.0, con medios de acero.	169
4.75	FTIR de la pirita molida a pH inicial 11.0, con medios de acero.	169
4.76	Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de oxígeno disuelto en función del tiempo (minutos) de molienda con medios inertes pH 5 a 13.	173
4.77	Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de azufre en función del tiempo de molienda (minutos) con medios inertes pH 5 a 13.	174
4.78	Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Hierro Fe^{2+} en función del tiempo de molienda (minutos) con medios inertes pH inicial 5 a 13.	175
4.79	Potencial óxido reducción (ORP) en función del tiempo de molienda (minutos) con medios inertes pH inicial de 5 a 13.	176
4.80	Potencial zeta (ζ) mV en función del pH. Tiempos de molienda 5, 15, 30 y 45 minutos.	178
4.81	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita molida a pH inicial 7.0 con medios inertes.	179

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pag.
4.82	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita molida a pH inicial 12.0 con medios inertes.	181
4.83	Concentración mM·L ⁻¹ de Fe ²⁺ en función del tiempo de molienda (minutos) pH inicial 11,12 y 13.	185
4.84	Concentración mM·L ⁻¹ de azufre en función del tiempo de molienda (minutos) pH inicial 11,12 y 13.	186
4.85	Concentración mM·L ⁻¹ de OD en función del tiempo (minutos) pH 5 a 13.	188
4.86	A) y B) Partículas de pirita obtenidas durante la molienda autógena en molino de acero a pH inicial 7 y 11, respectivamente.	189
4.87	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita obtenida durante la molienda autógena a pH inicial 9.0 y tiempos de 15, 30 y 45 minutos.	190
4.88	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita obtenida durante la molienda autógena a pH inicial 13.0 y tiempos de 15, 30, 45 minutos.	191
4.89	Potencial zeta ζ en función del pH inicial de molienda autógena de pirita en molino de acero.	193
4.90	Espectros de infrarrojo (FTIR), molienda autógena de pirita en molino de acero a pH inicial 5.0 y tiempos de 15, 30, 45 minutos.	194
4.91	Conductividad eléctrica (μS·cm ⁻¹) en función del tiempo de molienda autógena en molino inerte. pH inicial 5 a 9	196
4.92	Concentración mM·L ⁻¹ de Fe ²⁺ en función del tiempo (minutos) de molienda autógena en molino inerte pH de 5 a 13.	197
4.93	Potencial óxido reducción en función del tiempo de molienda autógena en molino inerte, pH inicial de 5 a 13	199
4.94	Partículas de pirita obtenidas de la molienda autógena en molino inerte a pH inicial 9 a 5 y 15 minutos A) y B), respectivamente.	200
4.95	Potencial zeta ζ en función del pH inicial de molienda autógena de pirita en molino inerte.	202
4.96	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita obtenida durante la molienda autógena en molino inerte a pH 5.0 con tiempos de reacción de 5,15, 30 y 45 minutos.	203
4.97	Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita obtenida durante molienda autógena en molino inerte a pH inicial 9.0 con tiempos de 5,15, 30 y 45 minutos.	206

INDICE DE FIGURAS

RESUMEN

En este trabajo de investigación se llevo a cabo el estudio de la oxidación y modificación superficial de precipitados de hierro férrico, hierro ferroso así como de mineral de pirita en función del pH de reacción, de las condiciones químicas del medio acuoso y de la molienda. Los resultados experimentales encontrados muestran que los sólidos de hierro precipitados de soluciones conteniendo ion férrico en concentraciones de 0.09 a 2.86 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ y valores de pH de 3 a 13 son débilmente cristalinos no presentan patrón de difracción de rayos X, excepto a pH 13 y concentraciones de Fe^{3+} de 1.72 y 2.86 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ se precipita un sólido cristalino identificado por DRX como goetita, el análisis por FTIR muestra que la goetita tienen tres bandas de absorción características asignadas en 619 cm^{-1} , 719 cm^{-1} y 887 cm^{-1} . La inversión del valor y magnitud del potencial zeta (ζ) de los precipitados de hierro férrico con el incremento del pH de precipitación se relaciona directamente con la desorción disolución del ion sulfato co precipitado con el hierro, identificado mediante FTIR por la disminución de las principales bandas de absorción de la coordinación del ion sulfato con el hierro de manera monodentada.

Mientras en la precipitación de hierro de soluciones conteniendo hierro ferroso se encontró que el Fe^{2+} en solución se oxida parcialmente a Fe^{3+} y con el incremento del pH de precipitación se forma un sólido identificado por DRX como magnetita, solamente a pH 9 y a una concentración inicial de Fe^{2+} de 2.86 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ se detectó por DRX la co precipitación de una fase cristalina identificada como lepidocrocita. Estos precipitados tienen un punto isoeléctrico en un pH de 8.5 y se encontró que la inversión de signo y magnitud del ζ de los precipitados de magnetita coinciden con la disolución de los sulfatos coordinados con el hierro en la estructura química del sólido de magnetita, esto determinado mediante los análisis por FTIR.

Por otra parte, los resultados encontrados en la oxidación de pirita en diferentes medios de reacción de oxidación muestran que independientemente de las condiciones químicas del medio acuoso la pirita se oxida y libera iones azufre y ferrosos a la solución, la pirita en solución con iones azufre en concentraciones de 2.8 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ así como de precipitados de

hierro férrico de una concentración inicial de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ en condiciones ácidas y fuertemente alcalinas la pirita adquiere un valor de potencial zeta positivo, por otra parte el mineral de pirita presenta un valor de ζ negativo en soluciones conteniendo azufre en forma de ion sulfato en concentraciones de $4.49 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$, así como en presencia de precipitados de hierro de concentraciones iniciales de $0.09 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

El potencial zeta negativo de la pirita encontrado en algunas de las pruebas de oxidación en diferentes medios acuosos se atribuye a la presencia de una relativa fuerte banda de absorción centrada en 1077 cm^{-1} determinada mediante espectroscopia de infrarrojo, la inversión de magnitud y polaridad del potencial zeta coincide con la disolución de las bandas de absorción de coordinación del sulfato con el hierro.

Las partículas de pirita obtenidas durante la molienda en húmedo en molino y con medios de acero absorben los productos de precipitación de hierro como la magnetita Fe_3O_4 , la pirita se oxida y modifica superficialmente por efecto de la nucleación y crecimiento de fases secundarias tipo oxi hidróxido de hierro, oxihidróxido sulfato de hierro y complejos de sulfato coordinados con el hierro de manera mono o bidentada, la pirita adquiere susceptibilidad magnética, cumpliendo las características para ser separada magnéticamente.

No obstante la ausencia del contacto con superficies de acero del molino y de los medios de molienda en las pruebas de molienda en molino y con medios inertes la pirita muestra un comportamiento de oxidación similar pero a menor velocidad y grado de oxidación al obtenido en la molienda de pirita con medios de acero. La desorción o disolución de las principales especies secundarias formadas sobre la pirita le provén propiedades superficiales electrostáticamente atractivas o repulsivas dependiendo del pH de molienda, así, a pH inicial ácido y neutro (5 y 7) la pirita presenta un potencial zeta positivo, mientras a pH 9, 11 y 12 la pirita tiene propiedades repulsivas a los colectores aniónicos usados en la flotación, estos cambios de polaridad son debidos a desorción o disolución de las principales especies presentes en la superficie de pirita. Con elevados valores de pH (13) es susceptible a la atracción con los xantatos.

Las partículas de pirita obtenidas en la molienda autógena en molino de acero presentan susceptibilidad magnética similarmente a la pirita molida con medios de acero. Se oxida modifica su superficie con el tiempo de molienda y generalmente presenta un potencial zeta positivo, es decir partículas de pirita susceptibles superficialmente a los colectores aniónicos usados en la flotación de sulfuros minerales, solamente a pH inicial de molienda 5 y 7 la pirita presenta repulsión electrostática a los xantatos.

Similarmente las partículas de pirita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte presenten generalmente un potencial zeta positivo por efecto de la presencia de las fases de sulfato coordinado con el hierro de manera monodentada o bidentada así como sulfo óxidos.

Por lo que la eliminación de pirita de los concentrados de flotación es favorecida por la molienda con medios inertes en molino inerte y a pH de 9 11 y 12, ya que a estos valores de pH el potencial zeta de las partículas de pirita es positivo.

En resumen la presencia superficial de la molécula de ion sulfato libre sobre la partícula de pirita durante la molienda contribuye abundantemente en la repulsión electrostática hacia colectores aniónicos.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La pirita (FeS_2), es un di – sulfuro de hierro, estequiométricamente rica en azufre 53.5 % respecto al hierro 46.5%, la especie mineral más abundante de todos los sulfuros ^[1-5], se encuentra presente en todos los tipos de rocas de todas las edades ^[6], puede ocurrir de manera concentrada y como impureza en casi todos los yacimientos minerales del mundo ^[7]. En minas de hierro y carbón, la pirita es la mayor impureza portadora de azufre ^[8, 9], en depósitos de sulfuros masivos se encuentra asociada a minerales de valor comercial como la calcopirita, galena, blenda, argentita, entre otros, incluyendo metales preciosos (Au y Ag) ^[5, 10].

Los sulfuros son considerados la fuente principal de muchos metales base (Cu, Pb, Zn) ^[6, 11]. Por tal, resulta relevante el estudio del comportamiento y modificación superficial de mineral de pirita, en medios acuosos y de molienda previo a la etapa de concentración.

Como resultado, se ha investigado abundantemente acerca de la pirita, tanto en ambientes acuosos como de molienda, en cuestión de: oxidación y modificación superficial de la pirita, por efecto de los productos sólidos de hierro provenientes de la misma oxidación de pirita y de los medios de acero de molienda, especies que llegan a precipitar sobre la superficie del mineral de hierro y sobre otros sulfuros influyendo directamente en la separación selectiva del mineral valioso por el método de flotación ^[2, 4, 8-10, 12-22]

Antiguamente, la molienda en húmedo era considerada solamente como una etapa de disminución del tamaño de partícula y liberación de las especies de valor de la ganga (roca conteniendo al mineral) ^[11]; sin embargo, actualmente es considerada de gran transcendencia en el estado de la química superficial de pirita, principalmente, durante la molienda y flotación. Por tal razón, la modificación superficial de pirita durante la molienda juega un papel primordial en muchos procesos tecnológicos y naturales ^[2, 4, 5, 11, 17, 23].

Tales como, en el procesamiento de minerales sulfurosos, carbón mineral, minerales oxidados de hierro, hematita y magnetita ^[1, 8, 9, 16], en procesos geoquímicos, como la producción de drenaje ácido de aguas residuales de minas y control de contaminación ^[4, 5]. Inclusive, la pirita es considerada como un material potencial para celdas solares, para la captación de energía solar debido a su compatibilidad ambiental y su muy elevado coeficiente de absorción de luz ^[5, 17, 23]. Por otro lado, también se ha propuesto a la pirita como un despolarizador anódico para la producción electrolítica de hidrógeno ^[5].

Aunado a esto, la abundante ocurrencia de la pirita la convierte en una fuente importante de contaminación por la emisión de SO₂, en procesos pirometalúrgicos tales como los de la industria hidrometalúrgica del zinc y otros metales, producción de energía y cemento. El (SO₂)_g se forma del azufre desprendido de la pirita durante el procesamiento a altas temperaturas ^[7]. Por lo tanto, es importante disminuir el contenido de pirita de los concentrados de flotación, ya que además es considerada una impureza penalizada en muchos concentrados minerales.

No obstante, en otras ocasiones es importante recuperar este mineral debido a su asociación con metales preciosos Au y Ag ^[9, 23]. La amplia ocurrencia de la pirita, la extensa variedad de procesos en los que está presente y el impacto económico que representa, la convierte en un mineral de estudio de gran interés, especialmente por la modificación superficial que sufre durante el beneficio del mineral. Todos los procesos hidrometalúrgicos, involucran reacciones en la superficie y es por consiguiente comprender la naturaleza superficial y los mecanismos de reacción superficial de la pirita.

JUSTIFICACIÓN

La reactividad superficial de pirita en ambientes acuosos y de molienda ha sido objeto de numerosos estudios [2, 4, 15]. Indicando que la modificación superficial de pirita, es debido a su oxidación/descomposición durante su procesamiento y a la adsorción indiscriminada de hidróxidos de hierro sólidos generados de la asociación de iones hierro y iones OH^- , iones metálicos derivados de la propia descomposición superficial de pirita y de los medios de acero de molienda, presentes durante el procesamiento de minerales, específicamente durante la molienda [3, 10, 14, 23-26].

Durante la reducción de tamaño de los sulfuros minerales (molienda en húmedo), las partículas experimentan una serie de reacciones químicas, modificando su superficie por efecto de su exposición a la química de la pulpa [11]. Electroquímicamente hablando, la pirita es considerada como el sulfuro mineral más noble de todos los sulfuros, [6] y sus productos de oxidación (hierro y azufre) co – precipitan. Esto indica que las especies sólidas de hidróxido hierro son materiales abundantemente presentes durante el beneficio de minerales, estas especies se derivan del desgaste y corrosión del hierro del acero de los medios de molienda y de la disolución del propio sulfuro mineral de hierro.

Debido a esto, es trascendentalmente estudiar la precipitación de especies sólidas de hierro de soluciones acuosas conteniendo sulfatos, y la determinación del efecto de la fisicoquímica de la solución en la naturaleza química y las propiedades electrocinéticas de los precipitados sólidos de hierro así como su influencia sobre la superficie del mineral de pirita.

Los sólidos de óxido – hidróxido de hierro se presentan abundantemente en la naturaleza, como una variedad de especies minerales, siendo los más comunes y termodinámicamente estables la hematita Fe_2O_3 , la goetita $\alpha\text{-FeOOH}$ y la magnetita Fe_3O_4 y en menor proporción y consideradas como fases meta estables la maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$, feroxihita $\delta'\text{-FeOOH}$ y ferrihidrita $\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, donde, tanto la feroxihita, como las formas alfa α son ferromagnéticas [27, 28].

Por otra parte, es importante tomar en cuenta el efecto de la presencia de azufre en la pulpa de molienda, éste proviene principalmente de la descomposición de los sulfuros minerales aportando iones azufre (S) a la solución, el S puede experimentar co-precipitación con el hierro, formando diferentes compuestos tipo sulfato de hierro, recientemente se ha descrito en la literatura una nueva fase de oxi hidroxí sulfato de hierro formada en ambientes naturales ricos en Fe^{3+} y azufre, definida como Schwertmanita [28, 29].

Por lo que la identificación y el control de la precipitación de estas fases, durante la molienda, es de particular relevancia en la comprensión de la naturaleza química y estructural de la pirita y su efecto en las propiedades electrocinéticas de las partículas de los sulfuros minerales.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo de investigación es estudiar la oxidación y modificación superficial de pirita en medios acuosos y de molienda, mediante la determinación de la naturaleza química y estructural de los precipitados sólidos de hierro y su atracción – repulsión electrostática a la superficie de pirita, tanto en medios acuosos como durante la molienda, mediante técnicas de potencial zeta, FTIR, MEB y DRX.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

El objetivo general se cumplirá mediante los siguientes objetivos particulares,

- Analizar los precipitados de hierro Fe^{3+} y Fe^{2+} individualmente de soluciones conteniendo ion sulfato, y determinar la fisicoquímica de la solución, potencial zeta (ζ).

Así como caracterizar los productos sólidos obtenidos mediante difracción de rayos x (DRX) microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y potencial zeta (ζ).

- Estudiar el efecto de la fisicoquímica de la pulpa de mineral de pirita en presencia y ausencia de: 1) precipitados hidróxido férrico, 2) ion sulfato y 3) conteniendo medios de acero de molienda del molino de laboratorio, sobre la oxidación y modificación superficial de partículas de mineral menor a 75 micras (μm) caracterizando las superficies minerales mediante las técnicas instrumentales de ICP, ζ , DRX, MEB y FTIR.
- Analizar la oxidación y modificación superficial de pirita durante la molienda en:
 - 1) molino de acero con medios de acero,
 - 2) en molino inerte con medios de alúmina y

3) en la molienda autógena de pirita en molino de acero y en molino inerte individualmente, así como caracterizar los productos sólidos obtenidos, mediante las técnicas mencionadas anteriormente.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre ^[28], esencialmente se encuentra en la naturaleza como sulfuro u óxido de hierro ^[28, 30]. Por lo que, la presencia de estas especies de hierro en las pulpas minerales es inevitable y por tal razón el marcado interés del estudio del comportamiento de los precipitados de hierro durante el procesamiento de minerales, específicamente durante la molienda.

2.1 Especies sólidas de hierro.

La química de los óxidos – hidróxidos de hierro es muy rica y existe una amplia diversidad de estructuras sólidas, acuosas ferrosas y férricas, así como compuestos de valencia mixtos. ^[28, 30]

Las especies sólidas de hierro formadas de soluciones sintéticas o naturales, pueden llegar a ocurrir como fases termodinámicamente estables, como la goetita α -FeOOH, hematita Fe_2O_3 y magnetita Fe_3O_4 , o bien fases meta estables, como los oxihidróxidos de hierro: lepidocrocita γ -FeOOH, akaganeita β -FeOOH, fases débilmente cristalinas, así como especies cristalinas como la ferrihidrita o feroxihita δ -FeOOH, prácticamente todas estas fases, se pueden formar de soluciones conteniendo hierro ^[28-30].

Por lo que, debido a la gran diversidad de ambientes fisicoquímicos existentes en la naturaleza, casi todos los óxidos – hidróxidos de hierro, pueden encontrarse en la naturaleza como minerales. La fase meta estable lepidocrocita γ -FeOOH, es el primer sólido polimorfo de hierro precipitado (a alrededor de un pH 2) resultado de la nucleación y crecimiento de los oxihidróxidos de hierro y se encuentra presente abundantemente en los drenajes ácidos de mina y por consecuencia es el menos estable termodinámicamente, puede convertirse fácilmente en goetita α -FeOOH en presencia de hidróxido alcalino ^[31-33].

Bajo condiciones oxidantes la lepidocrocita es menos estable que la hematita y en condiciones reductoras tanto γ -FeOOH, como la goetita α -FeOOH son menos estables que la magnetita Fe_3O_4 [17, 28].

Por otro parte, la ferrihidrita es un producto de la oxidación de los sólidos conocidos como Green Rust (GR)-1, $(\text{GR1}-\text{CO}_3)$ $(\text{Fe}_4^{(2+)}\text{Fe}_2^{(3+)}(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ o compuestos de valencia mixta, siendo el producto final estable la goetita o maghemita γ - Fe_2O_3 , esto indica que las especies carbonato de hierro actúan como precursores en la formación de ferrihidrita [17, 28], los sólidos GR son un grupo de óxidos de hierro formados en medios acuosos conteniendo al hierro en sus dos estados de valencia Fe^{2+} y Fe^{3+} .

En condiciones oxidantes, los GR-1 se llegan a transformar en goetita o lepidocrocita. Los GR son productos formados de la corrosión del hierro, de aquí proviene su nombre [28]. La ferrihidrita además, puede llegar a experimentar su transformación a fases más estables como la goetita o la hematita, donde la nucleación y crecimiento de la hematita a partir de la ferrihidrita involucra una combinación de procesos de deshidratación y re-arreglo cristalino, lo cual es favorecido por la similitud estructural entre la hematita y la ferrihidrita [17, 28].

La presencia de estas especies sólidas y acuosas de hierro férrico y ferroso en las pulpas minerales, es debido en parte al proceso de oxidación del mineral de pirita, así como de otros sulfuros portadores de hierro y a la corrosión de los medios de acero de molienda, el hierro se libera de la superficie a la solución en su estado ferroso Fe^{2+} , en tanto que el azufre de los sulfuros es oxidado a ion sulfato, por lo que el proceso de oxidación del sulfuro de hierro oxida al azufre y no al Fe^{2+} ; sin embargo, por efecto de las condiciones oxidantes del medio acuoso el Fe^{2+} se puede oxidar a Fe^{3+} , el ion férrico se hidroliza y permite la aparición de especies sólidas de hierro férrico.

Los oxihidróxidos de hierro se obtienen directamente o bien dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del medio acuoso, primero vía la nucleación y crecimiento de complejos GR acuosos o sólidos o también a través de compuestos $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sólido o hierro

ferroso hidrolizado, estas especies son termodinámicamente inestables respecto a otros compuestos de Fe^{3+} como la hematita, goetita o la magnetita, por lo tanto. el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se convierte a un óxido más estable ^[17, 28].

El $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ inicial se transforma a un sólido más estable, débilmente cristalino como la feroxihita $\delta\text{-FeOOH}$, y finalmente se convierte a hematita como producto final tal como se reporta en la literatura ^[17, 28]. La gran versatilidad de la química del hierro en medios acuosos, depende esencialmente de dos factores: La presencia de los dos estados de oxidación del hierro en la solución ^[28, 34], estables en un amplio rango de acidez, y la alta reactividad de los compuestos de hierro hacia fenómenos de condensación y reacciones ácido – base.

En el mecanismo de condensación e hidroxilación en medio acuoso, los cationes hierro forman complejos acuoso hexa – coordinados $\{\text{Fe}(\text{OH}_2)_6\}^{z+}$. Esto, hace a los compuestos acuosos férricos más fuertemente ácidos que los complejos ferrosos, por lo tanto, la hidroxilación de los cationes ferrosos ocurre en distintos rangos de pH, a temperatura ambiente y a pH de 7 a 9, mientras la hidroxilación del catión Fe^{3+} es en el rango de pH 1 a 4 ^[34].

Los complejos hidrolizados no son estables como especies monoméricas, éstos se forman vía dos mecanismos básicos, condensación y olación ^[30, 35]. El mecanismo de olación es un proceso en el cual los iones metálicos forman estructuras oxidadas poliméricas entrelazadas $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ ^[30, 35]. Mientras la condensación involucra un mecanismo de sustitución inducido por el carácter nucleofílico del hidróxido ligante, por complejos hidróxido acuosos $\{\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}\}^{(z-h)+}$ ^[30, 35]. En la formación de fases sólidas, el precursor del sólido siempre es un complejo de carga cero hidróxido acuoso. ^[30, 35].

2.2 Origen de los precipitados sólidos de hierro en las pulpas de molienda.

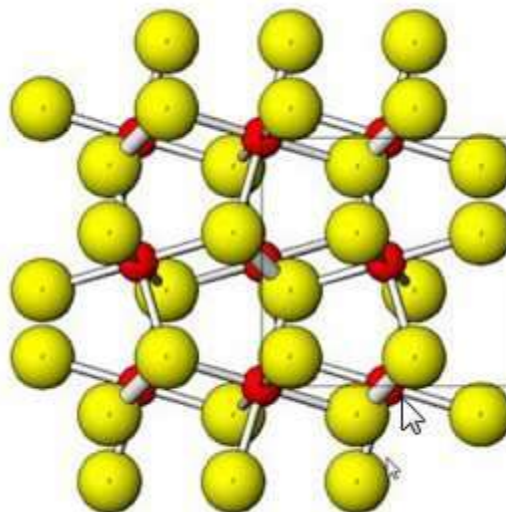
La presencia, de especies sólidas y acuosas férrico/ferrosas en la pulpa mineral se atribuye, por un lado, al abundante uso de medios de molienda fabricados de hierro y a la propia descomposición de los minerales portadores de hierro (pirita, pirrotita calcopirita, arsenopirita, entre otros) durante la molienda. Estudios previos han mostrado el efecto significativo de las condiciones fisicoquímicas de la pulpa de molienda y la interacción galvánica entre los sulfuros minerales y los medios de acero de molienda sobre la adsorción y modificación superficial de las partículas minerales, así como su influencia en el proceso subsiguiente “flotación” [8, 11, 13, 23, 25, 36, 37].

2.3 Estructura química y cristalina de la pirita.

La alta susceptibilidad de la superficie de pirita a descomponerse es debido a la naturaleza química de sus enlaces iónicos y covalentes Fe – S y S – S, respectivamente. La pirita es un mineral con una estructura cristalina similar a la sal (NaCl), donde el Fe^{2+} y el S_2^{2-} en forma de mancuernas, reemplazan al Na^+ y Cl^- en los sitios catódicos y anódicos del arreglo cristalino, respectivamente [2, 38]. La celda unitaria de pirita contiene cuatro unidades de FeS. Y las mancuernas en forma de S_2^{2-} están orientadas a lo largo de las diagonales espaciales, teniendo dos orientaciones diferentes en cada capa [2, 4, 35], tal como se muestra en la fig 2.1 [2, 38].

2.4 Efecto de la molienda sobre el mineral de pirita.

Durante la molienda en húmedo de los minerales además de la reducción de tamaño de las partículas, se lleva a cabo la oxidación/descomposición/disolución de los sulfuros y es en mayor grado para la pirita respecto al resto de minerales sulfurosos contenidos en la mena mineral, liberando de la última capa atómica átomos de hierro y azufre, además, se lleva a cabo la corrosión del hierro del acero, aumentando significativamente la proporción de especies hierro en la fase acuosa.



● Átomos de Azufre ● Átomos de Hierro

Figura 2.1 Representación atómica de la celda unitaria de pirita. [2].

En previos trabajos de investigación, se ha establecido que se da la contaminación de las superficies minerales (pirita calcopirita, galena esfalerita arsenopirita) [14, 24, 25, 36], por la precipitación de especies hierro, complejos, definidos generalmente como hidróxidos férricos hidrófilos, provenientes de los medios de molienda y de la propia descomposición de los sulfuros conteniendo hierro [11, 13, 14].

No obstante la importante información proporcionada por estos autores, éstos no profundizan en la especiación superficial de las partículas de sulfuro mineral obtenidas durante la molienda, no se identifica la fase meta estable formada del hidróxido de hierro, así como el estado de coordinación química del azufre en forma de sulfato con el hierro en la superficie mineral y su efecto sobre las propiedades eléctricas (potencial zeta) de las partículas de pirita, magnitud y polaridad de la carga superficial y su reactividad, de sorber o de-sorber aniones de la superficie, en función del pH.

2.5 Cuantificación del grado de oxidación de pirita.

En otros estudios se llevó a cabo la cuantificación del grado de oxidación, la interacción galvánica y la detección de especies de hidróxido de hierro sobre las superficies minerales, mediante la técnica de extracción con ácido etilendiaminotetraacético EDTA, para establecer la proporción de las especies de oxidación de hierro (hidróxidos) originadas de los medios de molienda y del propio mineral. El EDTA es un fuerte complejante de hidróxidos metálicos, disolviéndolos selectivamente respecto de los sulfuros minerales ^[11, 13, 24, 25, 39, 40].

La técnica de extracción con EDTA es un método indirecto de determinar la presencia de hidróxidos metálicos en la superficie de las partículas minerales obtenidas durante la molienda; sin embargo, esta técnica no identifica la fase de hidróxido metálico presente, específicamente del oxihidróxido y hidroxisulfato de hierro, lo cual, tal como se describió anteriormente, existe una gran diversidad de fases estables y meta estables de hierro formadas en ambientes acuosos ^[28].

Así mismo, no se detalla en qué medida esta técnica favorecería la disolución de posibles fases tipo sulfato o hidroxisulfato de hierro, formadas sobre la superficie mineral identificadas en previos trabajos ^[3, 10] y su posible efecto en la carga superficial de las partículas minerales. Los autores se basan únicamente en la flotabilidad del mineral antes y después de aplicar la técnica EDTA, para determinar el grado de contaminación de las superficies minerales con especies de hidróxido de hierro.

En otra investigación, respecto al efecto de los medios de molienda y la adición de sales de metales Cu^{2+} y Pb^{2+} en la activación de pirita (flotabilidad), los autores se basan en la extracción de los hidróxidos de hierro formados sobre el mineral de pirita durante la molienda, con la técnica EDTA para concluir la presencia de una nueva fase de sulfuro de cobre I, responsable de la activación de pirita, verificando sus resultados mediante la flotabilidad del mineral y estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS),

mientras para el caso del plomo Pb^{2+} , la adsorción de hidróxido de plomo sobre la superficie de pirita es la principal causa de la activación del mineral ^[13].

2.6 Efecto de los productos de oxidación de hierro en la pirita.

La contaminación del mineral con especies de hidróxido férrico provenientes de los medios de molienda y de la descomposición de los sulfuros minerales portadores de hierro, no sólo influye en las propiedades superficiales de la pirita y en la química de la pulpa, sino además, afecta significativamente la flotabilidad de los sulfuros de metal base más importantes, como lo son: la calcopirita, galena, esfalerita, arsenopirita, entre otros ^[11, 23, 25], la pirita es la principal impureza en forma de sulfuro contenida en minerales de metal base ^[6, 11].

Previos estudios han demostrado que los productos de oxidación de hierro afectan en mayor proporción al mineral de galena (PbS), y este efecto es más pronunciado para los tamaños de partícula más finos ($-10 \mu m$) ^[14]. En otro trabajo, se cuantificó el desgaste corrosivo de los medios de acero durante la molienda en húmedo de minerales oxidados de hierro (magnetita), por efecto de la presencia de sulfuros metálicos como la pirrotita (FeS), los resultados encontrados muestran que el desgaste de los medios, incrementa con el porcentaje de sulfuro (pirrotita) presente en el mineral de óxido de hierro, y este desgaste es mínimo en ausencia de pirrotita ^[37].

No obstante, la contaminación de las superficies minerales con productos de oxidación/precipitación de hierro durante la molienda, no es un factor exclusivo a tomar en cuenta en la separación selectiva del mineral. El pH es una variable crítica e influye directamente en la interacción galvánica entre los medios de molienda y los sulfuros minerales así como, en la producción de especies de oxidación sobre los minerales catódicos ^[25, 36, 41].

Por tal motivo, en el presente trabajo de investigación se llevara a cabo el estudio exhaustivo del efecto del pH durante la molienda, su influencia en la oxidación y el estado

superficial del mineral de pirita contenida en medios acuosos y de molienda, en un amplio rango de condiciones ácidas, neutras y básicas.

De la misma manera, el potencial de pulpa (Eh) juega un papel preponderante en el proceso de molienda. La variación del potencial óxido – reducción dentro del sistema, indica la continua participación de reacciones electroquímicas (reacciones redox de intercambio de electrones) durante la molienda ^[13] e indudablemente afecta la naturaleza química superficial y física de los sulfuros minerales, así como la de los sólidos formados por la precipitación alcalina del hierro disuelto.

Las propiedades físicas de las partículas coloidales de hierro precipitadas, son fuertemente dependientes del estado de oxidación de los iones hierro ^[13, 42]. Se ha establecido que valores de potencial de pulpa extremos causan la nula adsorción del colector de flotación a la superficie del mineral de valor ^[23]. Otro factor importante a considerar durante la molienda, es el consumo del oxígeno disuelto (OD), el cual se ha observado en previos trabajos, que, tiende a disminuir con el tiempo de reacción (molienda). El OD potencia el contacto galvánico entre los medios de molienda y los sulfuros minerales y por tal conduce a mayor producción de especies oxidadas de hierro ^[10, 23, 25].

El aumento de la concentración de OD en la atmósfera química del molino, contribuye significativamente al desgaste corrosivo de los medios de molienda y es más marcado en presencia de sulfuros metálicos, tal como se encontró en la molienda del mineral de magnetita conteniendo pirrotita ^[37]. Mientras en la molienda de magnetita en ausencia de sulfuros, el efecto del OD sobre el desgaste corrosivo de los medios de hierro es relativamente exiguo ^[37].

2.7 Interacción galvánica durante la molienda de pirita.

Por otra parte, durante la molienda es importante tener en cuenta la naturaleza de los enlaces químicos de los sulfuros minerales; en lo que respecta a la pirita, es considerada como el sulfuro mineral más noble, con el potencial de reposo más grande de todos los

sulfuros y por tal, el más reactivo electroquímicamente hablando, el potencial de reposo es un indicativo de la reactividad del sulfuro en el medio acuoso ^[14] y es atribuido a la naturaleza de sus enlaces covalentes del disulfuro S – S de la pirita.

Generalmente los sulfuros son considerados como minerales semiconductores, por tal razón, principalmente durante la molienda, procede la interacción galvánica (transferencia de electrones) entre la especie mineral semiconductor y el medio de acero conductor con un potencial mayor respecto al sulfuro metálico ^[14]. El principio se ilustra en la fig 2.2 y se describe como sigue:

- 1) El medio de acero anódico en contacto con los sulfuros minerales causa el continuo flujo de electrones del acero al mineral.
- 2) Como resultado el medio de molienda se corroe aceleradamente y los electrones extra reducen el oxígeno disuelto en la interface mineral – liquido, además reaccionando con el agua para formar ion hidroxilo.
- 3) Los iones hidroxilo próximos a la superficie del mineral aceleran la disociación de la superficie mineral y produce una capa estable de hidróxidos metálicos.

La mayor cantidad de especies de oxidación de hierro en la fase acuosa provenientes del mineral, se debe en parte a la nobleza del sulfuro (más reactivo), donde a mayor reactividad, más noble es el mineral y más fuerte es la interacción galvánica entre el medio de molienda y el mineral, generando mayor proporción de especies oxidadas de hierro. Por tal razón, se ha investigado arduamente el empleo de medios de molienda electroquímicamente menos reactivos, tales como aceros al cromo, aceros inoxidable y materiales no ferrosos, como el magnesio o materiales cerámicos ^[8, 13, 23, 25, 26].

Los resultados encontrados muestran menor producción de especies oxidadas de hierro cuando se emplean aceros aleados durante la molienda de arsenopirita y pirita ^[8, 13, 23, 25, 26], además, el medio menos activo electroquímicamente, como el magnesio, produce un ambiente químico acuoso más oxidante durante la molienda ^[8].

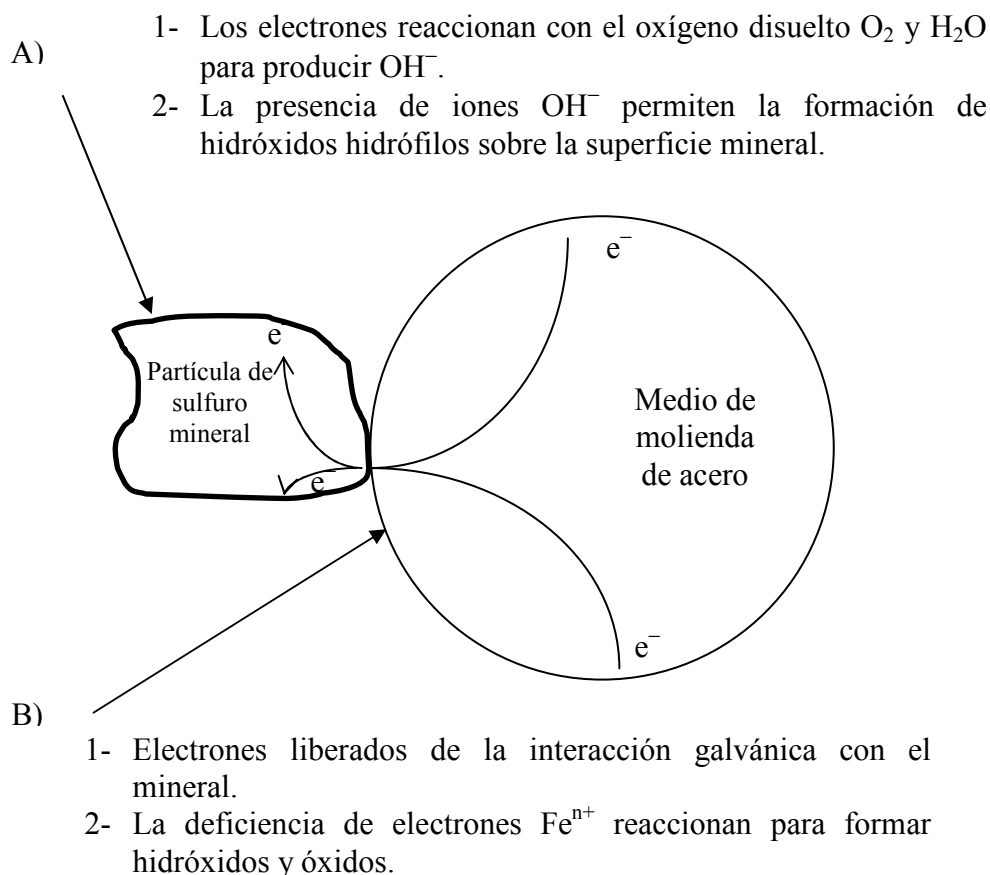


Figura 2.2 Interacción galvánica entre el mineral y el medio de molienda creando a) una superficie de sulfuro mineral hidrófila b) un medio de molienda corroído aceleradamente.

Otro factor relevante y que altera significativamente la superficie de los sulfuros minerales, es la energía involucrada durante el proceso de molienda, recientemente se ha demostrado la alteración las propiedades fisicoquímicas de la pirita durante la molienda, mediante un proceso de activación mecánica ^[3, 11, 43], causado por los mecanismos de fractura, impacto, fricción y abrasión entre las partículas minerales, el molino y los medios de molienda.

Mientras en los procesos de molienda autógena (sin medios de acero, los medios de molienda lo conforman minerales y rocas de mayor tamaño), o semi autógena, la energía aplicada procede principalmente bajo un mecanismo de abrasión ^[8]. Se ha reportado que la molienda autógena permite una mejor liberación de los granos de minerales valiosos de la

roca que los contiene (ganga).^[16, 44] En la molienda autógena, los minerales adecuados se rompen a lo largo del límite de grano asegurando una completa liberación y distribución de tamaños de partícula homogénea^[16].

En general, durante la molienda se presenta una superficie de sulfuro mineral susceptible a atraer especies hidrófilas, debido al rompimiento de los enlaces químicos superficiales, por ejemplo, de la pirita Fe – S y S – S; tales efectos repercuten directamente tanto en la química de la pulpa, como en las propiedades superficiales de las partículas minerales contenidas en la pulpa (sólidos más agua), por tal razón, es importante estudiar la naturaleza electrocinética de las partículas minerales obtenidas después de la molienda tanto con medios de acero, como durante la molienda autógena.

2.8 Estudios sobre el potencial zeta (ζ) de la pirita.

En lo que respecta al potencial zeta ζ (mv), todas las superficies minerales contenidas en un medio acuoso, presentan una carga superficial característica, debido, a diversos factores, tales como discontinuidades superficiales generadas por los impactos de fractura durante la molienda, vacancias atómicas derivadas de la propia cristalización del mineral, así como los efectos producidos por la oxidación del propio sulfuro durante la molienda.

La liberación de hierro Fe^{2+} y azufre a la solución crea vacancias superficiales, dejando una superficie mineral susceptible a atraer o formar agrupaciones de hidróxidos metálicos sobre las superficies minerales, así como co adsorber iones aniones contenidos en la pulpa mineral, tal como los iones sulfato, carbonatos y iones hidroxilo, incluyendo la formación de iones sulfato a partir de uno de los átomos de las mancuernas de azufre oxidados en la superficie de mineral^[45-47].

Por lo tanto, los impactos de fractura, la ruptura de los enlaces químicos superficiales de la pirita S – S y Fe – S, así como la adsorción y formación de especies óxido, hidróxido sulfato de hierro en la superficie, llegan a alterar las propiedades eléctricas superficiales del sulfuro metálico, tal como sucede con el potencial zeta (ζ) PTZ (mV). El ζ , es muy sensible

al estado superficial del mineral, reflejándose tanto en el cambio de valor como en la inversión del signo (cambio de polaridad) de las superficies minerales ^[47].

El potencial zeta se obtiene de la movilidad electroforética de las partículas coloidales dispersas en un medio acuoso ^[14], esta dispersión líquido – sólido se deposita dentro de una celda de electroforesis, compuesta de un ánodo de molibdeno y un cátodo de platino, materiales tales para evitar la interacción de los electrodos con la dispersión de los sólidos, la aplicación de un campo eléctrico dentro de la celda de electroforesis, causa la movilidad de la partículas hacia el cátodo o ánodo dependiendo de las propiedades superficiales del mineral, midiendo la velocidad de desplazamiento y mediante la ecuación de Helmholtz Smoluchowski se obtiene el valor del potencial zeta ζ ^[47].

Se ha estudiado exhaustivamente el potencial zeta de la pirita durante la molienda ^[3, 13, 46], así como en medios acuosos y en soluciones con purga de oxígeno y nitrógeno tal como muestra la figura 2.3 ^[13]. Algunos autores han encontrado el valor del punto isoeléctrico PIE de la pirita (pH donde el ζ es cero, es decir, las cargas positivas y negativas se encuentran balanceadas) en alrededor de pH 4.5 ^[13], mientras que en soluciones con purga de oxígeno el pH del PIE está entre 1 y 2 ^[13, 48-50].

En otros estudios, se ha observado que el punto isoeléctrico de la pirita cambia a pH 7.0, esto se atribuye a la conversión del Fe^{2+} producto de la oxidación superficial de pirita, a oxihidróxido de hierro Fe^{3+} , el cual, cubre la superficie del mineral, incluso a tal grado que las propiedades superficiales de la pirita son similares a las de los óxidos metálicos hidratados ^[3, 49, 51].

El potencial zeta de la pirita con un PIE en alrededor de 7.0 indica que la película de oxígeno químicamente absorbido a la estructura superficial del mineral, se encuentra cargada positivamente en soluciones ácidas ^[3].

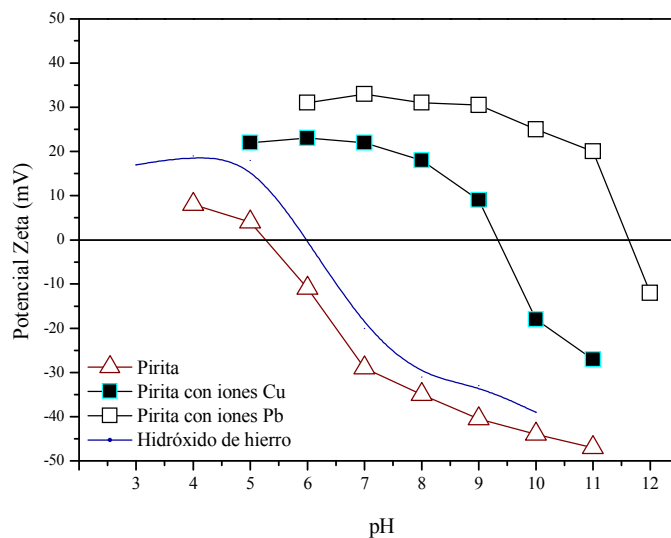


Figura 2.3 Potencial zeta de la pirita, hidróxido de hierro y pirita en presencia de 10^{-2} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} o 1.5×10^{-3} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cu^{2+} , con purga de oxígeno [13].

En otros trabajos, se ha reportado que el valor del ζ de minerales como la calcopirita y galena en soluciones con purga de nitrógeno es repulsivo al valor del ζ de los hidróxidos de hierro, los cuales tienen un punto isoeléctrico a pH 6 [11, 13, 14], indicando la nula contaminación de las superficies minerales por los hidróxidos férricos, debido a la no atracción por fuerzas de Van Der Waals entre los precipitados y las superficies minerales [11, 14], mientras que en dispersiones con purga de oxígeno este efecto es totalmente contrario y los precipitados y las superficies minerales son electrostáticamente atractivos [11, 14].

La presencia de superficies ricas en azufre y deficiente en metal obtenidas durante la molienda son responsables de su separación por flotación sin colector [49]. Por lo tanto, la separación selectiva de los minerales deseados depende de la selección de las condiciones químicas de molienda, para el control de la proporción de especies de oxidación generadas durante la reducción de tamaño.

Resultando un estado idóneo de la superficial del mineral para su eliminación del concentrado de minerales de valor o bien, tener una superficie electrostáticamente adecuada

para su separación, tal es el caso, cuando se desea separar selectivamente, pirita aurífera del resto de los minerales que la acompañan ^[49].

El control y conocimiento de las especies presentes en las superficies minerales durante la molienda, permite una separación adecuada de las especies de valor de las no deseadas mediante el proceso de flotación selectiva. En previos estudios se ha llevado a cabo la caracterización de las superficies de minerales, de mezclas de galena – pirita, e independientemente de pirrotita después de la molienda, identificando cuatro posibles componentes: óxido, hidróxido, sulfato y agua físicamente adsorbida, determinados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) ^[8, 36, 52].

En otro trabajo, los autores experimentan prolongados tiempos de molienda y citan la formación de especies sulfato sobre la superficie del mineral de pirita, las cuales causan una elevada disolución inicial de pirita después de la molienda ^[3].

2.9 Análisis de la pirita por espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

Por otro parte, previos estudios acerca de la oxidación/descomposición y especiación de pirita en medios acuosos alcalinos y conteniendo iones carbonatos, la superficie del mineral ha sido detalladamente estudiada mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (IR) ^[12, 17, 21]. No obstante de la importante información que proporciona el análisis IR de las especies superficies en el mineral de pirita adquiridas durante la molienda en húmedo, está ha sido poco estudiada, ponderando el uso de la técnica de XPS sobre la espectroscopía de infrarrojo para analizar la superficie mineral.

De pruebas de oxidación de pirita en medio acuoso conteniendo ion carbonato y mediante la técnica de IR, se han identificado múltiples bandas de absorción características de los iones sulfato formados sobre la superficie de la pirita, coordinados estructuralmente en forma monodentada con el hierro (Fe^{3+}) con cuatro bandas de absorción tal como lo muestra la figura 2.4 ^[21], así como la presencia de las bandas características del agua

adsorbida al mineral en alrededor de $1630 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ y compuestos tipo carbonatos enlazados a la superficie mineral con bandas de absorción en alrededor de 1400 cm^{-1} .

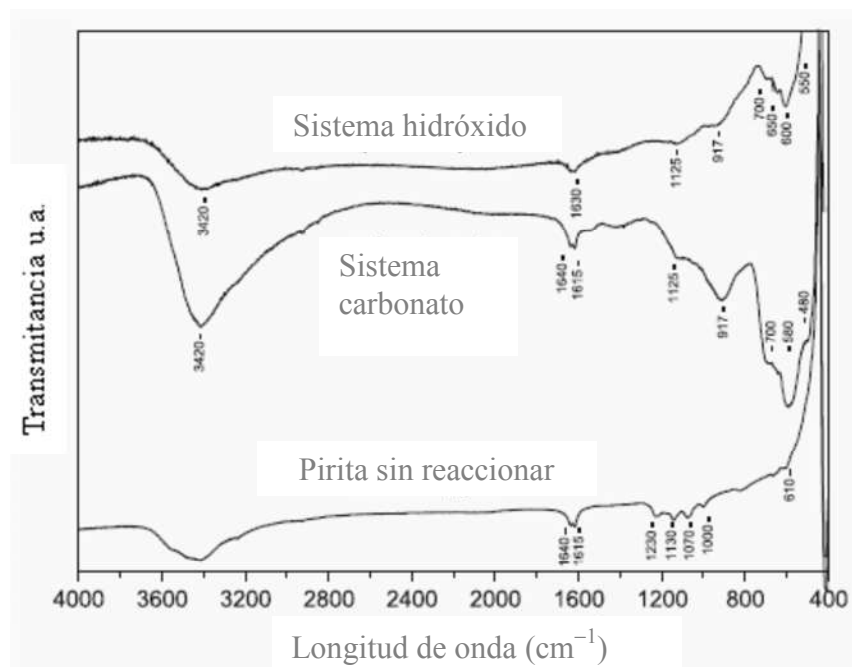


Figura 2.4 Espectros de infrarrojo. Pirita oxidada durante 60 minutos $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 10$ con concentraciones de $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH y $0.11 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) ^[21].

La presencia de múltiples bandas de enlace en la región espectral correspondiente a los carbonatos en el espectro de IR, indica la formación de más de un solo tipo de complejo carbonato sobre la superficie mineral ^[21]. A pesar de la relevante información presentada por los autores, no se detallan las fases tipo óxidos, hidróxidos, sulfatos de hierro, sobre la superficie de la pirita.

En este trabajo, además se llevó a cabo la identificación de los óxidos, sulfatos y carbonatos de hierro formados durante la oxidación de pirita por el oxígeno molecular en soluciones alcalinas mediante el uso de la espectroscopía de infrarrojo, identificando compuestos tipo carbonato junto con los productos de oxidación de hierro en la pirita.

La presencia de la escisión de la banda principal del sulfato en múltiples bandas de absorción en la región espectral de 1000 a 1200 cm^{-1} , en el espectro de IR de la fig 2.4 de la pirita sin oxidar, corresponde a la división asimétrica triplemente degenerada de la vibración ν_3 del enlace S – O de especies sulfato, el número de divisiones sugiere que el sulfato se encuentra coordinado de manera monodentada con tres divisiones de la banda principal del sulfato, o bien puede estar coordinado en forma bidentada con cuatro divisiones (4 bandas de absorción) tal como muestra la figura 2.5 ^[12, 21, 53] correspondiente sulfatos absorbidos a una capa de hematita sintética.

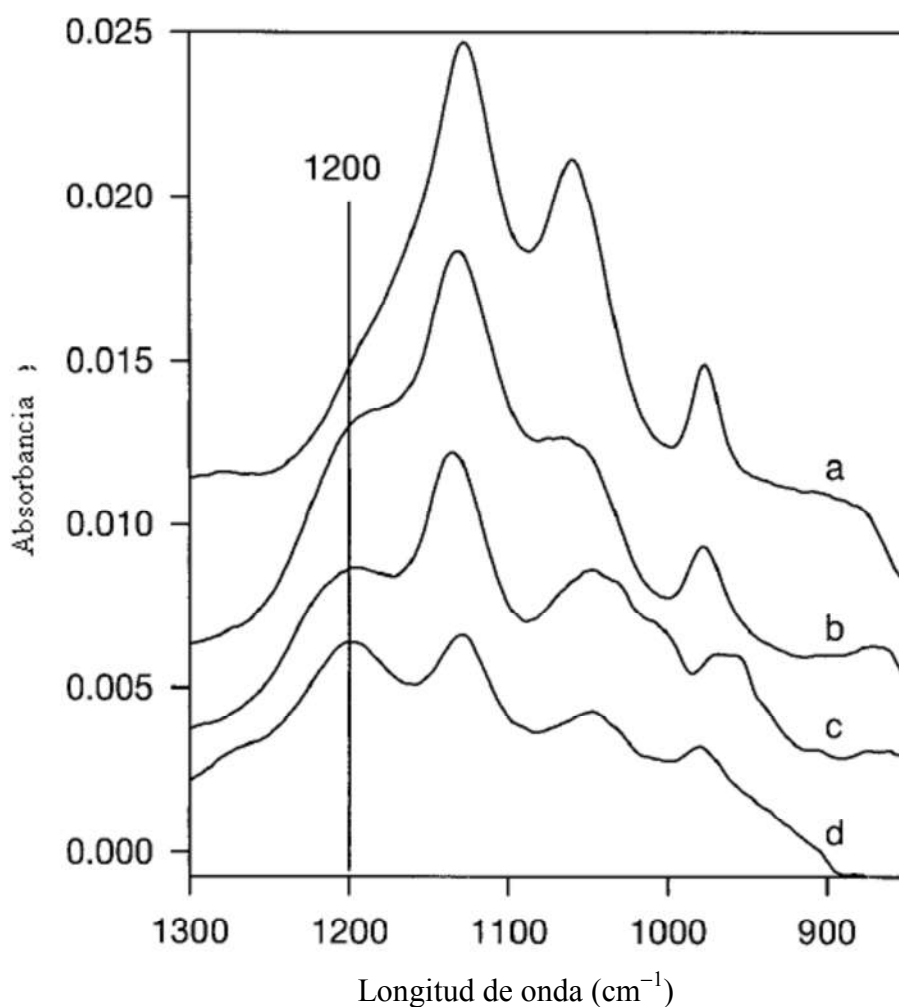


Figura 2.5 a) Capa de hematita con $20\text{ }\mu\text{M}$ de sulfato a pH 3.6. (b) Misma capa después de remover el líquido y secado a temperatura ambiente. (c) Después de secar con N_2 . (d) después de re-adicionar H_2O y 0.1 M HCl .

En la región espectral por debajo de 1000 cm^{-1} , los autores identificaron las bandas de absorción bien definidas de los oxihidróxidos de hierro, el pico en 917 cm^{-1} se asigna a la presencia de ferrihidrita ^[17, 28, 54] fig 2.4, además las bandas en el espectro en 480, 580, 700 cm^{-1} igualmente se atribuyen a la ferrihidrita fig 2.4, corroborando estos resultados con los análisis realizados por DRX, la ferrihidrita junto con la hematita, fueron las únicas fases detectadas ^[17].

No obstante, estas bandas bien podrían indicar la presencia de oxi hidróxidos de hierro metaestables débilmente cristalinas, tal como la akaganeita, lepidocrocita, feroxihita o Schwertmanita, fases difícilmente de detectar por DRX debido a su naturaleza débilmente cristalina, así como su relativa abundancia en la superficie del mineral y la no detección vía la técnica de caracterización por DRX.

La literatura referente a estudios de oxidación de pirita durante la molienda, por espectroscopía de infrarrojo es escasa, y la que existe se enfoca en el rango espectral de 900 a 1500 cm^{-1} ^[12, 55, 56], zona que representa solamente a las especies sulfato y carbonato, y no se toma en cuenta la zona de las bandas de absorción entre 400 y 900 cm^{-1} relativas a los compuestos de hierro.

En el estudio del efecto de los iones carbonato en la disolución de pirita, el autor menciona la presencia de goetita $\alpha\text{-FeOOH}$ producto de la descomposición de siderita formada inicialmente sobre la superficie de pirita, identificada con las bandas de absorción en 623 cm^{-1} , 780 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 880 cm^{-1} y 893 cm^{-1} tal como se muestra en fig 2.6 ^[12].

Los productos de oxidación de hierro liberados de la superficie a la solución u oxidados en la superficie de la pirita, tal como la goetita, puede llegar a incorporar en su estructura iones hidroxilo, representados por las bandas de absorción en 1350 cm^{-1} y 1395 cm^{-1} y iones carbonato con bandas de absorción en alrededor de 1435 cm^{-1} . Otro compuesto de hierro que ha sido detectado en la superficie del mineral de pirita es la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, representada con una banda de absorción en 485 cm^{-1} ^[12].

Por otra parte, en experimentos llevados a cabo por prolongados tiempos de reacción, ocurre una severa oxidación de las partículas minerales, generándose un ambiente químico tipo Fe – O – OH – , oxi hidroxí sulfato férrico incluyendo sulfato y carbonato, y el espectro resultante de la superficie de piritita presenta bandas de absorción en 687 cm^{-1} , 702 cm^{-1} y 800 cm^{-1} y la estructura química resultante en este ambiente se conoce como Schwertmanita de fórmula ideal $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$, representada en la fig 2.6 [53]. similar a la fase akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$

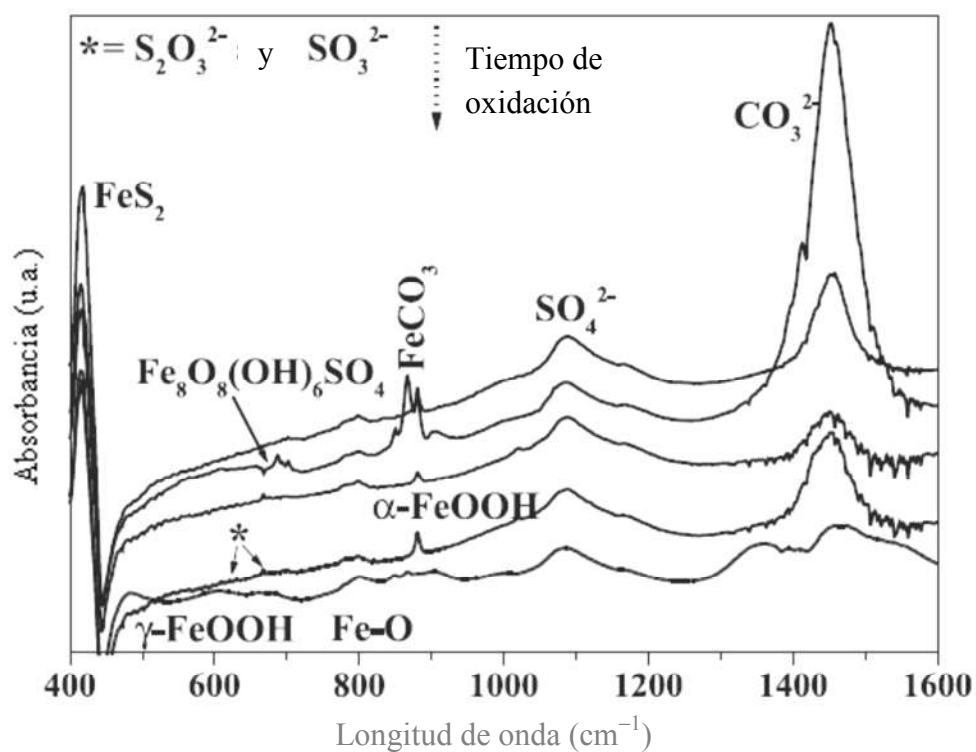


Figura 2.6 Espectros de FTIR de la piritita oxidada en $\text{NaHCO}_3\ 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. El tiempo de oxidación incrementa de arriba hacia abajo (6h, 1d, 3d, 8d y 30d) [12].

La Schwertmanita es un mineral recientemente descubierto [12, 28, 29, 53] en aguas residuales de drenaje ácido de mina, donde se tienen concentraciones significativamente grandes de hierro férrico y sulfato. Otro compuesto de hierro presente en la superficie mineral es la feroxihita $\delta\text{-FeOOH}$ con una banda de absorción característica en 916 cm^{-1} [12, 57]. Desde

un punto de vista químico, estos dos compuestos (la Schwertmanita y la feroxihiita) se consideran como GR con una coexistencia de Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , CO_3^{2-} y OH^- [12, 58].

2.10. Mecanismos de reacción de la oxidación de pirita.

Durante la molienda en húmedo, las partículas minerales semiconductoras entran repetidamente en contacto directo unas con otras y con los medios de hierro de molienda conductores dentro del molino, todas estas superficies con potenciales de reposo disímiles, establecen un contacto galvánico [10, 23, 25, 59]. Este efecto, se ha modelado con celdas galvánicas mediante reacciones redox, en donde el mineral, o la superficie sólida con un potencial de reposo más grande actúa como cátodo, el cual es galvánicamente protegido, mientras la superficie con menor potencial de reposo actúa como ánodo y favorece su disolución mediante interacciones eléctricas. [10, 23, 25, 59].

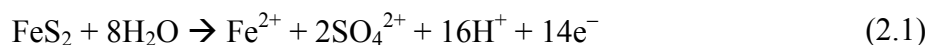
Debido a estas interacciones entre las superficies minerales en contacto y los medios de molienda, se liberan iones hierro y azufre del mineral, así como también hierro de los medios de acero a la solución [11], por efecto de la atracción superficial de iones OH^- del medio acuoso.

La interacción galvánica no sólo promueve la velocidad de corrosión del acero del medio de molienda, sino además influye nocivamente en la separación por flotación de los sulfuros tales como la pirita, [25, 60], pirrotita [8, 61], esfalerita [37] y calcopirita [62]. Las interacciones eléctricas ocurridas entre los sulfuros y el hierro del acero del medio de molienda, involucra el flujo de electrones de los granos con un alto potencial a los granos con menor potencial [10, 23, 25, 59].

De la literatura se tiene que el grado de interacción galvánica, es controlado por la diferencia en reactividad del par galvánico de los materiales en contacto, a más grande diferencia en reactividad, más fuerte es la interacción galvánica, donde el potencial de reposo es un indicativo de la actividad electroquímica [10, 23, 25, 59].

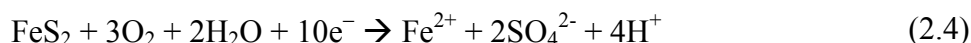
Durante la molienda, la disolución u oxidación del mineral de pirita procede principalmente vía el contacto galvánico, mediante el mecanismo electroquímico, en el cual se llevan a cabo reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del mineral, tal como lo muestra la reacción (2.1), los electrones producidos en la reacción anódica se consumen por conducto de la reacción catódica (2.2) y (2.3). La reacción anódica produce ion ferroso y ion sulfato [21, 63-65]. De la reacción (2.1), un mol de pirita produce dos moles de ácido sulfúrico o bien ion sulfato [12].

Reacción anódica.

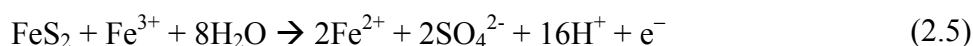


Se ha demostrado en previas investigaciones, mediante el uso de marcadores isótopos, que el oxígeno del ion sulfato proviene de las moléculas de agua, más que del oxígeno molecular [21, 49, 63, 66-69] y este fenómeno es una consecuencia directa del mecanismo electroquímico. Las reacciones globales de pirita con oxígeno O_2 y hierro Fe^{3+} son expresadas por las reacciones (2.4) y (2.5), respectivamente [12].

En las reacciones catódicas, el O_2 y Fe^{3+} sirven como receptores de electrones, tal como lo muestran las reacciones (2.2) y (2.3).



Y en soluciones muy ácidas se da la reacción (2.5)

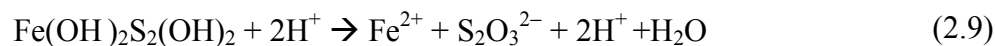
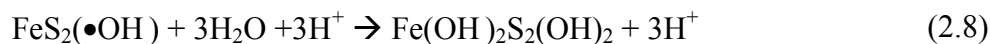


Algunos autores han recalcado la importancia de las vacancias atómicas del mineral en la disolución anódica de la pirita, mostrando preferentemente la ruta de oxidación del azufre en medios acuosos. ^[21, 65, 70]. La etapa inicial de la reacción anódica, involucra la adsorción reversible de moléculas de H₂O/OH⁻ a la pirita, mediante la interacción con un átomo vacante de hierro del orbital, no enlazado, generando un radical •OH reacción (2.6) ^[21, 49, 65, 70, 71]. El ion OH⁻ enlazado a la superficie migra a los sitios S₂²⁻ liberando S₂²⁻ como producto inicial, subsiguientemente el S₂²⁻ es convertido a SO₄²⁻ o S₂O₃²⁻ dependiendo de las condiciones químicas del medio acuoso.



Cabe señalar que el enlace Fe – S de la pirita no se debilita por la creación de vacancias, debido a que ocurre en orbitales no enlazados ^[21, 72, 73]. La superficie de pirita es de naturaleza heterogénea, y los diferentes sitios superficiales centrados en los dímeros de azufre y el hierro generan una coordinación octaédrica, donde se tiene un átomo de Fe por seis átomos de azufre y una coordinación tetraédrica de los átomos de azufre, en donde, por cada tres átomos de Fe se tiene uno de azufre ^[21, 72].

La etapa de transferencia del radical •OH a los sitios azufre en la superficie de la pirita se muestra con la reacción (2.7). Y La completa hidroxilación de la superficie, seguida por la oxidación de los sitios azufre, procede de acuerdo a las reacciones (2.8) y (2.9) ^[21, 70]. Otros estudios corroboran los mecanismos citados ^[21, 74].



De acuerdo a lo anterior, durante la oxidación de pirita se forma tiosulfato como una especie intermedia a pH ácido, los iones tiosulfato se descomponen a azufre elemental y iones bisulfito (HSO⁻) los cuales son finalmente oxidados a sulfato ^[21, 70]. A pH básico y en

presencia de oxidantes tales como Fe^{3+} y O_2 el tiosulfato se oxida a sulfato por un mecanismo electroquímico o por reacción química homogénea.

Mediante el empleo de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada in situ ^[69] se concluyó que, aunque la etapa inicial difiere si el O_2 o el Fe^{3+} reacciona con la pirita, la oxidación gradual del grupo disulfuro sigue la misma vía independientemente del oxidante. En la reacción catódica, el oxidante (oxígeno disuelto y ion férrico) recibe electrones de la banda de conducción de la pirita.

En algunos trabajos ^[75] se propuso que el Fe^{3+} es el mayor oxidante de la pirita en la región de pH ácido y la oxidación de Fe^{2+} por el oxígeno disuelto es la etapa determinante de la velocidad de oxidación de pirita, debido a que la velocidad de oxidación del Fe^{2+} soluble por el O_2 es más lenta que la oxidación de pirita por el Fe^{3+} acuoso.

Mientras que en otras investigaciones, ^[66] se mostró que la reacción de pirita con Fe^{3+} es más rápida que con el oxígeno disuelto a un pH circumneutral, las conclusiones se soportaron por las consideraciones teóricas de la teoría orbital molecular. Por lo tanto los mecanismos de reacción involucran la oxidación del Fe^{2+} en la superficie de pirita a Fe^{3+} por oxígeno disuelto. La especie férrica adsorbida es reducida por la pirita ^[66]. El par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ trabaja como conducto en la transferencia de electrones entre la pirita y el oxígeno disuelto, mientras la oxidación de Fe^{2+} es la etapa limitante de la velocidad tanto a valores de pH ácidos como a pH circumneutral ^[75].

De estudios realizados a pH ácido y neutro, la oxidación anódica de la pirita en soluciones alcalinas involucra una adsorción inicial de agua o iones hidróxido sobre los sitios hierro, siendo el ion hidroxilo la especie más favorable a pH elevado. La presencia de vacancias en los sitios hierro favorece la adsorción de especies OH^- seguido por la transferencia del radical $\bullet\text{OH}$ a los sitios azufre.

Además, la hidroxilación toma lugar en los sitios de azufre hasta que se forma el tiosulfato y eventualmente es liberado a la solución. El rompimiento de los enlaces $\text{Fe} - \text{S}_2$ permite la

liberación de hidroxilo complejos de Fe^{2+} tal como $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^\circ$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, que son las especies solubles de hierro en condiciones alcalinas.

En otros trabajos se ha estudiado la reactividad del estado químico superficial de partículas de pirita fracturadas al aire ^[4], se establece que durante la fractura los enlaces S – S se rompen, produciendo especies azufre monoméricas (S^-) en la superficie ^[4, 35], especies inestables y son reducidas a S^{2-} por oxidación superficial del Fe^{2+} a Fe^{3+} .

La fig 2.7 muestra el modelo de la superficie de pirita fracturada presentada en la literatura ^[35], donde el componente “a” representa los sitios S^{2-} causados por la fractura de los enlaces S – S, el componente “b” se deriva de los átomos de azufre de la superficie que han perdido un socio de coordinación de hierro durante la fractura de los enlaces Fe – S, “c” representa el azufre de los di sulfuros superficiales que están totalmente coordinados. Tanto “c” y “c*” representan los átomos de la matriz de la partícula de pirita. Esta figura fue construida en función de los resultados encontrados por espectroscopía de Fluorescencia de rayos X de superficies de pirita fracturadas en 1 atm de presión de oxígeno ^[4].

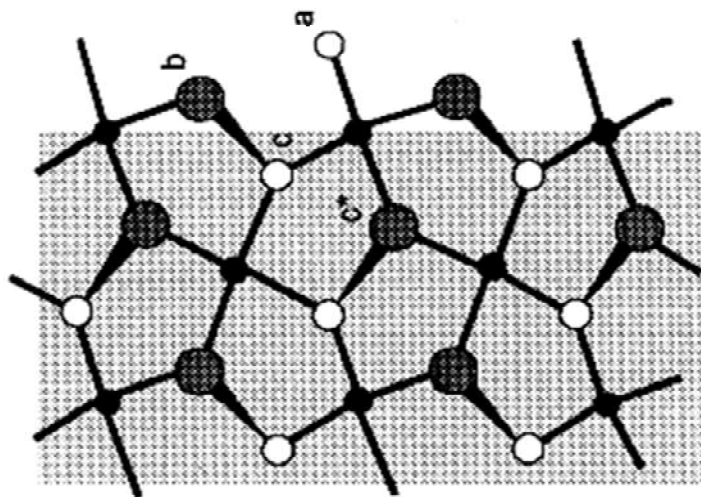


Figura 2.7 Modelo de la superficie de pirita fracturada^[35].

Algunos autores han propuesto un mecanismo convincente de la propagación de los oxihidróxidos de hierro Fe^{3+} sobre la superficie de la pirita ^[4, 76], argumentando que los sitios

Fe^{2+} adjuntos a los oxihidróxidos sólidos de Fe^{3+} en forma de agrupaciones, sobre la superficie de pirita, son preferentemente oxidados respecto a otros sitios Fe^{2+} más distantes, debido, a que la transferencia de electrones de Fe^{2+} a Fe^{3+} es mucho más rápida que de Fe^{2+} a O_2 . Sin embargo, la existencia en la superficie del estado hierro Fe^{3+} es un prerequisite en el modelo de este autor y no explica la formación inicial de oxihidróxidos de Fe^{3+} en la superficie de pirita.

Los oxihidróxidos de hierro Fe^{3+} , presentes en la superficie de la pirita, ocurren después del siguiente mecanismo. Después de la fractura de los enlaces superficiales S – S de la pirita, incrementa en la superficie del mineral el Fe^{3+} por efecto de la reducción de la especie superficial resultante S^{2-} . La fig 2.8 muestra una sección de la superficie de pirita a lo largo del plano cristalino (110). La distancia más corta entre átomos de hierro es 0.38 nm, separados solamente por un átomo de azufre ya sea arriba o abajo del plano de hierro.

De la fig 2.8 “ $\text{Fe}_{(II)}$ ” representa los sitios hierro Fe^{2+} y “S” los átomos de azufre de la superficie dímeros S_2^{2-} . Los iones sulfato formados por la oxidación de los sitios superficiales S^{2-} enlazados a los sitios Fe^{3+} , son desplazados por el O_2 , H_2O y OH^- a través de un proceso de adsorción competitiva.

Los electrones se transfieren de los sitios Fe^{2+} vía puente de azufre a los sitios Fe^{3+} y finalmente adsorbe O_2 para producir O_2^{2-} y finalmente O^{2-} . En la fig 2.8 la transferencia de electrones se representa por flechas.

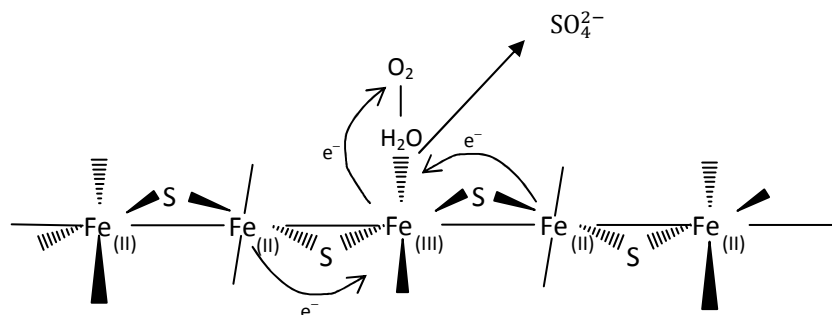


Figura 2.8 Representación atómica del mecanismo de reacción de oxidación de pirita [4].

Previamente se ha citado que los sitios S^{2-} producidos por la ruptura del enlace S – S y la siguiente transferencia de electrones de Fe^{2+} a S^- reaccionan rápidamente para formar sulfato, una vez formado algo de sulfato puede desplazarse de su sitio original (enlazado a Fe^{3+}) como resultado de una adsorción competitiva de H_2O , O_2 y el OH^- en los sitios Fe^{3+} .

En la fig 2.8 se muestra la adsorción de O_2 como un complejo superficial resultado de atracciones electrostáticas (outer sphere), aunque también se pueden considerar los complejos formando enlaces covalentes (inner sphere), pero no hay algún efecto respecto al modelo planteado. El inicio de la formación de una sobre capa de Fe_2O_3 puede comenzar con la transferencia de un electrón del Fe^{2+} al centro de Fe^{3+} , donde el O_2 se adsorbe a través de los átomos de azufre puenteando los centros de Fe^{3+} y Fe^{2+} fig 2.8.

Finalmente se produce el O_2^- por la transferencia de un electrón al O_2 . El resultado es la producción de un segundo ion Fe^{3+} adjunto al sitio Fe^{3+} inicial, dándose la propagación de óxidos de Fe^{3+} en la superficie de la pirita, este proceso permite la formación inicial de islas de óxidos de hierro en la pirita ^[4].

Por lo tanto, de los trabajos científicos citados anteriormente se demuestran que la presencia de especies hierro, sólidas y acuosas durante la molienda es inevitable debido a la oxidación (liberación de átomos de hierro y azufre) tanto del mineral como de los medios de molienda; sin embargo, aún restan lagunas respecto al conocimiento de la especies precipitadas sobre la superficie de pirita, así como, sobre el comportamiento electrocinético y la naturaleza química estructural de las fases sólidas de hierro meta estables y no estequiométricas, formadas sobre la superficie de pirita y en soluciones conteniendo Fe^{3+} y azufre en forma de sulfato y su efecto sobre superficies de partículas de mineral de pirita contenidas en un medio acuoso ácido, neutro y alcalino.

Además, no se encuentran bien definidas las fases sólidas de hierro formadas o adsorbidas sobre la superficie del mineral de pirita durante la molienda con medios de acero y en ausencia del contacto de hierro tanto del molino como de los medios de molienda, y el efecto de estas fases sobre la modificación superficial de pirita.

Por tal razón, en el presente trabajo de investigación se estudia la naturaleza superficial química y electrocinética de las especies hierro precipitadas, en un amplio rango de pH a partir de soluciones sintéticas conteniendo diversas concentraciones de hierro férrico y por separado hierro ferroso, así como azufre en forma de ion sulfato, además se analiza el efecto de la modificación superficial de partículas de mineral de pirita y el comportamiento electrocinético causado por la formación y adsorción de especies hierro durante la molienda.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTACIÓN.

Los experimentos llevados a cabo en este trabajo de investigación, se dividen en tres etapas. La primera, incluye el estudio de la precipitación y la naturaleza química y estructural de los sólidos coloidales de hierro, precipitados de soluciones acidificadas conteniendo ion férrico y ion ferroso individualmente. En una segunda parte se aborda el estudio de la oxidación de pirita y su modificación superficial en una amplia variedad de medios químicos acuosos, específicamente la influencia de soluciones ácidas, neutras y alcalinas, así como en ausencia y presencia de precipitados de Fe^{3+} , ion sulfato y en pruebas conteniendo medios de acero de molienda.

La tercera etapa engloba el análisis de la oxidación y modificación superficial de las partículas de pirita durante la molienda, probando los siguientes casos de molienda: con medios de: acero, cerámica y autógena (en el cual el medio de molienda es mineral de mayor tamaño).

3.1 Materiales y procedimiento experimental.

Los experimentos realizados en cada etapa experimental se llevaron a cabo utilizando reactivos químicos grado analítico, así como agua desionizada, en lo que respecta a las pruebas realizadas en la primera y segunda etapa, las soluciones se mezclaron vigorosamente empleando una placa de agitación magnética

3.2. Primera etapa experimental. Precipitación de hierro.

Para el análisis de la naturaleza superficial y estructural de los precipitados de hierro, se llevó a cabo la precipitación de hierro en un amplio rango de valores de pH y concentraciones de hierro y azufre, utilizando por separado reactivos grado analítico, sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) y sulfato ferroso $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) al 72 y 90% de

pureza, respectivamente, en concentraciones de: 0.09, 0.18, 0.36, 0.72, 1.43 y 2.86 mM (mili mol·L⁻¹) de hierro total. La fig 3.1 muestra el diagrama de flujo de la primera etapa experimental.

Para cada concentración de hierro férrico Fe³⁺ y ferroso Fe²⁺ planteada se preparó un volumen total de 12 litros, esto con la finalidad de partir de una solución de la sal de hierro con propiedades fisicoquímicas similares.

Para cada valor de pH estudiado, se utilizó 1 litro de solución, variando el pH unitariamente. Exclusivamente, para la solución de la sal de sulfato férrico Fe³⁺, ésta además contenía 4.79 mM (mili mol·L⁻¹) de H₂SO₄, para dar un pH inicial igual a 2.0, el pH se tituló con NaOH 1 m a partir de este valor. Mientras, para las soluciones conteniendo sulfato ferroso (Fe²⁺) el pH de inicio de la disolución fue de entre 3.7 y 5.2 para la mayor y menor concentración inicial de hierro Fe²⁺, respectivamente.

Durante la titulación del pH, la disolución se mezcló vigorosamente mediante agitación magnética (500 RPM), midiendo antes y después de la precipitación del ion metálico las propiedades fisicoquímicas de la solución, tales como: pH medido con un potenciómetro Horiba modelo D-52, la conductividad eléctrica (κ) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con un conductímetro Hach modelo HQ14d, el potencial de óxido – reducción (ORP) y la concentración de oxígeno disuelto (OD), se midieron con equipos Thermo Scientific Orion 3Star.

Después de la precipitación de hierro y para cada valor de pH titulado, se colectó una alícuota de la dispersión sólido – líquido, se filtró y el filtrado se usó para el análisis químico cuantitativo del hierro total en solución vía ICP, así como de otros iones incluyendo al S⁻, Na⁺, K⁺, Ca⁺, Mg⁺, con la finalidad de obtener el valor de la fuerza iónica (I) de la solución, el coeficiente de actividad iónica (γ_i) y la actividad del ion hierro a_i [Fe] en las condiciones particulares de cada concentración y pH de precipitación estudiado.

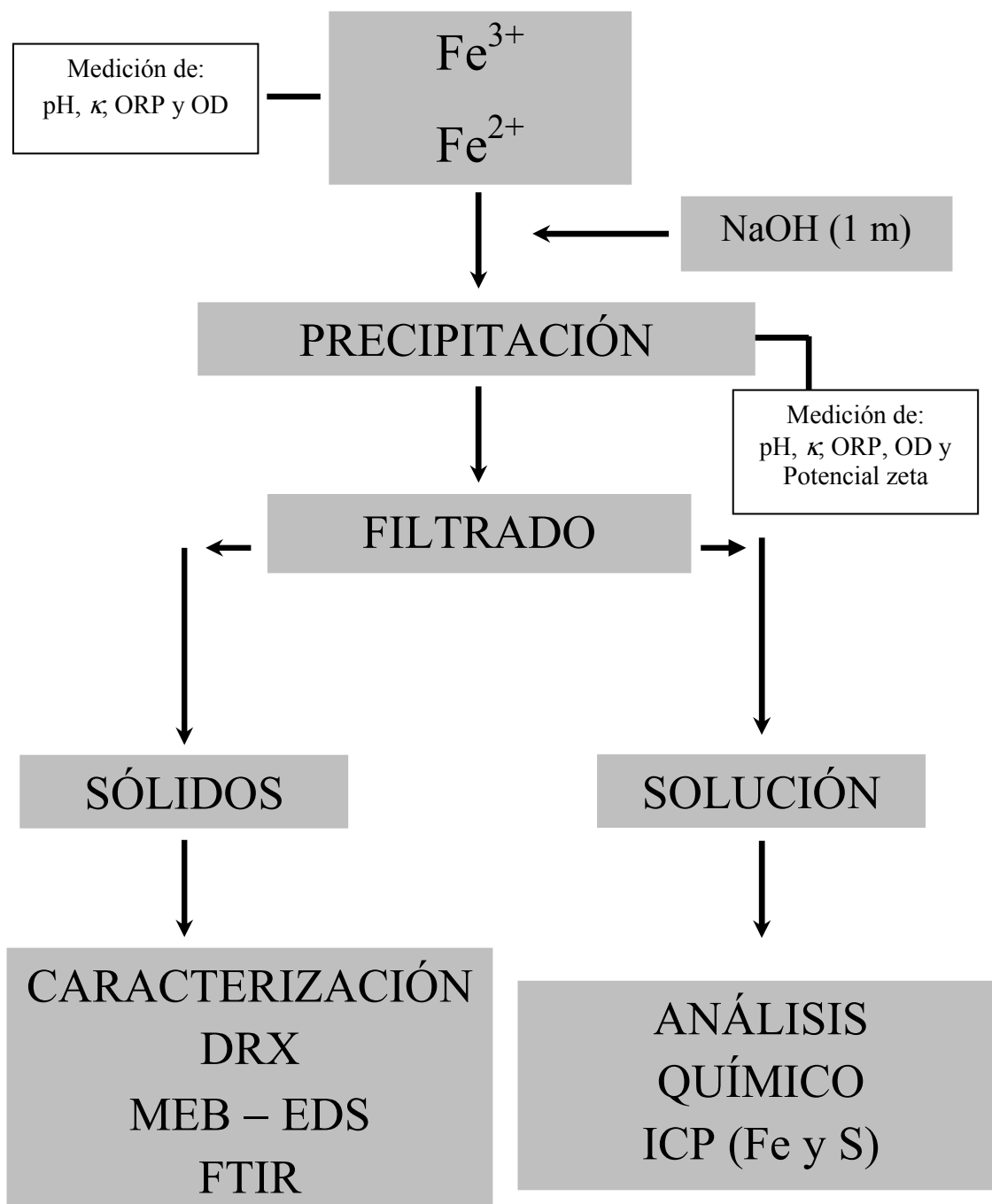


Figura 3.1 Diagrama de flujo de la primera etapa experimental. Precipitación de hierro férrico Fe^{3+} y ferroso Fe^{2+} .

Además se estimó la concentración del ion ferroso en solución, mediante volumetría llevando a cabo la titulación del hierro con permanganato de potasio (KMnO_4) 0.1 N estandarizado donde: 1 ml de KMnO_4 equivale a 0.05584 gramos de Fe^{2+} , siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [77].

De los datos de los análisis químicos convertidos a molalidad, se estimó el valor de la fuerza iónica de la solución, con la ecuación (3.1), ésta indica la sumatoria del producto de la molalidad del ion en solución y de la valencia del ion al cuadrado (z_i^2). I representa una medida del ambiente eléctrico de una solución [34].

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (3.1)$$

Donde m_i es la molalidad de la especie en solución y z_i es la carga del ion específico. El coeficiente de actividad se estima con la ecuación de la teoría de Debye – Hückel ecuación. (3.2) [34].

$$-\text{Log } \gamma_i = \frac{(A * z_i^2 * \sqrt{I})}{(1 + (\hat{a}_i * B * \sqrt{I}))} \quad (3.2)$$

En donde γ_i es el coeficiente de actividad, z_i es la valencia de la especie “i” en particular para cada ion, I es la fuerza iónica, A y B son constantes particulares del solvente (agua), a presión y temperatura especificadas, la cantidad \hat{a}_i tiene un valor que depende del “diámetro efectivo” del ión en solución; los valores de \hat{a}_i para algunos iones se pueden encontrar en la literatura [34].

De esta manera, con la ley de Henry, ecuación. (3.3) y empleando los valores calculados de los coeficientes individuales de actividad de la especie y su concentración (m_i) se estima la actividad del ion en la solución.

$$a_i = \gamma_i * m_i \quad (3.3)$$

Los valores estimados de la actividad del ion hierro, se emplean en la construcción del diagrama de estabilidad termodinámica Eh – pH del sistema Fe – S– H₂O, mediante la metodología descrita en la literatura ^[34].

Por otro lado, de cada pH de precipitación y concentración de hierro estudiada se obtuvo una muestra representativa de la dispersión (precipitado – solución), de los sólidos coloidales de hierro en el medio acuoso, esto para la medición del valor del potencial zeta (ζ), determinado en un equipo, Bruker modelo Malvern 300 HsA. Los valores graficados del ζ son el resultado del promedio de tres mediciones.

Así también todos los sólidos precipitados se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

3.3. Segunda etapa. Oxidación de pirita en medios acuosos.

El mineral de pirita, obtenido de una mina de Zacatecas, México, aproximadamente 6 kilogramos, se cuarteó y clasificó hasta obtener una porción representativa de aproximadamente 200 gramos, ésta, se molió en un mortero de ágata con pistilo, hasta un tamaño menor a 75 micras (μm). Previo a la caracterización, la pirita se lavó con una solución de ácido clorhídrico 3 M, así como con abundante agua desionizada caliente, decantando la solución, al final la muestra se filtró y guardó en un desecador para evitar la oxidación superficial de la pirita antes de los análisis y estudios correspondientes.

Para la caracterización del mineral de pirita, se utilizaron partículas de pirita menores a 75 μm , empleando técnicas instrumentales de análisis químico cuantitativo, en un espectrómetro de plasma por inducción acoplada (ICP), así como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y potencial zeta (PTZ).

En general, para todas las pruebas de oxidación de pirita en medios acuosos se utilizó agua desionizada, así como reactivos grado analítico J. T. Baker, la modificación del pH se realizó con soluciones reguladoras, tanto, H_2SO_4 como NaOH , 1 m para los valores de pH ácidos y alcalinos, respectivamente. Los experimentos se describen a continuación.

- Proceso I y II. Soluciones conteniendo partículas de pirita menores a $75\mu\text{m}$ y precipitados de hierro férrico, de una concentración inicial de Fe^{3+} de 0.09 y 2.86 mM $\text{mili mol}\cdot\text{L}^{-1}$, es decir, 5 y 160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} , respectivamente, y una concentración de ion sulfato de 4.9 y 10.56 mM $\text{mili mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para la menor y mayor concentración de hierro inicial, titulando el pH con NaOH , 1 m para precipitar al Fe^{3+} antes de la adición de las partículas de pirita. Los valores de pH evaluados fueron; 5, 7, 9, 11, 12 y 13, empleando tiempos de oxidación de 5, 15, 30 y 45, minutos.
- Proceso III. Pirita en medio NaOH , sin precipitados de hierro y sin ion sulfato, exclusivamente agua desionizada y solución alcalina empleada para titular el pH, los valores de pH y tiempos analizados fueron similares a los procesos I y II.
- Proceso IV. Pirita en medios acuosos conteniendo ácido sulfúrico o bien ion sulfato, en una concentración inicial de SO_4^{2-} de 4.79 mM $\text{mili mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sin precipitados de hierro y titulando el pH a partir de un valor inicial igual a 2.0, con NaOH , 1 m, posterior al ajuste del pH se agregó 1.5 gramos de pirita. Los valores de pH y tiempos de oxidación experimentados, fueron análogos a los procesos I, II y III.
- Y proceso V. Solución conteniendo: modificador de pH, NaOH – partículas de pirita menores a $75\mu\text{m}$ – y medios de acero de molienda del molino de laboratorio esferas de acero con un área superficial total de 126.68 cm^2 (48.26 cm^3), los valores de pH y tiempo experimentales fueron similares a los anteriormente descritos.

Generalmente, para todas las pruebas de oxidación de pirita se llevó a cabo el siguiente procedimiento experimental: a la solución con las condiciones químicas particulares y una vez titulado el pH de estudio, al tiempo cero, se agregó 1.5 gramos de pirita con un tamaño de partícula menor a 75 μm , la pulpa se mezcló vigorosamente mediante agitación magnética (500 RPM). La fig. 3.2 muestra el diagrama esquemático de las pruebas de oxidación de pirita en diversos medios acuosos.

Al concluir cada tiempo de reacción, se retiró del reactor una muestra representativa de la pulpa (dispersión sólido – líquido), una porción se filtró y secó, los sólidos se caracterizaron por DRX y espectroscopía de infrarrojo IR, para algunos casos, se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido, MEB en conjunto con EDS.

El líquido filtrado se analizó en su concentración de los iones mayoritarios en solución vía ICP, tales como Fe^{3+} , S^- , Na^+ , K^+ , Ca^+ y Mg^+ , para el cálculo de la fuerza iónica (I), el coeficiente de actividad (γ), y la actividad del ion en solución, $[a_i]$. La otra porción de la pulpa muestreada (dispersión sólido – líquido), se usó para medir el valor del potencial zeta de las partículas sólidas de pirita dispersas bajo las diferentes condiciones químicas particulares de cada experimento y tiempo de reacción.

En todos los experimentos se monitoreó constantemente el comportamiento de las variables fisicoquímicas de la pulpa durante la oxidación de pirita, midiendo los valores de pH, κ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), ORP (RmV), concentración de OD (mili $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y la concentración de ion ferroso Fe^{2+} .

Particularmente, en lo que respecta a las pruebas realizadas con soluciones conteniendo partículas de pirita menores a 75 μm y precipitados de hierro Fe^{3+} procesos I y II, con concentraciones iniciales de 0.09 y 2.86 mM mili $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} individualmente. Se efectuó la medición del potencial Z, tanto de las partículas de pirita oxidadas superficialmente, como el de los precipitados de hierro para tiempos de reacción de: 15, 60 y 120 minutos.

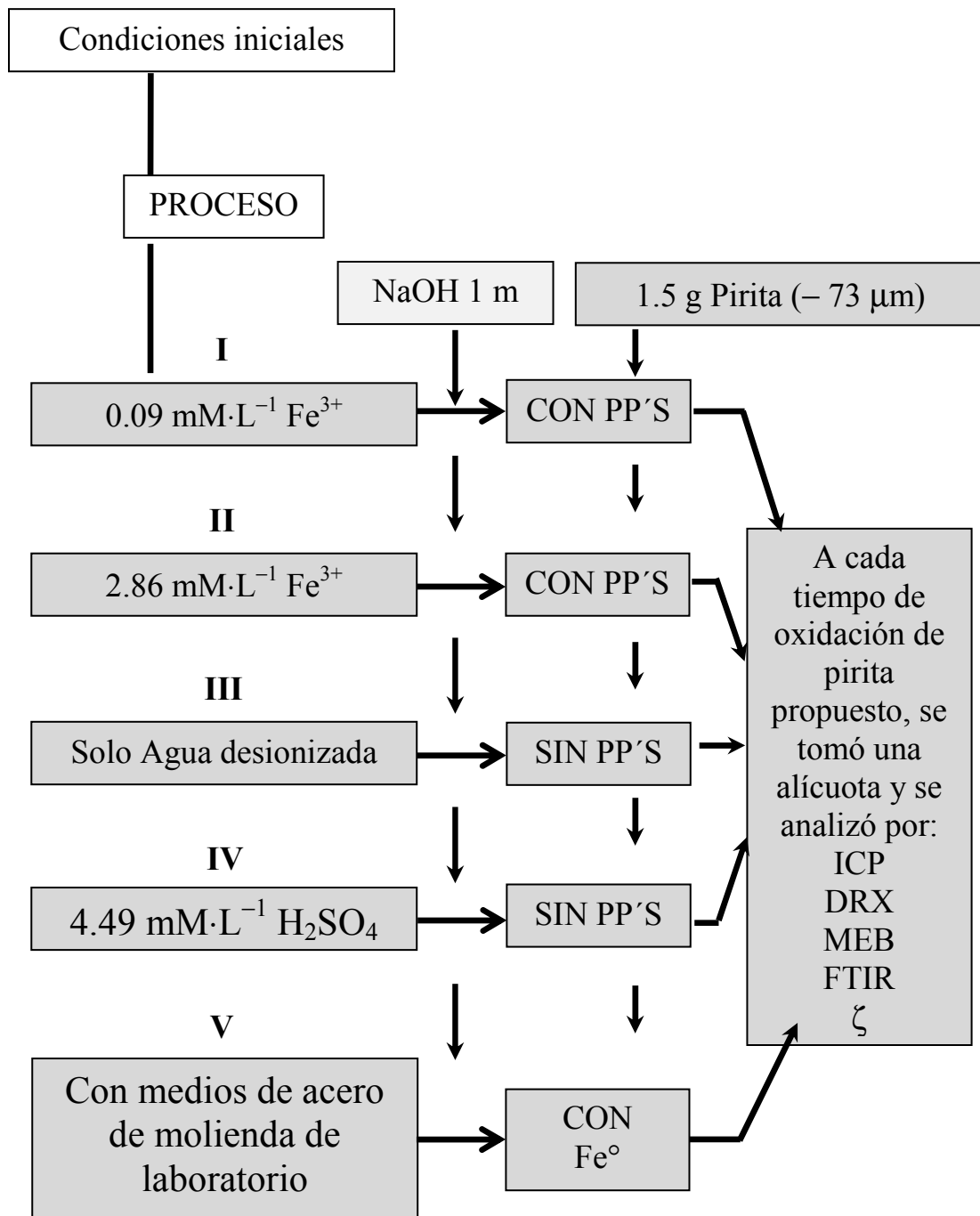


Figura 3.2 Diagrama de flujo de la segunda etapa experimental. Oxidación de pirita en medios acuosos.

Mediante el siguiente procedimiento experimental, al tiempo marcado de reacción se retiró una alícuota de 0.1 litro de pulpa (dispersión sólido – líquido (pirita y precipitados más agua)). Esta muestra se dejó sedimentar por un tiempo suficiente para permitir que las partículas de mayor gravedad específica (pirita) sedimentaran, mientras las de menor (precipitados) permanecían aún dispersas en la solución; de esta dispersión (precipitados de hierro más agua), se retiró una alícuota para medir el valor del ζ exclusivamente de los precipitados coloidales de hierro (Fe^{3+}).

El resto del volumen de la pulpa conteniendo precipitados de hierro se filtró, dejando a las partículas de pirita en el fondo del recipiente, a esta muestra con sólo partículas de pirita se le midió su valor de ζ . Similar procedimiento se realizó para cada uno de los valores de pH_0 (5, 7, 9, 11, 12 y 13), tiempos de reacción propuestos y para todas las pruebas de pirita en presencia de precipitados con concentraciones iniciales de hierro Fe^{3+} de 0.09 y 2.86 mM $\text{mili mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por otra parte, en pruebas por separado, se estudió el comportamiento del potencial zeta de superficies vírgenes de partículas pirita, empleando para cada valor de pH estudiado (de 1 a 13) 0.1 gramos de pirita, en un volumen de 0.1 litro de agua desionizada, la pulpa de pirita (mineral + agua) dio un valor de pH de alrededor de 4.8, a partir de este valor se tituló el pH con H_2SO_4 y NaOH , 1 M, para acidificar y alcalinizar la pulpa, respectivamente, la pulpa se mezcló vigorosamente con agitación magnética durante la titulación del pH.

3.4. Tercera etapa. Oxidación de pirita durante la molienda.

En la literatura, recurrentemente se cita el efecto significativo de los medios de acero de molienda en la oxidación y modificación superficial de los sulfuros minerales, debido a su contaminación con los productos provenientes de la oxidación del hierro de los medios de acero de molienda ^[10, 11, 23, 25]. No obstante la información proporcionada por los autores, no se contempla la modificación superficial de pirita por efecto de la propia descomposición del sulfuro mineral durante la molienda y su efecto en las propiedades fisicoquímicas de la pulpa y la electrocinética de las partículas de pirita.

Por tal razón, se llevó a cabo una serie de pruebas de molienda en molinos de laboratorio, evaluando la influencia del tipo de molino, del medio de molienda, el pH de la solución y el tiempo de molienda en la oxidación y modificación superficial de partículas de mineral de pirita el diagrama de la fig 3.3 resume los pasos seguidos en la molienda de pirita, se analizaron los siguientes procesos de molienda:

- Molienda de pirita en molino y con medios de acero.
- Molienda de pirita en molino y medios inertes.
- Molienda autógena de pirita en molino de acero.
- Molienda autógena de pirita en molino inerte.

3.4.1. Molienda de pirita en molino y con medios de acero.

La molienda de pirita en molino y con medios de acero se llevó a cabo en un cilindro de 6 litros de volumen, empleando 6 kilogramos de bolas de acero, 66.7% de 2.54 cm de diámetro y 33.3% de 1.21 cm, 1 litro de solución y 400 gramos de mineral de pirita de tamaño + 0.63 – 0.8 cm clasificados con una serie de tamices Tyler. La oxidación y modificación superficial de pirita en la molienda se evaluó en un amplio rango de pH: 5, 7, 9, 11, 12, 13, el pH se tituló con solución de NaOH 1 molal, y se emplearon tiempos de molienda de 5, 15, 30 y 45 minutos.

La molienda del mineral de pirita en molino y con medios de acero, se llevó a cabo bajo el siguiente procedimiento experimental: El molino, conteniendo los medios de acero, el mineral de pirita y la solución al pH deseado se selló y colocó en una serie de rodillos giratorios, para llevar a cabo el descenso en cascada de los medios de acero sobre el mineral y efectuar el proceso de disminución del tamaño de partícula.

Al concluir el primer tiempo de molienda propuesto, se retiró del molino una muestra representativa de la pulpa (mineral + agua), e inmediatamente después se prosiguió con el siguiente tiempo de molienda propuesto, este procedimiento se repitió para cada tiempo y pH evaluado durante la molienda.

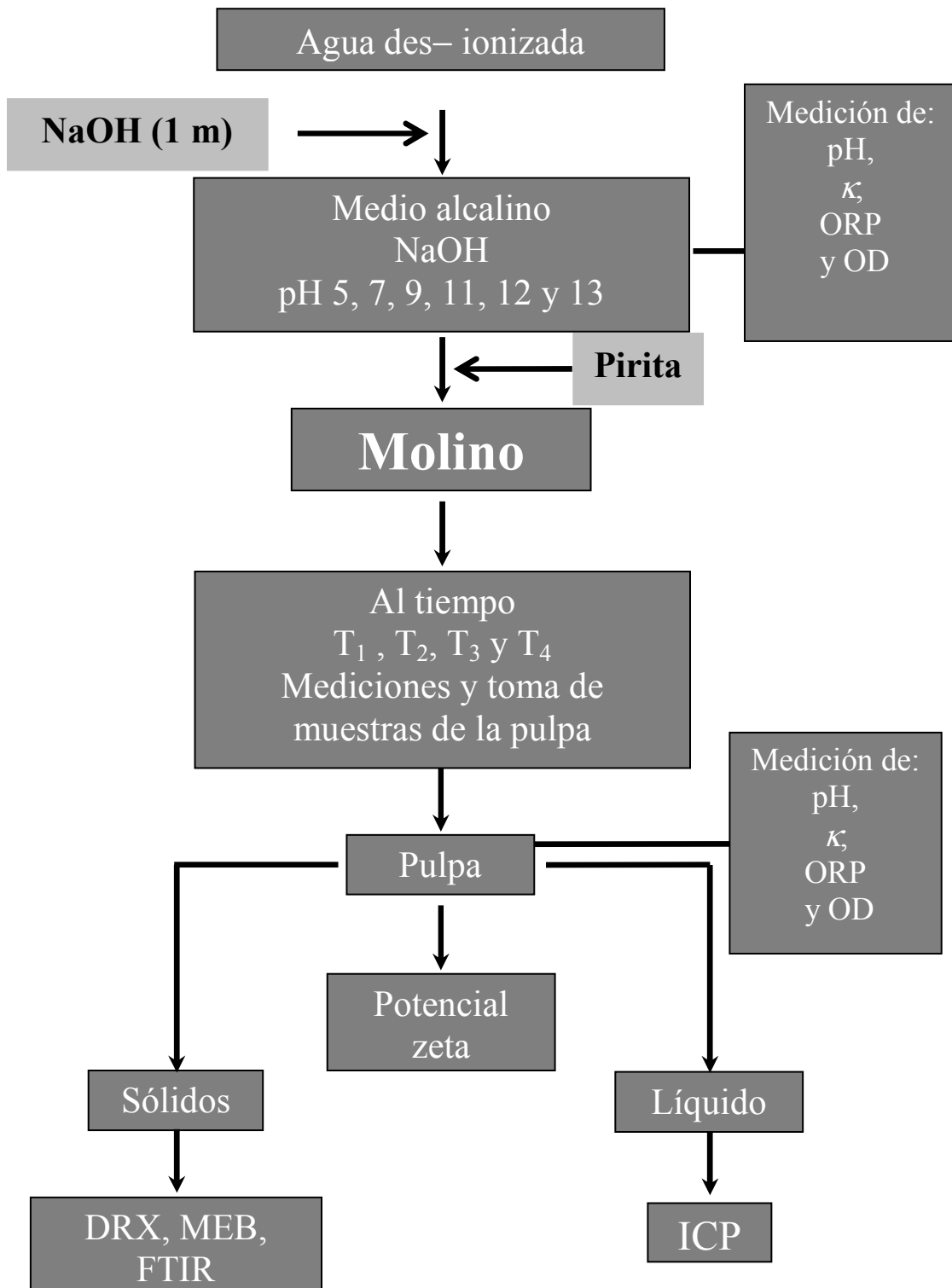


Figura 3.3 Diagrama de flujo de la tercera etapa experimental. Estudio de la oxidación y modificación superficial de pirita durante la molienda.

La pulpa mineral muestreada en la molienda, se analizó mediante la medición de las variables fisicoquímicas que participan durante la reacción de oxidación y modificación superficial de pirita tales como; pH, κ , ORP y OD. Por otro lado, la concentración de hierro y azufre en la solución después de la molienda, se analizó vía espectrometría de plasma por inducción acoplada (ICP). Además, el hierro ferroso en la solución se determinó por volumetría mediante el método descrito en la literatura ^[77].

La dispersión de partículas de pirita contenidas en la pulpa mineral obtenidas en cada tiempo de molienda y de cada valor de pH inicial, fue analizada respecto a su valor de potencial zeta, mientras los sólidos obtenidos se examinaron mediante DRX, FTIR y MEB en conjunto con EDS.

Cabe mencionar que, previo a la molienda del mineral de pirita en molino y con medios de acero, se llevó a cabo una serie de pruebas de lavado del molino y los medios, así como de simulación de molienda con sólo medios de acero y solución a diferentes valores de pH de 5 a 13, con la finalidad de identificar por separado (en ausencia de mineral), los productos de oxidación y desgaste de los medios de acero de molienda y de las paredes del molino durante la molienda.

3.4.2. Molienda de pirita en molino y con medios inertes.

La molienda de pirita en molino y con medios inertes, se llevó a cabo en un cilindro de nylamid, de 1 litro de volumen, usando 0.45 kilogramos de medios de molienda, de alúmina de 1.27 cm de diámetro y 50 gramos de mineral de sulfuro de hierro de tamaño + 0.16, - 0.43 cm, clasificados con una serie de tamices Tyler. Los valores de pH y tiempo evaluados fueron similares a los anteriormente descritos.

Cabe mencionar que la molienda con medios inertes no pretende simular en sí el proceso de molienda. El objetivo es analizar la oxidación y modificación de las partículas de pirita en un amplio rango de ambientes químicos, sin el contacto con superficies de acero durante la molienda del mineral.

El molino inerte conteniendo los medios de alúmina, el mineral de pirita y 0.25 litros de solución al pH de estudio, se hizo girar en una serie de rodillos con la finalidad de efectuar el proceso molienda de pirita, al concluir el tiempo propuesto se retiró del molino el volumen total de la pulpa generada, la cual junto con los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas descritas en la molienda con medios de acero 2.1.3.1.

Posteriormente, el molino y los medios de alúmina se lavaron con agua desionizada, para continuar con el siguiente tiempo de molienda, cargando el molino con 0.250 litros de solución fresca al pH de estudio y mineral de pirita sin tratar, este procedimiento se repitió sucesivamente para todos los tiempos y pH de molienda de pirita en molino inerte y con medios de alúmina.

3.4.3. Molienda autógena de pirita en molino de acero e inerte.

Con la finalidad de evaluar la oxidación y modificación de la última capa atómica del mineral de pirita durante la molienda, en ausencia de medios de molienda de acero se llevó a cabo la molienda autógena (MA) de pirita, usando como medio de molienda, secciones de pirita relativamente de mayor tamaño, tanto en un molino de acero como en un molino inerte. En general, para estas pruebas se usaron 200 gramos de mineral de pirita d_{80} 1.27 cm y 200 gramos de partículas d_{80} 0.23 cm.

El procedimiento experimental y la caracterización de la pulpa mineral después de cada tiempo de molienda autógena en molino de acero y molino inerte y para cada valor de pH estudiado fueron similares a las descritas anteriormente.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Estudio de la precipitación de hierro férrico Fe^{3+} .**4.1.1. Termodinámica del sistema Fe – S – H_2O**

En este capítulo se analiza la formación de especies hierro (sólidas y acuosas), así como la coexistencia de las anteriores con los iones ferrosos, férricos, sulfatos y sulfuros; esto para el sistema Fe – S – H_2O . Al final de esta sección se comparan los productos de reacción, obtenidos experimentalmente de soluciones diluidas homogéneas, con lo que, se establece la termodinámica para este sistema.

El análisis termodinámico del sistema Fe – S – H_2O , se llevó a cabo con ayuda del diagrama Eh – pH construido con el Software FactStage 8.0 ^[78], a una presión parcial de 1 atm, y valores de pH de 2 a 13 condiciones experimentales empleadas en este trabajo de investigación. La fig 4.1 muestra este diagrama de estabilidad termodinámica.

Del diagrama de la fig 4.1 se anticipa que el ion sulfato SO_4^{2-} coexiste con especies oxidadas de hierro sólidas y acuosas, dependiendo de los valores de pH y potencial electroquímico. Por ejemplo, de pH 3.0 a 4.0 y condiciones oxidantes del medio ($\text{Eh} \geq 0.6$ V), las especies estables son el óxido férrico en forma de hematita Fe_2O_3 y el ion sulfato SO_4^{2-} ; obviamente coexistiendo con moléculas de H_2O . Mientras a $\text{Eh} \leq 0.4$ V las especies estables son hematita Fe_2O_3 y el sulfato ferroso hepta hidratado $\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$, tal como se aprecia a detalle en la fig 4.2.

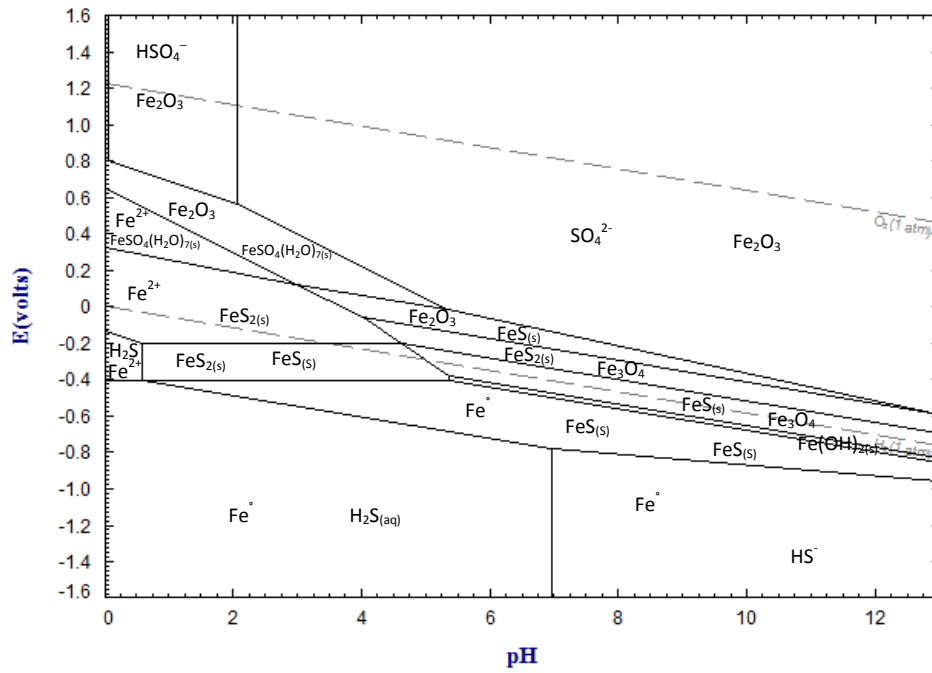


Figura 4.1 Análisis termodinámico, sistema Fe – S –H₂O. FactStage versión 8.0 [78].

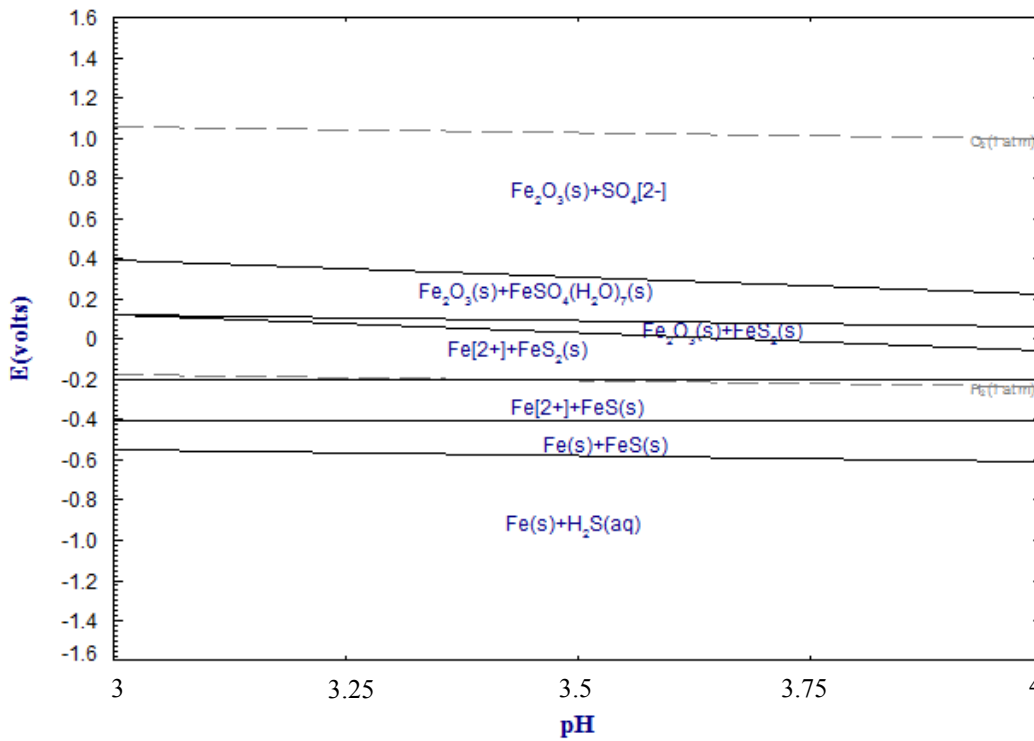


Figura 4.2 Diagrama de equilibrio a pH de 3 a 4, para el sistema Fe – S –H₂O a 25 °C y 1 atmósfera de presión, FactStage versión 8.0 [78].

Para el mismo valor de pH 3.0 pero bajo condiciones más reductoras ($E_h \leq 0.6$ V), las especies estables termodinámicamente son la pirita FeS_2 , hematita Fe_2O_3 , una especie de sulfuro de hierro, pirrotita Fe_xS y Fe° . Coexistiendo con las anteriores aparecen el ion ferroso Fe^{2+} , ácido sulfhídrico H_2S y el ion sulfato SO_4^{2-} , tal como se aprecia en la fig 4.2.

De la porción del diagrama de la fig 4.1 que incluye las zonas de estabilidad del sistema Fe – S – H_2O pero en el rango de pH entre 4 y 9 fig 4.3, se observa que las especies sólidas presentes son: la hematita Fe_2O_3 , pirita, sulfuro de hierro FeS , magnetita Fe_3O_4 e hidróxido de hierro, mientras en estado acuoso, se encuentran las especies sulfato y sulfuro de hidrógeno (HS^-).

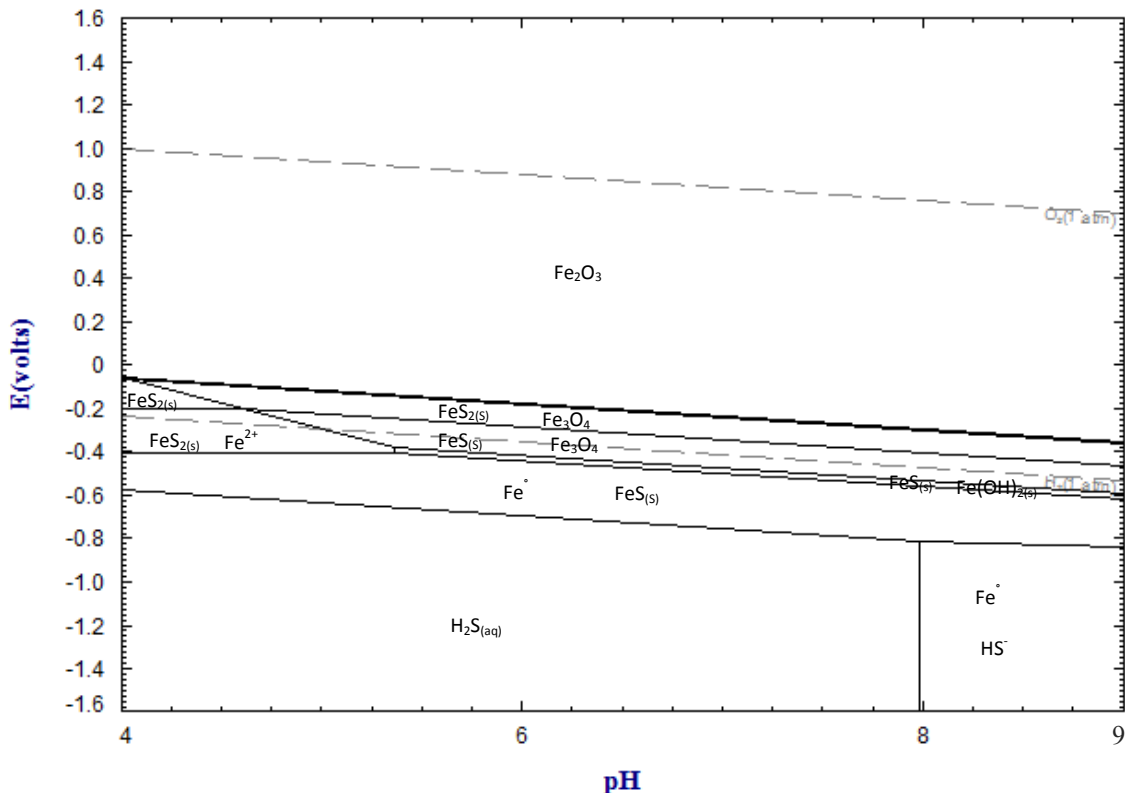


Figura 4.3 Diagrama de equilibrio a pH de 4 a 9, para el sistema Fe – S – H_2O a 25 °C y 1 atm de presión, FactStage versión 8.0 [78].

Por otra parte, a pH alcalino ($\text{pH} = 11$), se presentan como fases cristalinas la hematita, hidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeS y pirita FeS_2 ; mientras en solución con las anteriores coexisten el ion HS^- y el sulfuro (S^{2-}), fig 4.4.

Las reacciones involucradas en los diferentes equilibrios o sistemas de reacción que tuvieron lugar durante la experimentación en este trabajo de investigación, se presentan y discuten en los apartados correspondientes.

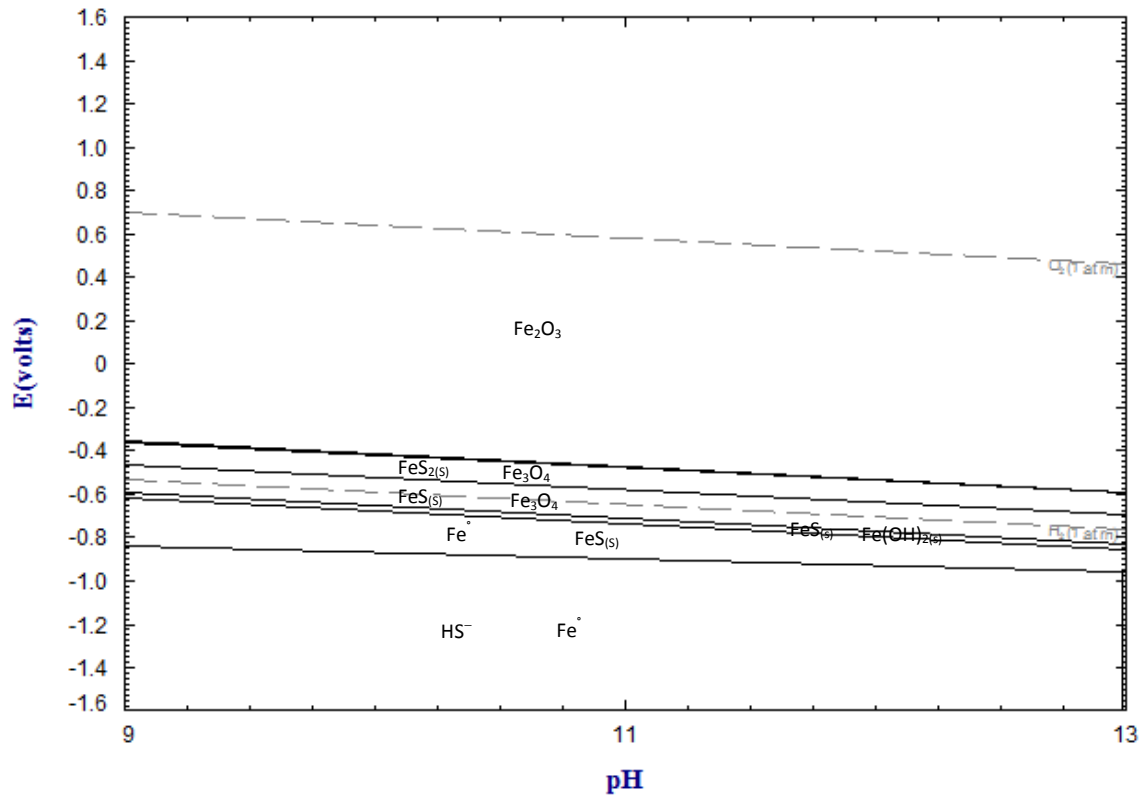


Figura 4.4 Diagrama de equilibrio a pH de 9 a 13, para el sistema $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$ a 25°C y 1 atmósfera de presión, FactStage versión 8.0 [78].

4.1.2. Comportamiento fisicoquímico de la precipitación de hierro Fe^{3+} .

La presencia de hierro acuoso Fe^{3+} o Fe^{2+} en los circuitos de molienda y flotación durante el procesamiento de minerales es inevitable, esto debido en parte al desgaste y corrosión del hierro de los medios de molienda, así como también a la descomposición superficial de los propios minerales de hierro, por ejemplo, pirita, calcopirita, pirrotita, entre otros. El hierro liberado de las superficies sólidas a la solución experimenta una serie de procesos químicos, tales como oxidación, reducción, precipitación generando una amplia gama de especies de hierro sólidas y acuosas.

Aunado a esto, la presencia de azufre en forma de sulfato proveniente de la descomposición/oxidación del azufre de los sulfuros minerales, tiende a crear un ambiente químico reductor afectando la naturaleza superficial del mineral. En parte, el ion sulfato co – precipita y se incorpora a la estructura de los precipitados metálicos. Previos trabajos de investigación, citan que el ion sulfato se llega a adsorber fuertemente a muchas superficies minerales y este, compite por sitios superficiales con otros compuestos como el ion OH^- o el ion carbonato CO_3^{2-} [53, 79].

Por tal razón, uno de los objetivos primordiales de este trabajo de investigación, es estudiar: la termodinámica y fisicoquímica de la precipitación de especies hierro, de soluciones conteniendo Fe^{3+} y Fe^{2+} individualmente, así como las propiedades electrocinéticas de la dispersión sólido (precipitados) – líquido y la naturaleza química superficial de los precipitados coloidales de hierro en un ambiente químico conteniendo iones sulfato; esto, con el objeto de identificar las principales fases óxido/hidróxido/sulfato de hierro precipitadas de diferentes condiciones de pH, concentraciones de hierro Fe^{3+} , hierro Fe^{2+} y azufre (como ion sulfato), en ambientes químicos y concentraciones similares a las típicamente encontradas en las pulpas de molienda conteniendo partículas minerales de sulfuro de hierro.

En lo que respecta a la precipitación de especies sólidas de hierro Fe^{3+} , los resultados encontrados muestran que el incremento del pH de la solución (por encima de 2) y por

efecto de la adición de NaOH 1 m, el ion férrico precipita, mediante un proceso de nucleación, crecimiento y deshidratación de los núcleos de óxido/hidróxido/sulfato de hierro. En todo el rango de concentraciones estudiadas, se detectó que a pH 3.0 la precipitación del Fe^{3+} no es total, tal como lo muestra la fig 4.5 la cual presenta la concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ del hierro total en función del pH de precipitación. El hierro total se determinó vía ICP.

La solución a pH de precipitación 3.0, queda con una cierta concentración de Fe^{3+} mucho menor respecto a la inicial, mientras a valores de pH entre 4 y 10 el contenido de hierro en solución es prácticamente cero, evidencia de que el ion férrico Fe^{3+} se ha eliminado de la solución y es parte de la estructura química del sólido precipitado de naturaleza coloidal.

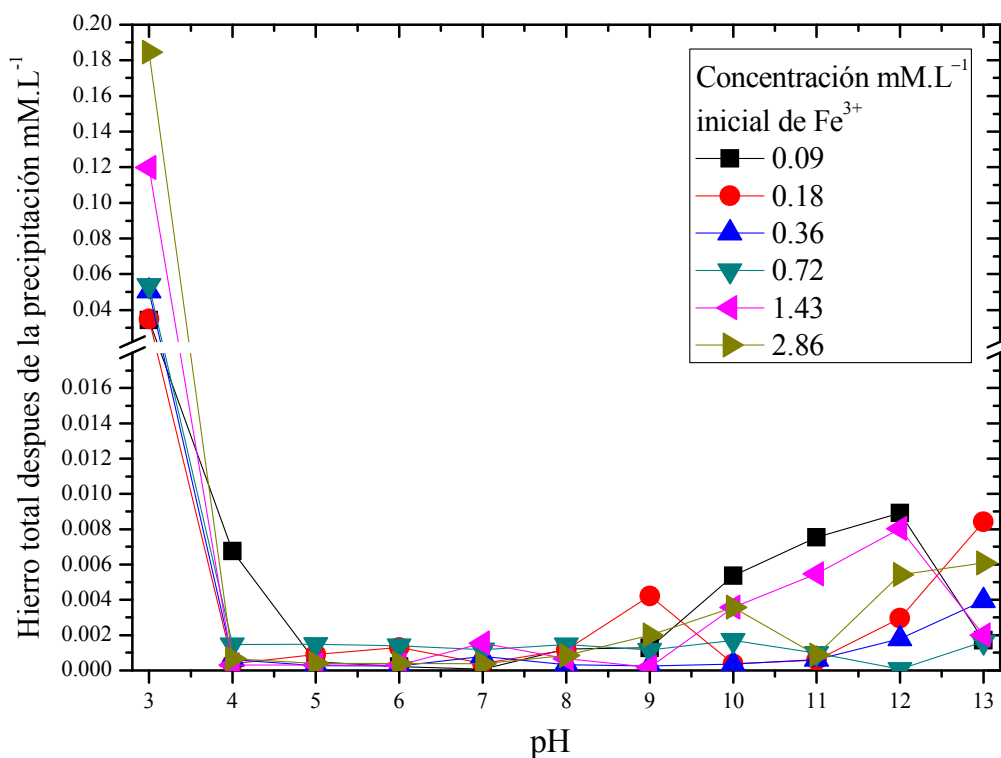


Figura 4.5 Concentración de hierro total $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ en función del pH de precipitación.

Una parte minoritaria del hierro que permanece en solución se encuentra como hierro ferroso Fe^{2+} y continúa como tal durante todo el rango de pH de precipitación (de 3 a 13) verificado, mediante volumetría con permanganato de potasio 0.1 N estandarizado, el Fe^{2+} , se encuentra en equilibrio con el Fe^{3+} en solución tal como se menciona en la literatura [34]. No obstante, de la fig 4.5 se observa un ligero incremento en la concentración del hierro total en la solución, principalmente a valores de pH de precipitación de 11 a 13.

Esto es debido a la descomposición de las especies tipo sulfato precipitadas superficialmente, como por ejemplo, el sulfato de hierro básico, esto debido a que parte del ion sulfato co-precipita junto con el hidróxido de hierro formando un sulfato de hierro hidratado. De la literatura, se establece que los óxidos e hidróxidos de hierro son insolubles en soluciones alcalinas [34], mientras los sulfatos bien pueden solubilizarse, tal como se ha encontrado en la descomposición a pH alcalino (pH 11) de especies sólidas tipo hidroxisulfato de hierro, tales como los compuestos jarosita $\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ [80].

Durante la titulación del pH con hidróxido de sodio NaOH 1 m, además de la eliminación del hierro en solución por efecto de la precipitación como una especie sólida de hierro, se neutralizan los iones sulfato contenidos en la solución tal como lo muestra la reacción (4.1), provocando, que la conductividad eléctrica (κ) disminuya, especialmente en la zona de pH 3 a 5.

La fig 4.6 presenta el comportamiento de la conductividad eléctrica en función del pH, a pesar de la continua adición de álcali para aumentar el pH, y por tal el incremento de la concentración de iones conductores como Na^+ y OH^- en la solución, la conductividad eléctrica (κ) disminuye, de hecho a pH 5 se tiene el mínimo valor de κ ; pH donde se iguala la concentración de iones sulfato con los iones OH^- presentes en la solución, y esto se repite para todas las concentraciones de hierro estudiadas, excepto, para la concentración inicial de hierro de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$, donde κ es mínima a pH 4.0.

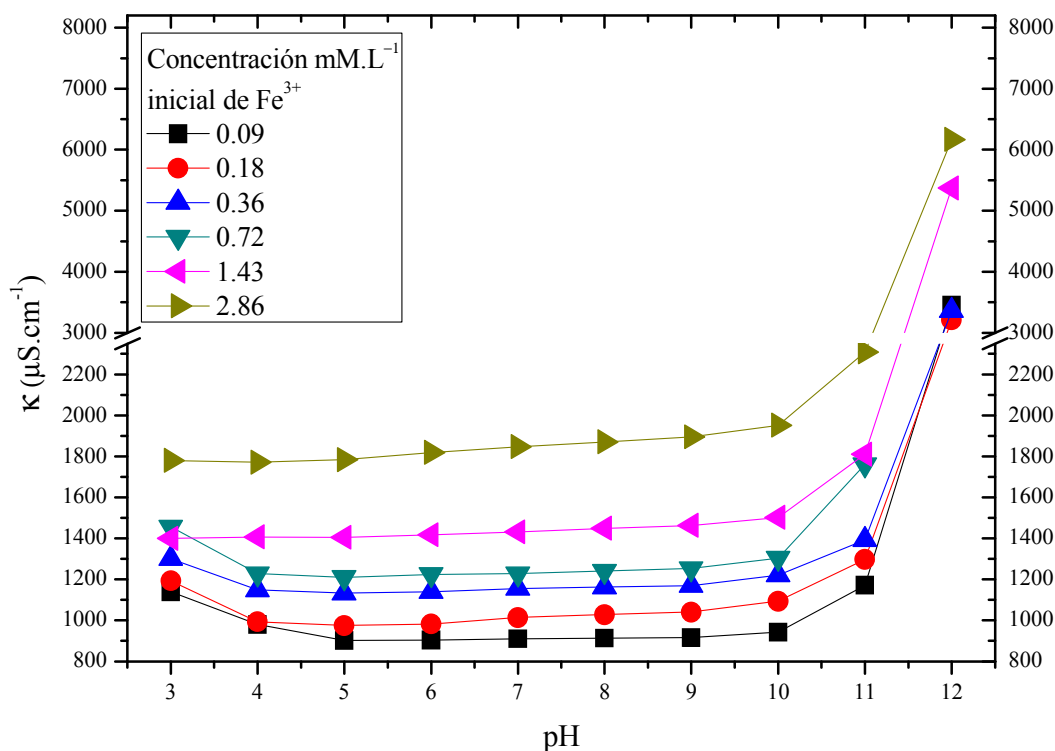


Figura 4.6 Conductividad eléctrica κ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) en función del pH de precipitación.



Mayor dosificación de iones Na^{+} y OH^{-} a $\text{pH} > 6$, no sólo incrementa el pH de la solución, sino también provoca el aumento de κ . A mayor alcalinidad del sistema, naturalmente aumenta el consumo de NaOH 1 m y por tal la fuerza iónica I de la solución, se requieren alrededor de $8 \text{ E}-3$ a $1 \text{ E}-2$ litros de NaOH 1 m para lograr los valores de pH entre 3 y 10, respectivamente, mientras para los pH 11, 12 y 13 el consumo de álcali es significativamente mayor (alrededor de $4 \text{ E}-2$ a $8 \text{ E}-2$ litros de NaOH 1 m) y por tal, se tiene un valor de I mucho más grande. De la fig 4.6 se observa que a valores de $\text{pH} > 11$ se presenta un cambio significativo de la pendiente de conductividad eléctrica esto debido a adiciones más grandes de hidróxido de sodio 1 m, para lograr los valores de pH 11 y 12.

Los cambios de la conductividad eléctrica con el pH de precipitación, están asociados, con la adsorción, desorción/disolución de las principales especies contenidas en el precipitado

sólido coloidal de hierro, por tal razón, los sólidos de hierro precipitados en todo el rango de pH estudiado, (de 3 a 13) y para todas las concentraciones iniciales de Fe^{3+} (de 0.09 a 2.86 mM mili mol·L⁻¹) conteniendo azufre en forma de ion sulfato, se caracterizaron mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR.

4.1.3 Análisis por FTIR de los sólidos precipitados de hierro Fe^{3+}

Junto con la precipitación de especies sólidas de oxi hidróxido hierro, co – precipitan las especies aniónicas presentes en la solución, tales como, el ion sulfato SO_4^{2-} , el ion hidroxilo OH^- inclusive el ion carbonato CO_3^{2-} . En lo que respecta al ion sulfato se establece en la literatura que se llega a coordinar químicamente con los cationes polivalentes de hierro de manera mono y bi dentada, con tres y cuatro escisiones, de la banda principal C_{3v} del ion sulfato ^[17].

De la literatura, se ha establecido que, el espectro de IR en la zona correspondiente a los sulfatos (de 1000 a 1200 cm^{-1}), cambia, debido a la disminución de la simetría tetragonal del ion sulfato SO_4^{2-} por el proceso de protonización o complejacion del sulfato con el Fe^{3+} , donde la banda de absorción ν_1 del sulfato crea un infrarrojo activo, desarrollando la triple degeneración ν_3 , lo cual resulta en la división en dos o tres bandas (dependiendo de la estructura formada). Los cambios espectrales de la coordinación del sulfato con diferentes compuestos se ha investigado arduamente, esto, se muestra esquemáticamente en la fig 4.7 junto con las posiciones de las bandas de IR de las especies sulfato absorbidas en diferentes superficies minerales naturales y especies sintéticas ^[53].

En lo que respecta a los resultados encontrados en los análisis de FTIR de los sólidos de hierro precipitados de soluciones conteniendo concentraciones iniciales de 0.09, 0.18, y 0.36 mM mili mol L⁻¹ de ion férrico Fe^{3+} , y en un rango de pH de 3 a 6, se presentan espectros de IR con bastante similitud, con la presencia de fuertes de bandas de absorción en la zona espectral de los sulfatos en mayor proporción respecto a las bandas de los polimorfos de hierro y oxi hidróxido de hierro tal como se observa en la fig 4.8 en la cual, se grafica la absorbancia u.a. en función de la longitud de onda de la región espectral

comprendida entre 400 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} , para los sólidos coloidales de hierro precipitados a pH de 3 a 6, de una solución conteniendo inicialmente una concentración de Fe^{3+} de 0.18 mM mili mol L^{-1} .

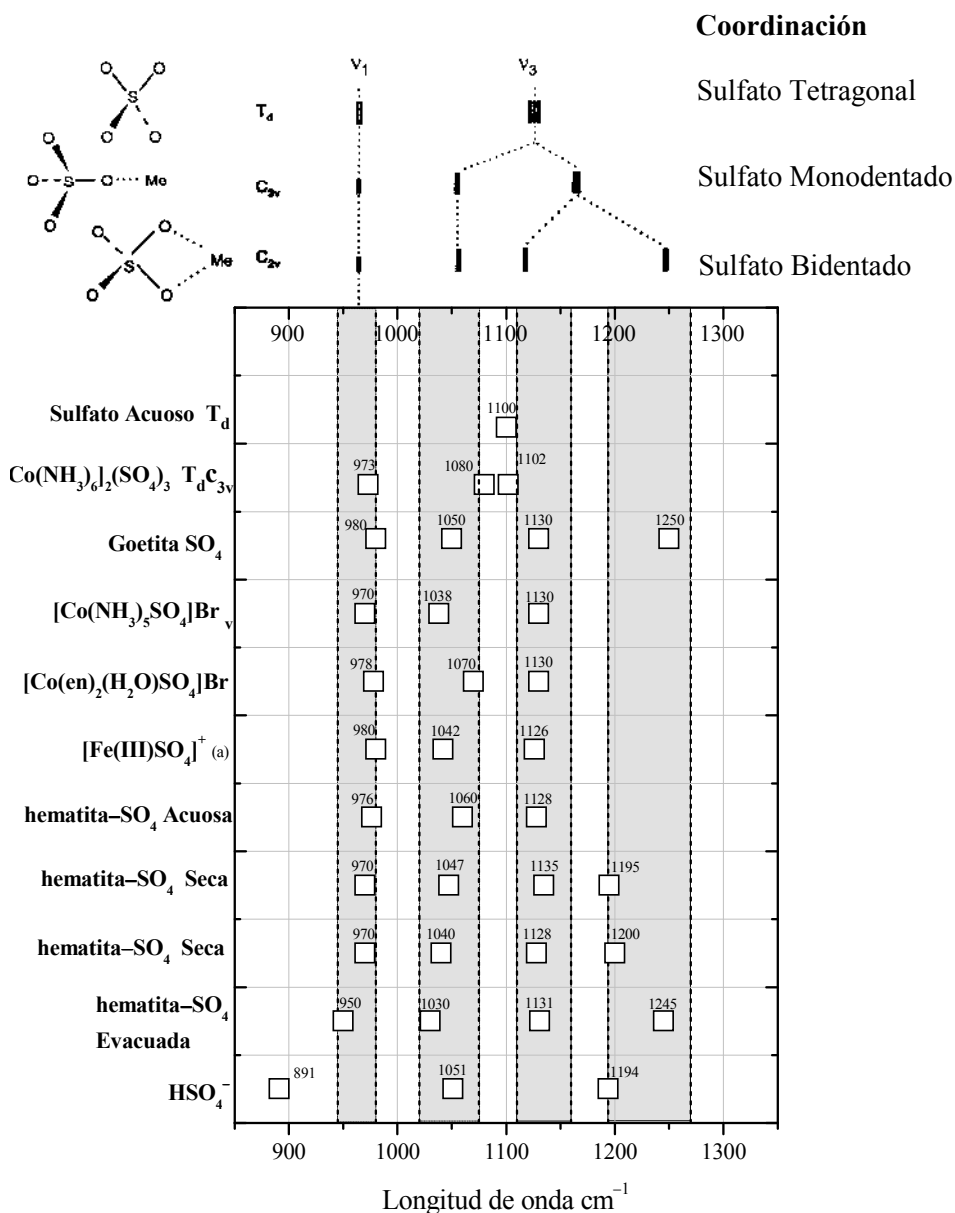


Figura 4.7 Posición de los picos de sulfato disuelto y químicamente coordinado

HSO_4^- [53].

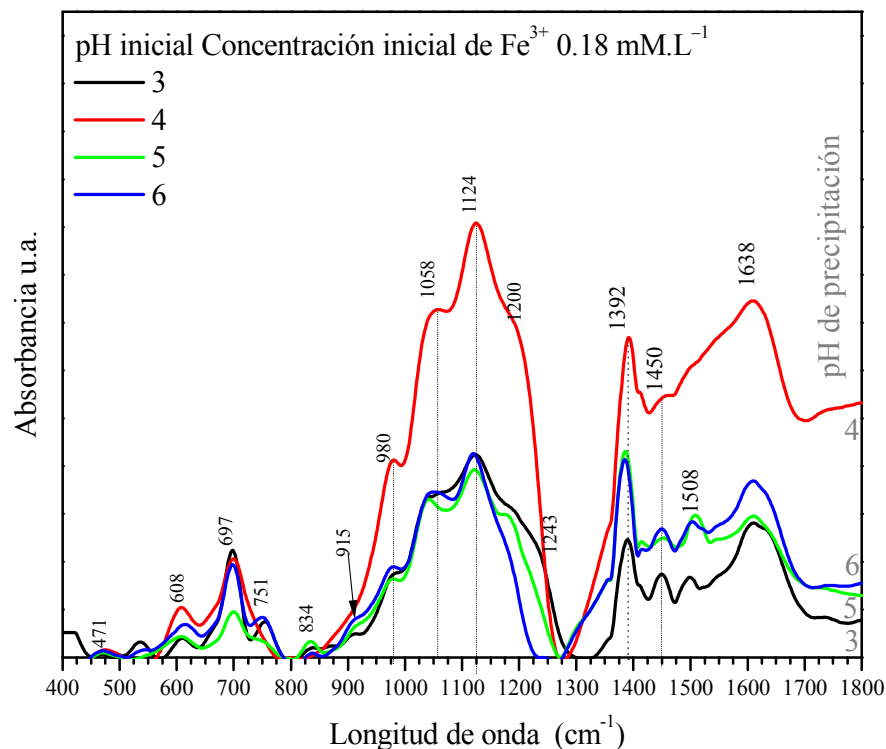


Figura 4.8 Espectro de IR de los precipitados de hierro de una concentración inicial de 0.18 mM L⁻¹ a pH de 3 a 6.

De la fig 4.8, se observa que el ion sulfato se encuentra coordinado con el hierro Fe³⁺ en forma bidentada con tres bandas en 980 cm⁻¹, 1058 cm⁻¹, 1124 cm⁻¹ y un débil hombro de absorción en 1200 cm⁻¹ formando una estructura bidentada, los complejos de sulfato coordinado con el hierro de manera bidentada han sido previamente reportados [53].

En lo que respecta a la zona espectral correspondiente a los oxihidróxidos de hierro, los sólidos coloidales de hierro precipitados, y en general para todas las concentraciones iniciales de hierro y azufre (de 0.09 a 2.86 mM mili mol L⁻¹ de Fe³⁺ y 4.9 a 10.56 mM mili mol L⁻¹ de azufre o ion sulfato), y para todo el rango de pH estudiado, presentan tres bandas de absorción características en alrededor de 471 cm⁻¹, 608 cm⁻¹ y 697 cm⁻¹, correspondientes a los polimorfos de oxi hidróxido de hierro e hidroxí sulfato de hierro, respectivamente, tales como lepidocrocita γ -FeOOH, akaganeita β -FeOOH y Schwertmanita Fe₈O₈(OH)₆SO₄, respectivamente, esta última fase indica un ambiente químico tipo oxi

hidroxi sulfato de hierro Fe^{3+} , además estas especies, pueden llegar a incorporar o adsorber iones carbonato CO_3^{2-} a su estructura.

De la fig 4.8 se observa que además del sulfato, se presentan relativamente fuertes bandas de absorción del ion carbonato, en 1450 y 1508 cm^{-1} , asignadas a los modos de vibración de estiramiento simétrico C – O y asimétrico C – O similares a las del ion HCO_3^- , pero diferentes de una típica molécula de carbonato con una sola banda de absorción en 1430 cm^{-1} , tal como se ha encontrado en previos trabajos de investigación [17].

Por otro lado, la presencia de sulfóxidos S = O en los precipitados de hierro, fig 4.8, con una banda de absorción en 1392 cm^{-1} es resultado de la quimi absorción del oxígeno molecular con el azufre. En lo que respecta a los iones hidroxilo de las moléculas de agua enlazadas a la estructura del precipitado presentan una banda de absorción típica en 1638 cm^{-1} .

La frecuencia de las bandas de absorción del ion carbonato coordinado con el hierro en 1450 y 1508 cm^{-1} , incrementan con el pH de precipitación. Mientras las bandas de absorción características del sulfato absorbido a la estructura del polimorfo de hierro además de disminuir con el pH, cambian su estructura de bidentada con cuatro bandas de absorción (pH 3 y 5) a monodentada con tres bandas de absorción (pH 6) fig 4.8.

Así, los mecanismos de reacción de la precipitación de los sólidos de hierro indican que en rangos de pH de 3 a 5 los oxihidróxidos de hierro y los oxi hidroxi sulfatos de hierro absorben principalmente iones sulfato coordinados químicamente con el hierro en forma bidentada fig 4.8 mientras que a un pH mayor a 6 se da el cambio de coordinación del ion sulfato con el hierro Fe^{3+} tal como muestra la fig 4.8.

Por otro lado, la fig 4.9 muestra la absorbancia u.a. en función de la longitud de onda en la región espectral de 400 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} de los espectros de IR de los sólidos precipitados de una concentración inicial de Fe^{3+} de $0.36 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ y a pH de 7 a 10, el cambio de estructura a $\text{pH} \geq 9$ incluye la desorción de los iones sulfatos del precipitado reemplazados

por especies tipo carbonado coordinado con el hierro Fe^{3+} superficialmente. Cabe mencionar que los espectros de IR de los sólidos precipitados de una concentración de Fe^{3+} de 0.18 y 0.36 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ presentan similitud en el comportamiento de desorción – disolución de las especies sulfato coordinadas con el hierro férrico superficial.

De la fig. 4.8 y 4.9, se observa además, la presencia de una débil banda de absorción en alrededor de 750 cm^{-1} , la cual indica la formación de la especie carbonato de hierro, siderita FeCO_3 , tal como han reportado previos investigadores [21], cabe mencionar, que esta fase solo se presenta en concentraciones diluidas de hierro inicial de 0.09 a 0.36 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$. En lo que respecta a la banda de absorción correspondiente a la lepidocrocita en alrededor de 470 cm^{-1} , está prácticamente desaparece indicando, la disolución de esta fase a pH ácidos y en soluciones diluidas de hierro. La banda de vibración en 834 cm^{-1} representa los enlaces Fe – S – O del sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, fig 4.8 y 4.9, fase indicada en el diagrama de equilibrio Eh – pH de la fig 4.1 y 4.4.

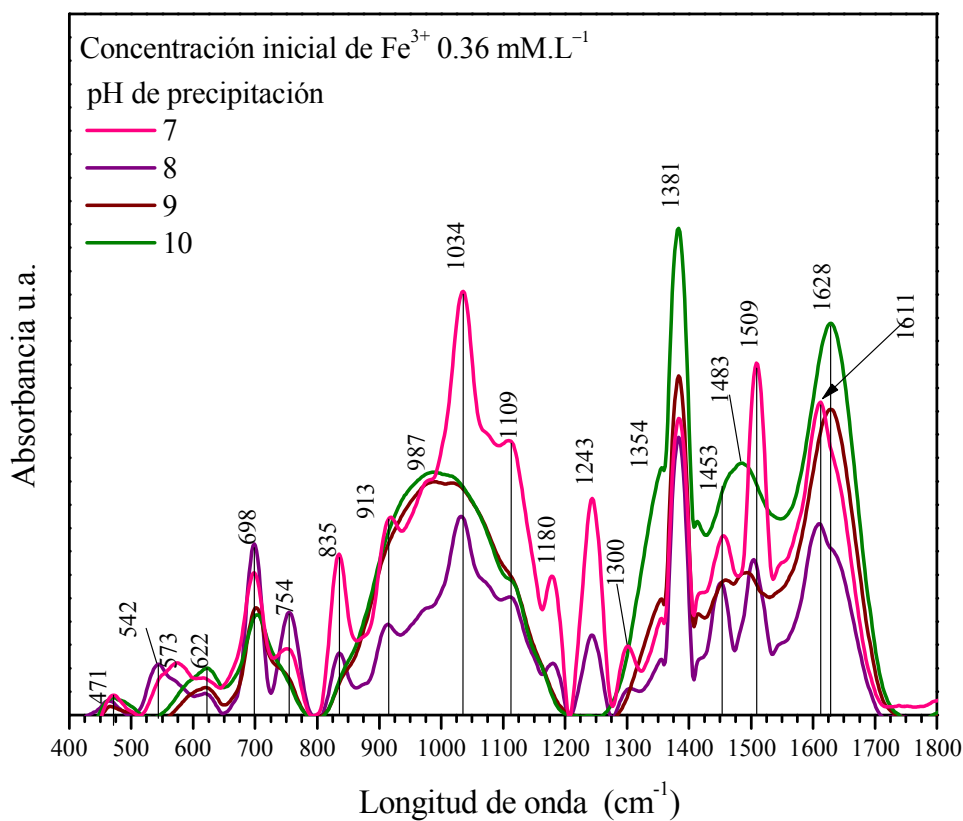


Figura 4.9 Espectro de IR de los precipitados de hierro de 0.36 $\text{mM}\text{ L}^{-1}$ a pH de 7 a 10.

4.1.4. Comportamiento del potencial zeta ζ de los precipitados sólidos de Fe^{3+}

La naturaleza de los grupos de enlace, detectados por espectroscopía de infrarrojo, respecto a la coordinación química del sulfato con el hierro Fe^{3+} así como la mayor incorporación de especies aniónicas tipo carbonato al precipitado sólido coloidal de hierro, precipitado en el rango de pH de 3 a 5, le provee a los sólidos coloidales de hierro un ζ positivo tal como se observa en la fig 4.10 en la cual se grafica el potencial zeta ζ (mV) en función del pH de precipitación de los sólidos obtenidos de una concentración inicial de hierro de 0.18 y 0.36 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

El cambio de coordinación química del sulfato con el Fe^{3+} , encontrado en la fig 4.8 y 4.9, así como, la desorción – disolución del sulfato de la superficie del precipitado, está asociado, con el cambio de magnitud y valor del ζ presentado en la fig 4.10 para la concentración de hierro inicial de 0.18 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

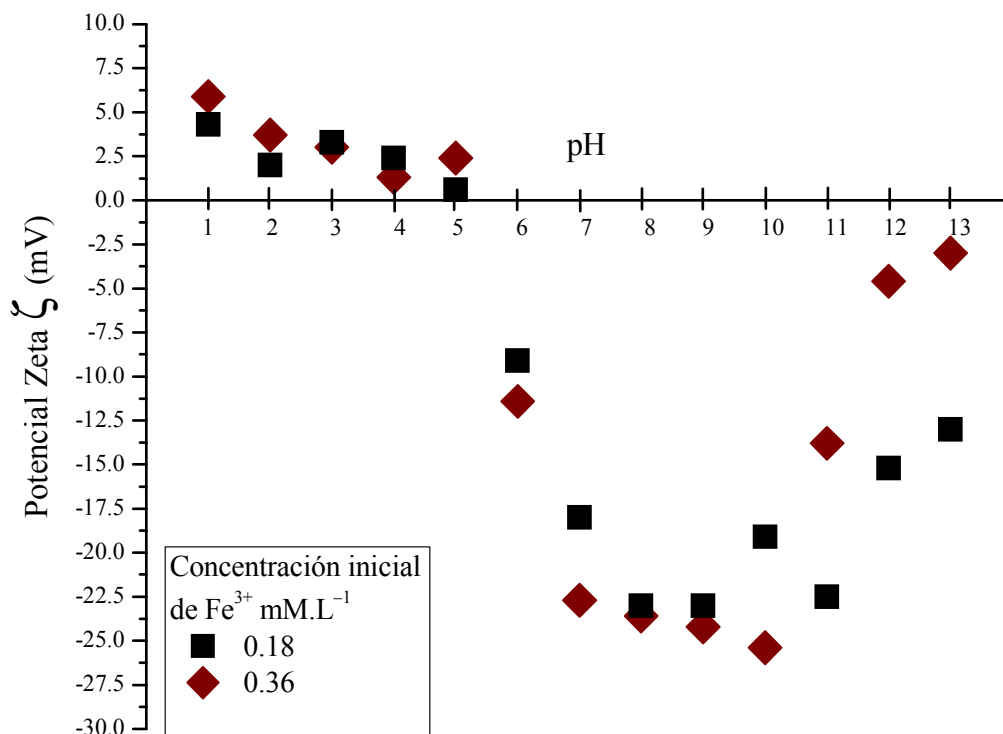


Figura 4.10 Potencial Zeta ζ (mV) en función del pH de precipitación para una concentración inicial de hierro de 0.18 y 0.36 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$

4.1.5. Correlación entre el ζ y FTIR de los precipitados de hierro Fe^{3+} .

El empleo de técnicas analíticas, como el potencial zeta (ζ) o infrarrojo, sensibles al estado que guardan las superficies de las partículas bajo diferentes ambientes químicos particulares, es básico en la determinación del grado de oxidación y modificación superficial causada por las especies presentes sobre la superficie de las partículas y su efecto en las propiedades electrocinéticas, estas técnicas se complementan para identificar los mecanismos de reacción superficial y su efecto en la carga aparente que adquiere la partícula en soluciones con condiciones químicas particulares.

Todos los sólidos coloidales tanto naturales como sintéticos dispersos en medios acuosos, están, cargados eléctricamente, debido a la especiación, discontinuidades superficiales del sólido producto de la cristalización, defectos y vacancias, o bien en el caso de procesos de molienda la polaridad superficial es atribuida a los mecanismos de fractura y fricción, cargando positiva o negativamente la superficie de la partícula.

La polaridad de la partícula es una herramienta importante en la determinación del comportamiento del sólido en suspensión, por ejemplo, el grado en el cual los sólidos contenidos en una dispersión actuaran como adsorbentes o intercambiadores de iones ^[81].

La información del comportamiento electrocinético o potencial zeta ζ (mV) permite realizar predicciones acerca del grado de adsorción, desorción de especies catiónicas y aniónicas co – precipitadas en sistemas acuosos, tal información es crítica en la determinación del estado superficial que guardan las superficies minerales en contacto con precipitados de Fe^{3+} .

La química superficial de las partículas de oxihidróxido de hierro juega un papel determinante en muchos sistemas tecnológicos de metalurgia extractiva ^[4, 17], debido, a la posibilidad de adsorción superficial de estas especies sobre los minerales sulfurados ^[13, 14, 23, 24], modificando sus propiedades superficiales, afectando la flotabilidad de las especies, donde, debido al exorbitante uso de medios de acero de molienda, se origina la abundante

presencia de precipitados de hierro en las pulpas minerales, el hierro del acero, se oxida y pasa a solución precipitando o formando iones complejos.

Previos estudios, indican que el potencial zeta representa un valor característico y práctico de las condiciones de carga que prevalecen sobre la superficie de la partícula^[46], por medio de mediciones de potencial zeta se obtiene información valiosa del proceso que ocurre en la doble capa eléctrica y sobre la superficie del sólido durante la co – precipitación de hierro.

De los resultados encontrados en este trabajo de investigación, se observó, que el cambio de potencial zeta tanto de valor, como de magnitud involucra la modificación superficial del precipitado en función del pH, cabe recordar que a pH 3 prácticamente todo el hierro Fe^{3+} se ha eliminado de la solución, en forma de un precipitado de oxihidróxido de hierro formado por diferentes fases tales como lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, Akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$ y Schwertmanita $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ y además, co–precipitan aniones como el ion sulfato, el ion carbonato, sulfóxidos así como, la incorporación de moléculas de agua en la estructura del precipitado.

Por lo cual, puntualmente, las mediciones de potencial zeta realizadas representan el efecto de la modificación superficial de las especies presentes en el precipitado. Durante la medición del ζ comúnmente se presenta un punto isoeléctrico PIE, valor del pH, donde las cargas superficiales se neutralizan y es referido como punto de carga cero PCC, en el presente trabajo de investigación, se encontró que éste, varía con la concentración inicial de hierro, azufre y el estado superficial de las especies co–precipitadas.

El punto isoeléctrico de los precipitados formados de concentraciones iniciales de Fe^{3+} de, 0.09, 0.18, 0.36, 0.72, 1.43 y 2.86 mM, se encuentra a un pH de alrededor de 7.0, 5.0, 5.2, 8.3, 7.5 y 3.0, respectivamente. En la literatura, se cita, que el punto de carga cero de los hidróxidos de Fe^{3+} está en el rango de pH 7.9 a 8.2^[11], la diferencia en los puntos de carga cero encontrados se deben a diferentes factores entre ellos, a la variación de la concentración inicial del hierro y azufre en solución, así como a la dirección de titulación del pH entre otros.

Valores de pH menores al punto isoelectrico revelan un potencial zeta positivo de las partículas coloidales de hierro, mientras, valores de pH mayores al punto isoelectrico, prevalecen las partículas en la disolución con carga aparente de carácter negativa, el ζ es la carga aparente de la partícula en fase acuosa y depende de las características superficiales y de las condiciones químicas de la fase acuosa.

Previamente, se ha establecido al ion hidrógeno H^+ y al ion hidroxilo OH^- como iones determinantes del potencial, estos, controlan la carga y el potencial de la interfase sólido – líquido particularmente en óxidos minerales [6]. Sin embargo el ζ de los precipitados de hierro además de estar en función de los iones determinantes del potencial influye de manera significativa en la especiación y estructura química superficial del precipitado.

La transición del potencial zeta ζ de los precipitados de hierro, de positivo a negativo está en función del estado superficial que guardan las especies co – precipitadas en la estructura del precipitado de hierro, tal como se encontró en los análisis de espectroscopía de infrarrojo fig 4.8 y 4.9 las cuales muestran los espectros de infrarrojo obtenidos de los sólidos de hierro precipitados de una concentración inicial de Fe^{3+} de 0.18 y 0.36 $mM \cdot L^{-1}$ a pH de 3 a 6.y pH de 7 a 10 respectivamente.

Mientras la fig 4.10 presenta el comportamiento del potencial zeta en función de la modificación del pH para una concentración inicial de 0.18 y 0.36 mM mili $mol \cdot L^{-1}$ de Fe^{3+} . De esta fig, se observa que el potencial zeta positivo de los precipitados de hierro tiende a ser menos positivo con el incremento del pH, debido en parte como se encontró en IR a la tendencia del precipitado sólido a la desorcion/disolución del ion sulfato, seguida de la descomposición del oxi hidroxí sulfato de hierro $Fe(OH)_6(SO_4)$ y la absorción en mayor proporción del ion carbonato tal como se observa en la fig 4.8 y 4.9

El cambio de potencial zeta de positivo a negativo de los precipitados obtenidos de una concentración inicial de 0.18 $mM \cdot L^{-1}$ se da a pH 6.0, con un PIE a pH 5.2, este cambio de polaridad de los precipitados de hierro es debido a la modificación del modo de coordinación entre el Fe^{3+} y las moléculas de ion sulfato como se observa en la fig 4.9.

De esta figura se observa además, que a pH 5 el sulfato se encuentra coordinado de manera bidentada con el Fe^{3+} , con cuatro bandas de absorción características en 980 cm^{-1} , 1058 cm^{-1} , 1124 cm^{-1} y un hombro de absorción en 1200 cm^{-1} mientras a pH 6.0 se presenta la modificación de la coordinación del sulfato con el Fe^{3+} de bidentado a monodentado con tres escisiones de la banda principal del ion sulfato coordinado con el Fe^{3+} , cambiando la magnitud y valor del ζ del precipitado fig 4.10.

De la fig 4.10 se tiene además, que con el incremento del pH, el potencial zeta se hace más negativo, esto, concuerda con la desorción/disolución de los sulfatos co – precipitados en la estructura del precipitado y la descomposición de la fase conteniendo oxi hidroxí sulfato así como a la continua absorción del ion carbonato a la estructura del precipitado.

Por otra parte, de la fig 4.10 se tiene que el ζ de los sólidos de hierro precipitados de una concentración inicial de $0.36\text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ tiende a incrementar su valor negativo alcanzado un máximo a pH 10 esto, es atribuido a la formación de enlaces Fe – O – Si con una banda de absorción en 987 cm^{-1} y la disminución de la frecuencia de las bandas de enlace correspondiente a los sulfatos, y al incremento de la frecuencia de la banda de absorción de los sulfóxidos en 1381 cm^{-1} .

Mientras a valores de pH de 11 a 13 los precipitados de hierro disminuyen su valor negativo de potencial zeta debido, a la elevada fuerza iónica de la solución producto del efecto de grandes adiciones de iones Na^+ y OH^- , para lograr los valores de pH de 11 a 13, disminuyendo el espesor de la doble capa eléctrica y reduciendo el valor negativo del potencial zeta tal como se muestra en la fig 4.10.

Por otra lado, la fig 4.11 muestra el comportamiento del potencial zeta en función de la modificación del pH para una concentración inicial de $0.72\text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} , mientras, la fig 4.12 muestra los espectros de infrarrojo de los precipitados sólidos de hierro obtenidos a pH de 7 a 10 y de una concentración inicial de hierro Fe^{3+} de $0.72\text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$. De la fig 4.11

se observa que los sólidos coloidales de hierro presentan valores de potencial zeta positivos muy pequeños, de hecho a pH 8.0 el valor del potencial zeta está muy próximo a cero.

El cambio de polaridad del potencial zeta de los precipitados de hierro está asociado a la desorción/disolución de los sulfatos coordinado químicamente con el hierro Fe^{3+} formados inicialmente en la estructura superficial del precipitado tal como lo muestran los espectros de infrarrojo obtenidos para los precipitados de hierro de la fig 4.12.

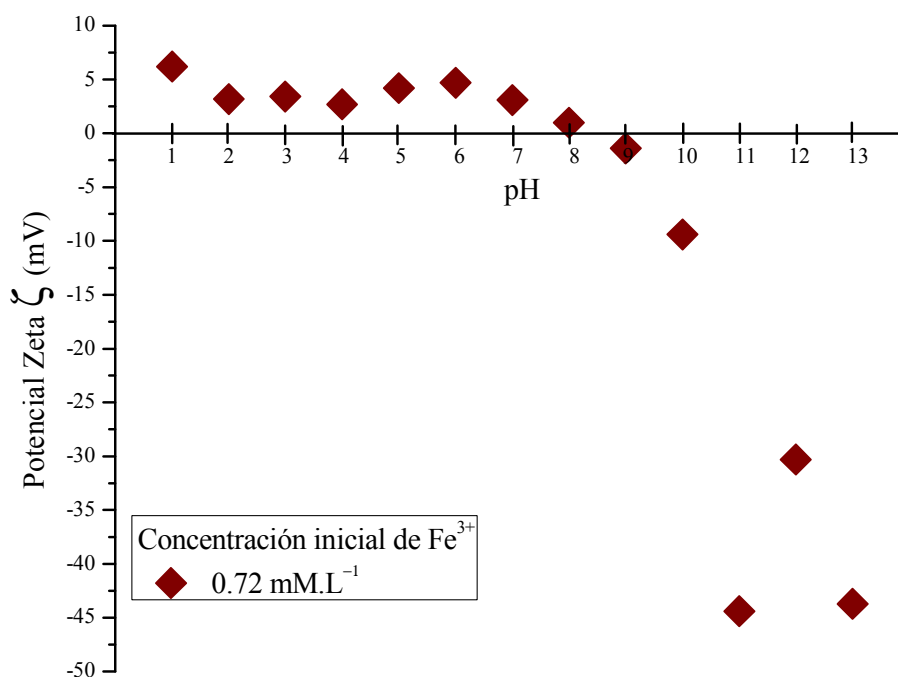


Figura 4.11 Potencial zeta ζ (mV) en función del pH. Concentración inicial de Fe^{3+} $0.72 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

De la fig 4.12 se observa que el espectro de IR de los sólidos precipitados a pH 7 y de una concentración inicial de Fe^{3+} de $0.72 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ presenta fuertes bandas de absorción del enlace del ion sulfato coordinado con el hierro de manera monodentada con tres bandas de absorción en 976 cm^{-1} , 1061 cm^{-1} y 1118 cm^{-1} . Sin embargo a pH 8 estas bandas de enlace disminuyen drásticamente, tal como se observa en dicha figura, alterando, tanto la polaridad como la magnitud del potencial zeta de la interfase precipitado –solución, el ζ

refleja estas diferencias de las especies presentes superficialmente tal como se ha citado en previos trabajos [6].

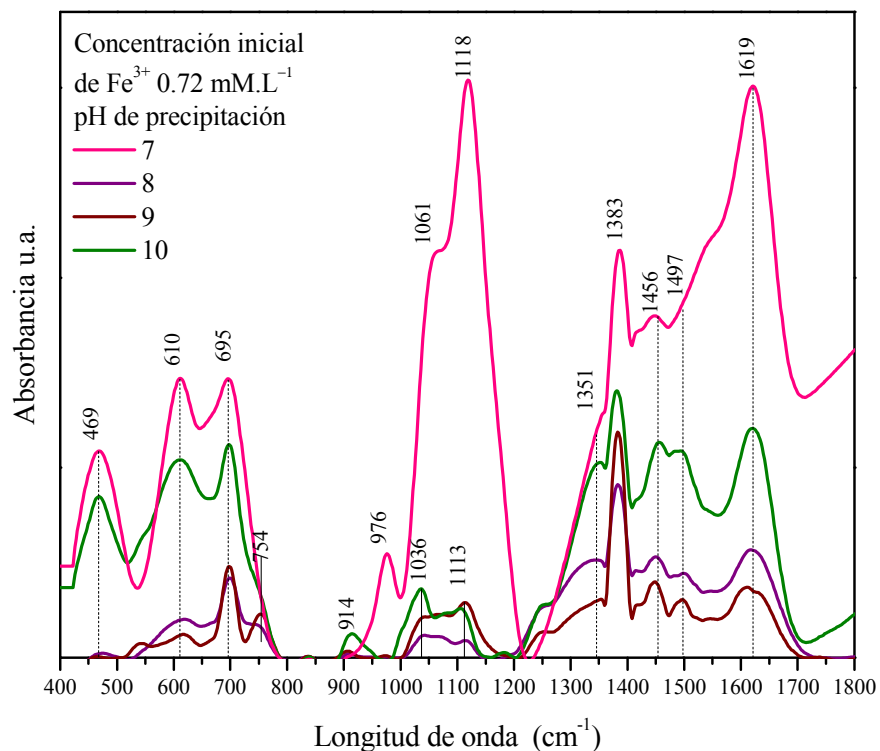


Figura 4.12 Espectro de IR de los precipitados de hierro de 0.72 mM L^{-1} a pH de 7 a 10.

El incremento del valor negativo del potencial zeta con el aumento del pH de la fig 4.11, tal como se observó anteriormente en la fig 4.10, está asociado a la modificación superficial del precipitado, demostrado por el incremento de la frecuencia de las bandas de absorción correspondientes a los iones carbonato, los sulfóxidos y los iones hidroxilo de las moléculas de agua enlazadas estructuralmente en los precipitados de oxihidróxido de hierro mostrados en la fig 4.12.

Por otro lado, el análisis por espectroscopía de infrarrojo, de los precipitados obtenidos de soluciones con concentraciones de hierro inicial de $1.43 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ fig 4.13, muestra claramente la presencia de sulfato coordinado con el hierro de manera bidentada con cuatro bandas de absorción en alrededor de 982 cm^{-1} , 1059 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} y un débil hombro de

absorción en alrededor de 1200 cm^{-1} . Principalmente, a pH entre 3 y 6, se observa además la nula incorporación de especies carbonato a la estructura del precipitado.

Las bandas de absorción en 470 cm^{-1} y 607 cm^{-1} presentes a pH de 4 a 6 tal como se aprecia en la fig. 4.13 corresponden a la fase de lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ y akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$ respectivamente, la banda en 697 cm^{-1} se atribuye a la fase Schwertmanita $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$. Mientras la banda de absorción en 1624 cm^{-1} se asigna al modo de flexión de las moléculas de agua en la estructura del precipitado coloidal de hierro

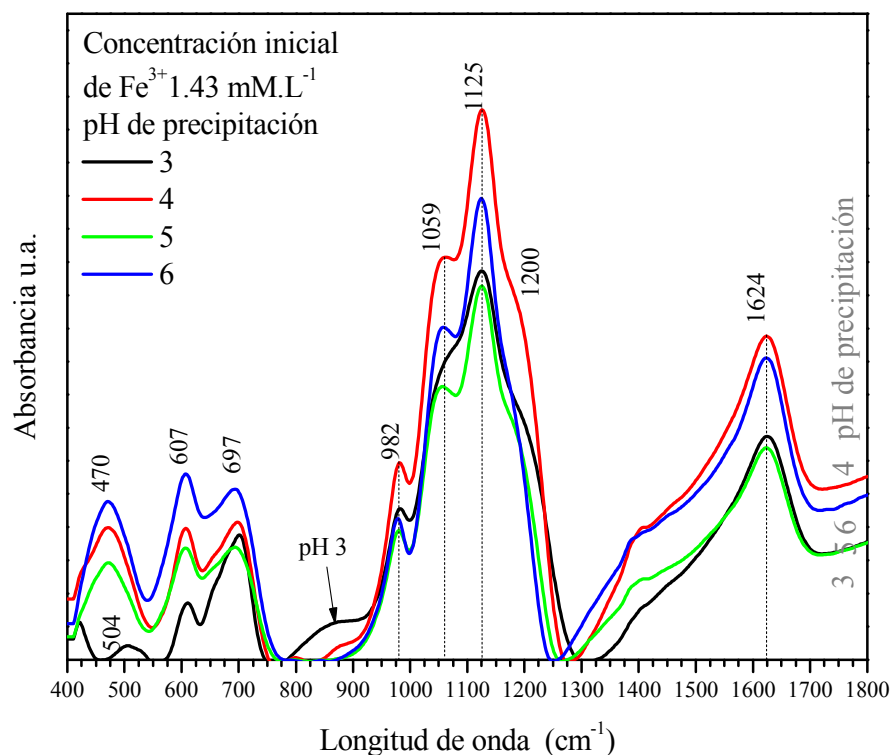


Figura 4.13 Espectro de infrarrojo IR de los precipitados $\text{Fe}^{3+} 1.43\text{ mM L}^{-1}$, pH de 3 a 6.

Por otra parte, la fig 4.14 muestra los espectros de IR de los precipitados de hierro en un rango de pH de precipitación de 7 a 10 y una concentración inicial de Fe^{3+} de 1.43 mM mili $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, se observa, la disolución de los sulfatos incorporados a la estructura del

precipitado a un $\text{pH} \geq 8$, así como la presencia de una fuerte banda de absorción correspondiente al ion carbonato libre en alrededor de 1464 cm^{-1} .

De los resultados de potencial zeta se encontró que los precipitados de hierro de una concentración inicial de hierro de $1.43 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ tienen un PIE = a $\text{pH} 7.5$ por lo tanto la disolución y el cambio de coordinación química del sulfato con el hierro está directamente relacionado con el cambio de la magnitud y valor del ζ de los precipitados de hierro.

En la fig 4.14 se observa que los precipitados de hierro a $\text{pH} 8, 9$ y 10 presentan una ancha banda de absorción centrada en 938 cm^{-1} , asignada a la fase ferrihidrita conteniendo trazas de silicio (Si), creando enlaces $\text{Fe} - \text{O} - \text{Si}$. La presencia de silicio (Si) es atribuida a la descomposición del reactor de vidrio, cabe mencionar que esta fase no se detectó a $\text{pH} 7.0$.

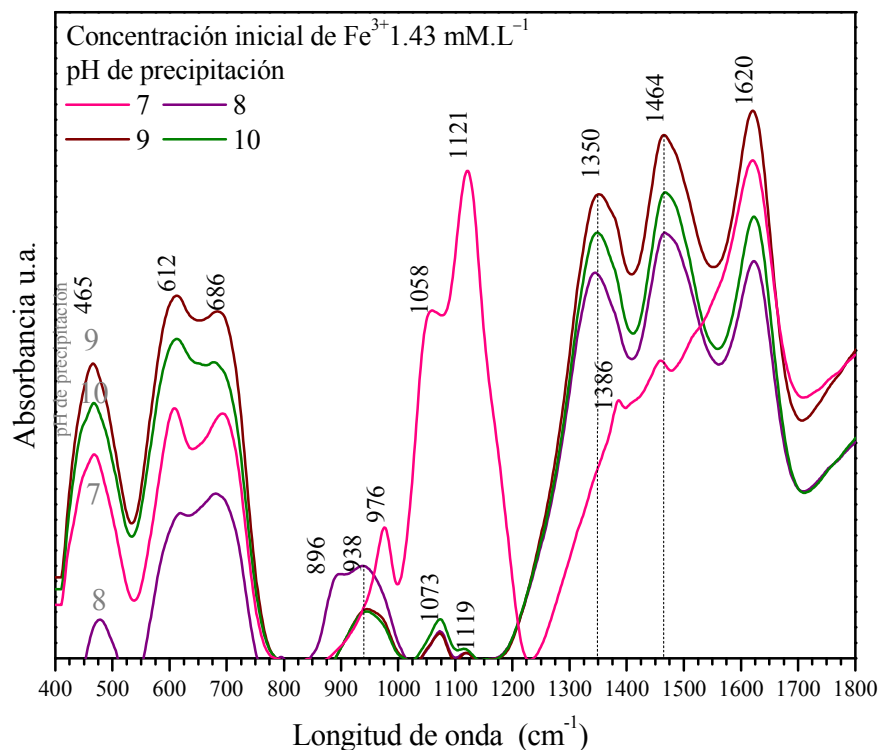


Figura 4.14 Espectro de infrarrojo IR de los precipitados $\text{Fe}^{3+} 1.43 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH entre 7 y 10.

Las bandas de vibración, próximas a 1350 cm^{-1} y 1386 cm^{-1} muestran al azufre sobre la superficie del precipitado de hierro formando un doble enlace con el oxígeno molecular $\text{S}=\text{O}$, donde el oxígeno es químicamente absorbido por el azufre superficial, por otro lado, la banda en 1464 cm^{-1} se asigna a la división del modo vibración ν_3 del ion carbonato CO_3^{2-} producido por la reacción del CO_2 de la atmósfera con la superficie del precipitado de hierro en fase acuosa, mientras, la banda en 1620 cm^{-1} se atribuye al modo de flexión de las moléculas de agua en la estructura del precipitado.

Por otro lado, la fig 4.15 muestra los espectros de IR de los precipitados de hierro obtenidos a pH 11, 12 y 13 de una concentración inicial de Fe^{3+} de $1.43\text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$, las bandas de absorción del ion sulfato asociado con Fe^{3+} prácticamente desaparecen, no obstante que, la concentración de iones sulfato en la solución es relativamente alta.

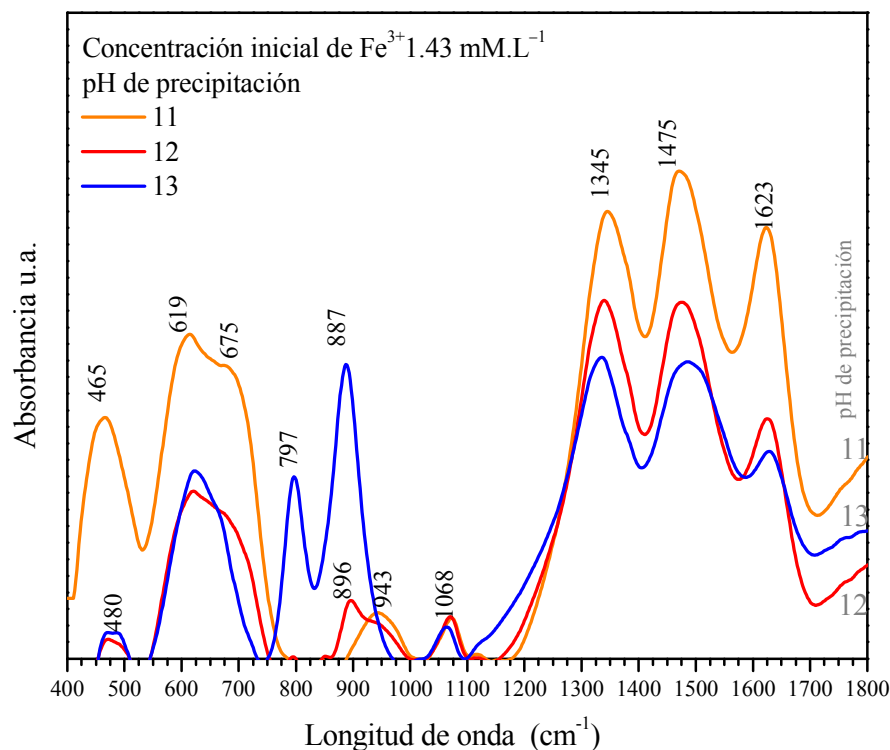


Figura 4.15 Espectro de infrarrojo IR de los precipitados Fe^{3+} 1.43 mM a pH de 11 a 13.

De la fig 4.15, se observa que los sólidos de hierro precipitados de una concentración inicial de $1.43 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH 13 presenta, intensas bandas de absorción en alrededor de; 619 cm^{-1} , 797 cm^{-1} y 887 cm^{-1} las cuales se asignan al grupo de enlace Fe – O de la goetita $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de manera similar, estas bandas de absorción se presentan también en el espectro de IR de los precipitados de hierro obtenidos a pH 13 y de una concentración inicial de Fe^{3+} de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

Los precipitados sólidos obtenidos de la concentración inicial de hierro $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ presentan un punto isoeléctrico a pH 3, sin embargo los espectros de infrarrojo a este pH no muestran diferencias claras con respecto al cambio del potencial zeta de positivo a negativo, por lo tanto este cambio de ζ se atribuye a la elevada concentración de los iones presentes en la solución de precipitación tales como el ion sulfato SO_4^{2-} , ($10.56 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$) y el ion Na^+ y el ion OH^- , provenientes del reactivo modificador de pH.

La presencia de goetita detectada en el espectro de IR de la fig 4.15 a pH 13 y para una concentración inicial de Fe^{3+} de $1.43 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ así como a 2.86 mM mili $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ se comprobó mediante el análisis por difracción de rayos X. La fig 4.16 muestra los patrones de DRX de los sólidos de hierro precipitados de una solución conteniendo inicialmente $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de hierro, en un rango de pH de 3 a 13.

4.1.6 Caracterización por difracción de rayos X de lo precipitados de hierro Fe^{3+} .

Los resultados encontrados, muestran generalmente la formación de sólidos de naturaleza débilmente cristalina, no presentan planos cristalinos, sólo a pH 13 y concentraciones iniciales de hierro de 1.43 y $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$, se obtiene un sólido cristalino, identificado con el patrón de difracción de la JCPDS – ICDD 002–0272 como goetita de celda cristalina ortorrómbica, tal como se muestra en la fig 4.16

La formación de núcleos de óxido hidróxido de hierro débilmente cristalinos juega un papel primordial en el proceso de transformación de una fase sin arreglo atómico, a otra con

estructura cristalina bien definida, por lo cual los óxidos hidróxidos de hierro formados inicialmente actúan como precursores de la fase cristalina goetita.

En trabajos anteriores, se ha identificado la formación de varios oxihidróxidos de hierro como la ferrihidrita δ - FeOOH , la cual es un producto meta-estable de la oxidación de precipitados tipo “green rust-2 ($\text{GR } 2+ - \text{CO}_3$) $\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+} (\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ siendo el producto final la fase cristalina goetita [17, 28, 82], tal como se encontró en éste trabajo de investigación, sin embargo este fenómeno se presentó solamente a pH 13 y con relativamente altas concentraciones de hierro 1.43 y $2.86 \text{ mM} \cdot \text{L}^{-1}$.

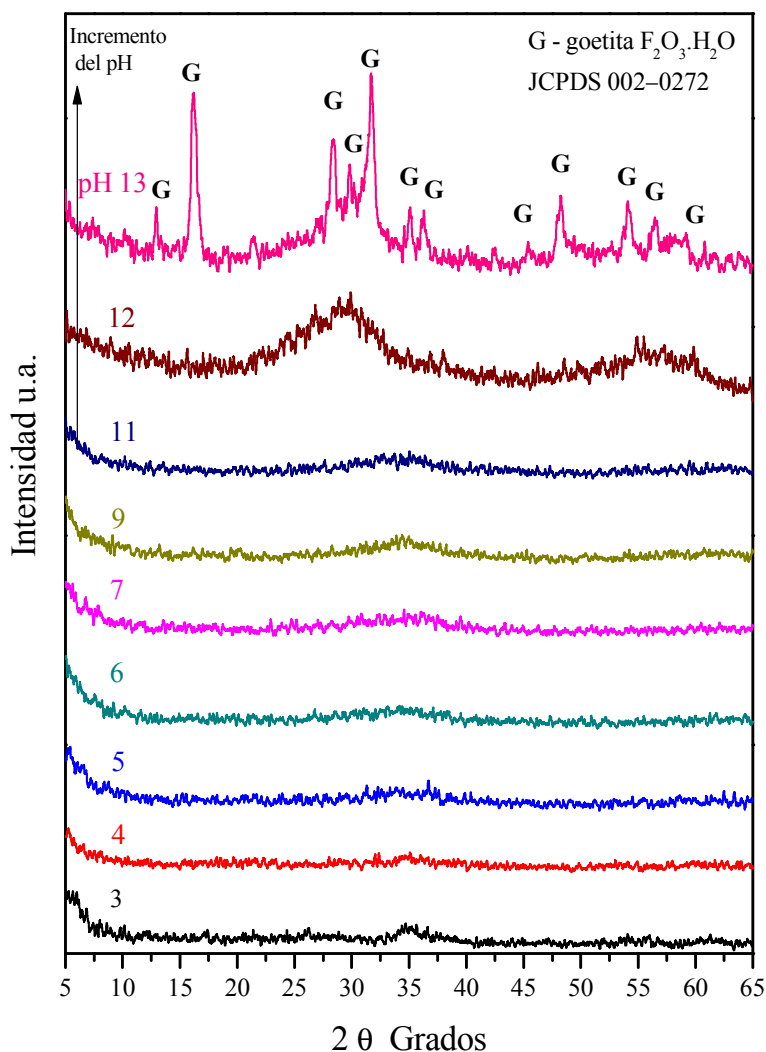


Figura 4.16 DRX de los precipitados de hierro. 2.86 mM de Fe^{3+} inicial.

Por lo tanto, la transformación de los oxihidróxidos de hierro débilmente cristalinos a una fase cristalina involucra un proceso de disolución, seguida por la nucleación y crecimiento de la fase goetita y este proceso se favorece en soluciones muy alcalinas y concentraciones iniciales de hierro de 1.43 y 2.86 mM·L⁻¹.

4.1.7 Fuerza iónica y concentración de azufre durante la precipitación de hierro Fe³⁺.

Para la determinación del ambiente eléctrico de la solución es decir de la fuerza iónica I , se analizó mediante ICP la concentración del ion azufre y hierro en solución para cada pH posterior a la precipitación, en lo que respecta al azufre, este, se encuentra en solución como ion sulfato, tal como se muestra en el diagrama de estabilidad termodinámica Eh – pH del sistema Fe – S – H₂O fig 4.1.

Bajo condiciones de pH fuertemente alcalinas especialmente a pH 11, 12 y 13 se genera un ambiente químico con una elevada fuerza iónica (I) de alrededor de 0.03, 0.04 y 0.25, respectivamente, estimada de la ecuación $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$ (3.1) considerando la molalidad (m_i) de los principales iones en solución y su valencia (z_i), la elevada concentración de iones OH⁻ SO₄²⁻, Na⁺, ocasiona cambios en la naturaleza fisicoquímica de la dispersión y en la superficie del sólido precipitado modificando sus propiedades tal como se ha visto anteriormente.

El ion SO₄²⁻ es la especie termodinámicamente más estable en el rango de valores de potencial de óxido reducción estudiados, la fig 4.17 muestra el comportamiento de la concentración de azufre posterior a la precipitación en función del pH para todas las concentraciones de hierro estudiadas.

Se encontró que el contenido de azufre en solución disminuye con el inicio de la precipitación a pH 3.0, indicando la incorporación de especies sulfato a la estructura sólida del precipitado de hierro comprobando los resultados obtenidos por espectroscopía de infrarrojo, esto, demuestra la formación de núcleos de óxido/oxihidróxido/sulfato básico de hierro durante la formación del precipitado y no solamente superficialmente.

Además, de la fig 4.17, se observa, que una vez que se da la precipitación total de hierro a pH 4.0, la concentración de azufre prácticamente no varía, está se mantiene constante hasta el pH 10. Entretanto, para las soluciones fuertemente alcalinas pH 11 a 13, ocurre la descomposición de las especies de oxi hidroxí sulfato de hierro, liberando especies azufre de la superficie sólida a la solución e incrementando la concentración de azufre tal como se aprecia en la fig. 4.17 situación similar se presentó para la concentración de hierro en solución.

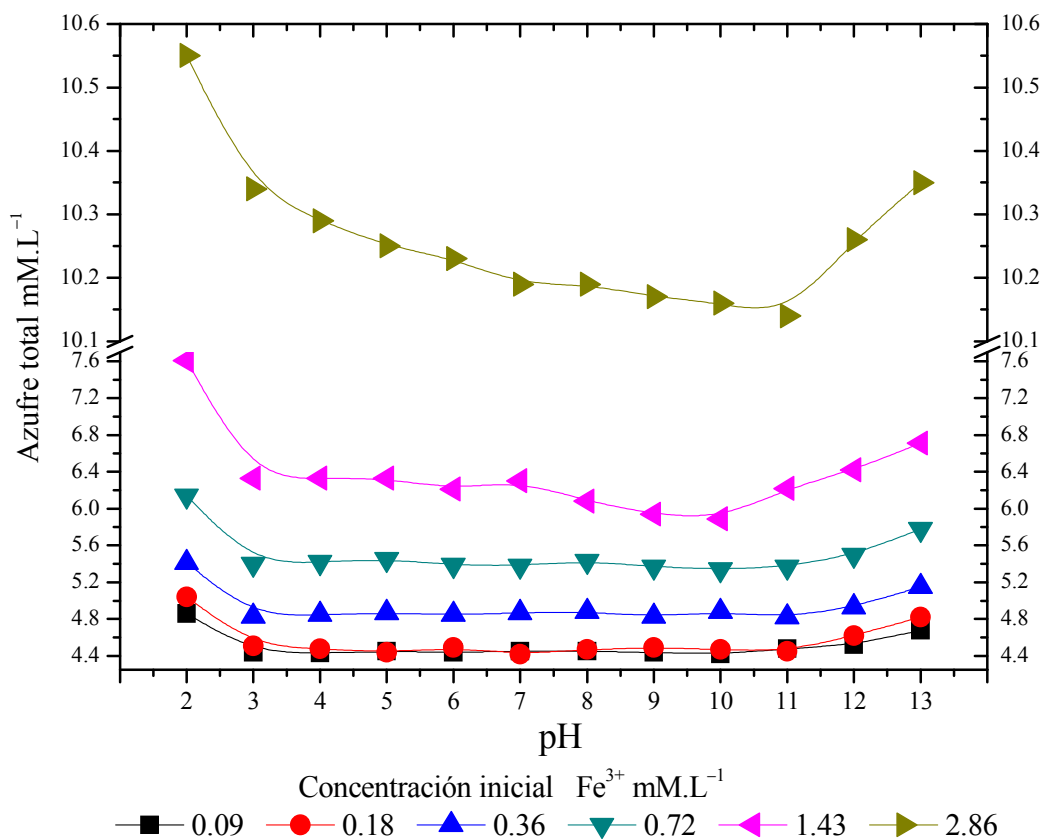


Figura 4.17 Concentración de Azufre mM (mol·L⁻¹) en función del pH de precipitación.

En lo que respecta a las pruebas de precipitación de soluciones conteniendo concentraciones iniciales de hierro de 1.43 y 2.86 mM mili mol·L⁻¹, el azufre en solución disminuye gradualmente con el incremento del pH, esto hasta un pH 10, indicando la continua incorporación de especies sulfato a la estructura química del precipitado de hierro;

sin embargo, posteriormente a pH 11 a 13, la descomposición de los productos sólidos de hidroxí/sulfato de hierro procede tal como para las soluciones con menores concentraciones de hierro.

4.1.8 Comportamiento del potencial óxido reducción en la precipitación de hierro.

La fig 4.18 muestra el comportamiento del ORP (RmV), para la menor y mayor concentración inicial de Fe^{3+} . El potencial de ORP se registró después de la titulación del pH, usando un potenciómetro Orión combinado con un electrodo de platino, los resultados obtenidos se expresan en relación al electrodo estándar de hidrógeno. La continua variación del potencial de ORP con el pH, indica la participación de reacciones electroquímicas durante todo el pH de precipitación de hierro, para todas las concentraciones probadas, esto significa un continuo intercambio de electrones entre las especies sólidas y acuosas contenidas en el sistema de precipitación lo cual confirma los resultados obtenidos en los espectros de infrarrojo IR.

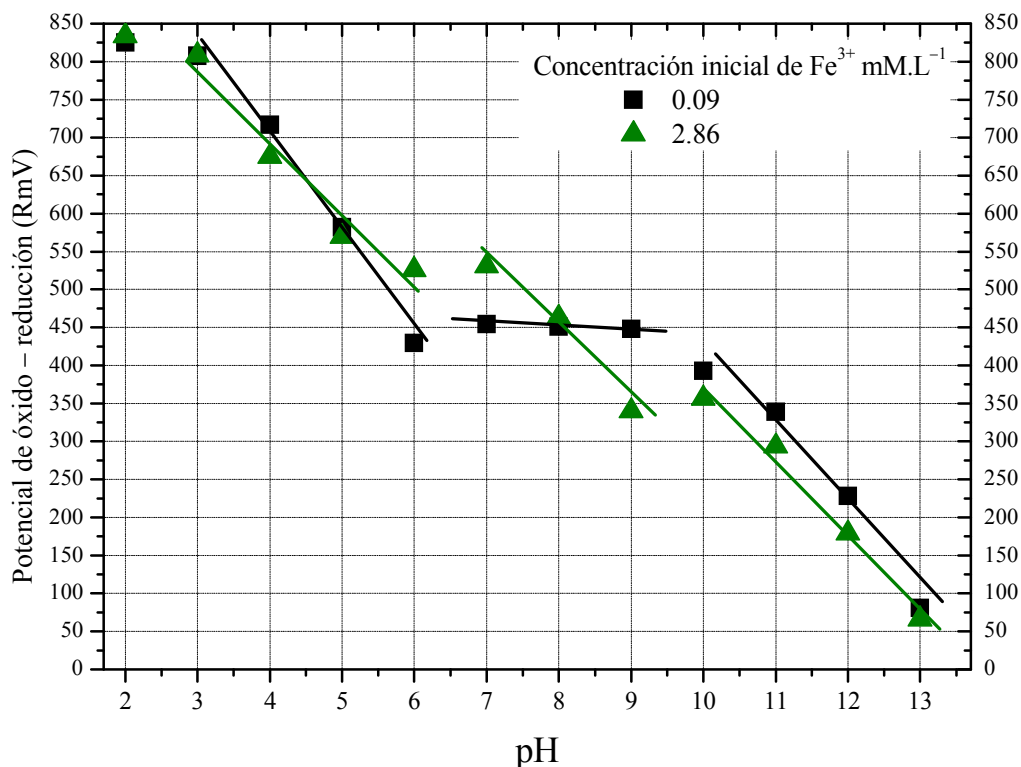


Figura 4.18 Potencial de óxido – reducción (RmV) en función del pH de precipitación.

De la fig 4.18, se observa además, diferentes pendientes y por tal diferentes mecanismos de reacción, en zonas de pH de 3 a 6, de 7 a 9 y de 11 a 13 similar a los resultados encontrados en IR, involucrando diferentes mecanismos de intercambio y compartición de electrones entre las especies sólidas y acuosas formadas con los iones OH^- , SO_4^{2-} , ion carbonato y la estabilidad química de las moléculas de agua.

De la fig 4.18, a pH de 7 a 9 y con concentraciones diluidas de hierro inicial de $0.09 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ el ORP prácticamente no varía esto es debido a las mínimas diferencias del volumen de NaOH 1 m agregado a la solución para titular el pH, situación que estabiliza el ORP y no se presenta un intercambio significativo de electrones entre las especies sólidas y acuosas y por tal una nula variación del potencial óxido reducción en esta zona de pH.

Previamente se ha establecido, que el potencial OR de la solución, representa la habilidad de intercambiar electrones ^[34]. Durante el proceso de titulación del pH y en presencia de hierro, el sistema tiende hacia un ambiente reductor, las especies sólidas y acuosas constantemente tienden a ganar electrones

Se encontró además, que el potencial de ORP disminuye gradualmente con el incremento del pH de precipitación hasta +80 y +66 (mV) a pH 13 esto para la menor y mayor concentración de Fe^{3+} inicial respectivamente tal como se aprecia en la fig 4.18, la continúa adición de iones Na^+ y iones OH^- modifican el potencial ORP de la dispersión de precipitados, se cita que el potencial, está en función, de la concentración de especies acuosas en la pulpa ^[25]. De la fig 4.18 se observa generalmente la tendencia del potencial de ORP de desplazarse hacia el lado más negativo, más reductor.

4.1.9. Medición del oxígeno disuelto durante la precipitación.

En algunos estudios, la disminución del potencial OR hacia valores más negativos se ha atribuido a la pérdida del oxígeno disuelto en la solución ^[8]. Así también se ha citado que se tienen potenciales OR significativamente más bajos en soluciones desoxigenadas que en soluciones oxigenadas ^[8]. Sin embargo en este trabajo de investigación, no se presentó el

mismo efecto descrito, debido posiblemente a la apertura del sistema de reacción a la atmósfera o bien a la naturaleza fisicoquímica de la pulpa de precipitación (pulpa = sólidos precipitados más agua).

La fig 4.19 presenta el comportamiento del contenido de oxígeno disuelto (OD) mM (mili mol·L⁻¹) en la dispersión sólido – líquido, en función del pH y la concentración inicial de hierro, se observa que la concentración de OD prácticamente no varía con el pH de precipitación, por lo tanto, la formación de los productos sólidos de hierro tipo oxihidróxidos no involucran al oxígeno disuelto en su transformación.

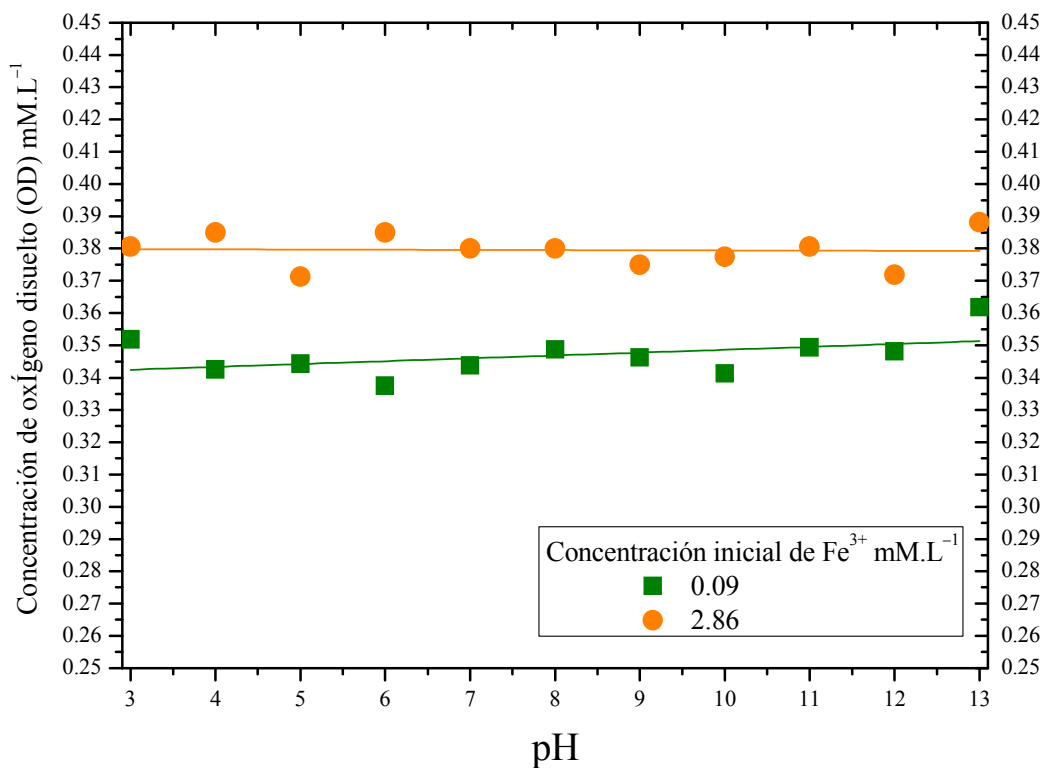


Figura 4.19 Concentración de oxígeno disuelto mM·L⁻¹ en función del pH.

4.1.10 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los precipitados.

Los precipitados de hierro sólidos obtenidos en cada valor de pH se caracterizaron por MEB en conjunto con microanálisis por dispersión de energías EDS, análisis semicuantitativos. La fig 4.20 muestra los análisis de EDS de los sólidos de hierro precipitados de una concentración inicial de $0.18 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH 4, 7, 10 y 13, se encontró una ligera disminución del contenido de hierro en el sólido coloidal con el incremento del pH, mientras que el oxígeno se encuentra en mayor cantidad y aumenta con el pH, el oxígeno presente en los precipitados proviene del grupo OH^- de las moléculas de agua, inclusive, los cationes como el Si, Na, Ca y Mg reemplazan al hierro en la estructura del precipitado, mientras el azufre es la especie en menor proporción en el sólido precipitado de hierro.

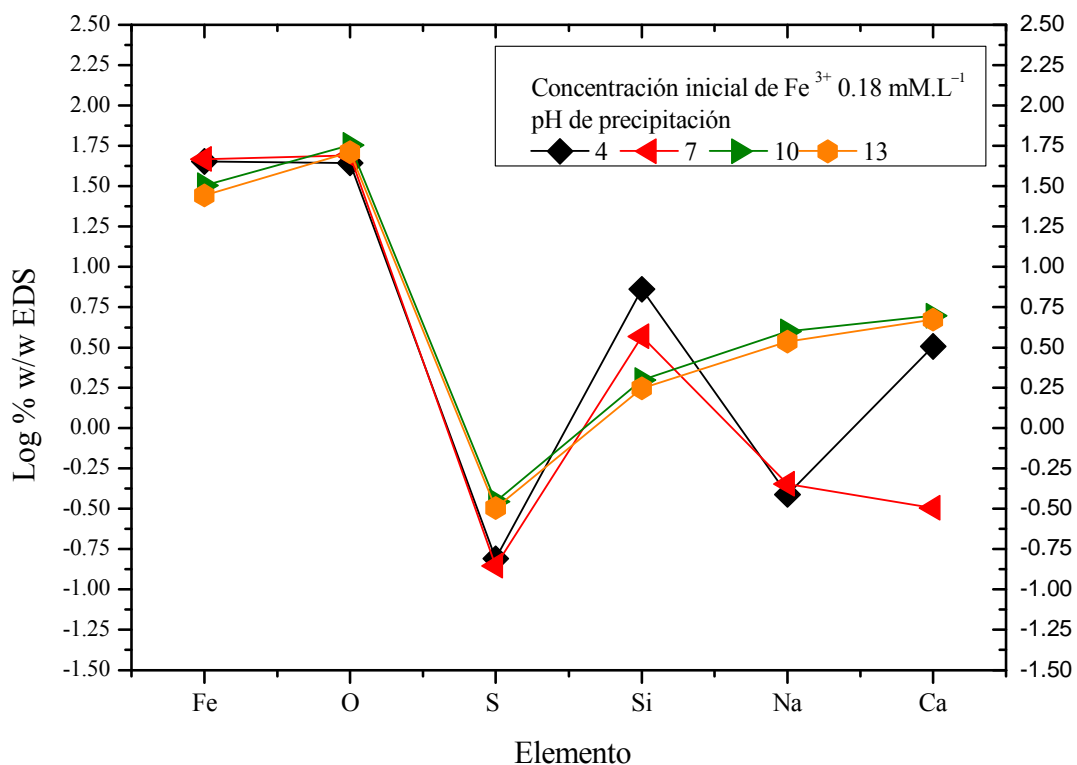


Figura. 4.20 Log % w/w EDS de los elementos presentes en los precipitados sólidos de hierro de una concentración inicial de Fe^{3+} de $0.18 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

La fig 4.21 muestra una micrografía de MEB de los precipitados de hierro formados de una concentración inicial de hierro de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} , se observa una amplia variedad de tamaños de partículas de morfología prismática con bordes lisos y angulares. Por otro lado, el EDS de la fig 4.22 indica un mayor contenido de hierro en el sólido precipitado de una concentración inicial de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ respecto a la de $0.18 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} mencionada anteriormente.

Se observa además, que el oxígeno en el sólido se encuentra en mucho menor proporción respecto a los precipitados obtenidos con menores concentraciones iniciales de hierro y tiende a disminuir con el aumento de la alcalinidad del sistema, similarmente el azufre disminuye con el pH, mientras los cationes como el Na o el Si tienden a mantenerse en relativa baja concentración. La presencia de silicio en los precipitados de hierro es debido a la disolución de las paredes del reactor y su incorporación en la estructura del precipitado, tal como se encontró en algunos de los espectros de infrarrojo, mostrados anteriormente.

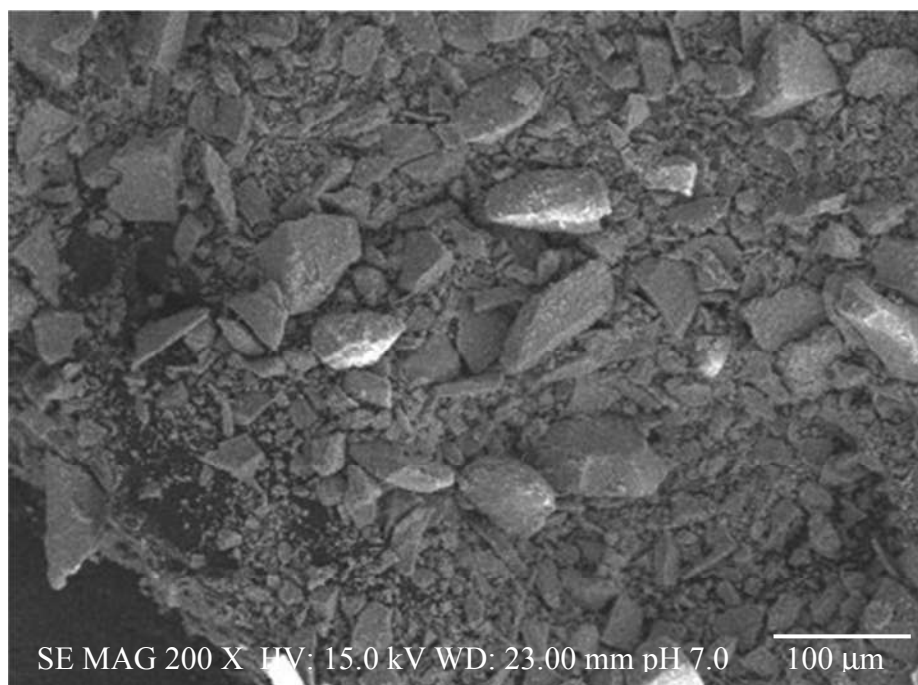


Figura. 4.21 Micrografía–MEB de los precipitados de Fe^{3+} a pH 7.0 y $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

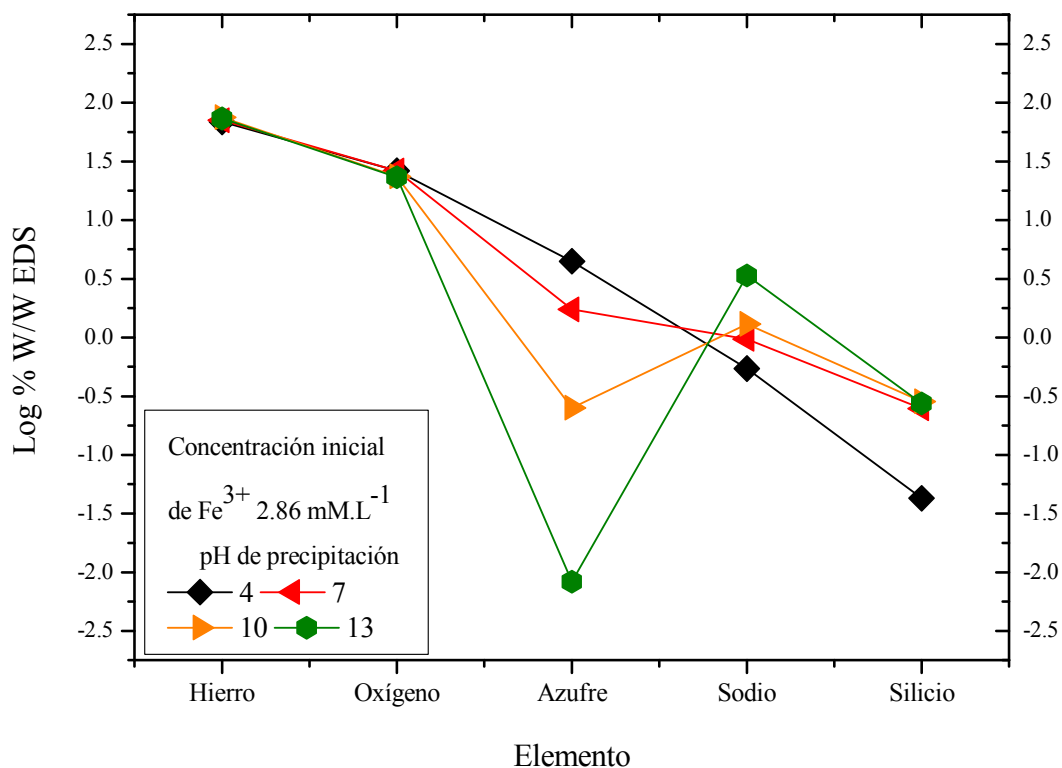


Figura 4.22 Log % w/w EDS de los elementos presentes en los precipitados sólidos de hierro de una concentración inicial de Fe^{3+} de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.1.11. Análisis termodinámico del sistema experimental Fe – S – H_2O .

De los resultados obtenidos en los análisis químicos por ICP, de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR y difracción de rayos X DRX de las fases precipitadas y co – precipitadas de soluciones conteniendo diversas concentraciones de inicio de: hierro férrico Fe^{3+} y azufre como ion sulfato en un amplio rango de pH de 3 a 13, se construyó el diagrama de estabilidad termodinámica Pourbaix Eh – pH metaestable, empleando los datos de los valores de ΔG citados en la literatura y en el software factStage versión 8.0.^[78, 83].

El diagrama Eh – pH de la fig 4.23 muestra las zonas de estabilidad termodinámica de las fases sólidas de hierro precipitadas y de las especies en solución, en particular para el

sistema Fe – S – H₂O [78, 83]. Para la construcción de este diagrama y de los resultados encontrados en la caracterización, se diseñaron las siguientes reacciones químicas presentadas en el apéndice 1 tabla A.1, y usando los datos de energía libre de formación de la tabla A.2 apéndice 1 datos tomados de la literatura [78, 83].

De la fig 4.23 se observa que a valores de potencial electroquímico (Eh) relativamente más positivos zonas fuertemente oxidantes del diagrama Eh – pH, los principales productos sólidos formados son los oxihidróxidos de hierro como la lepidocrocita, la akaganeita y oxihidróxido sulfatos de hierro como la Schwertmanita. De la fig 4.23 se observa además las regiones de estabilidad termodinámica de algunas de las especies acuosas de complejos de hierro formadas a diferentes valores de pH y potencial Eh. Se observa además, la amplia zona de estabilidad termodinámica de los iones sulfato y de los hidróxidos de hierro Fe³⁺.

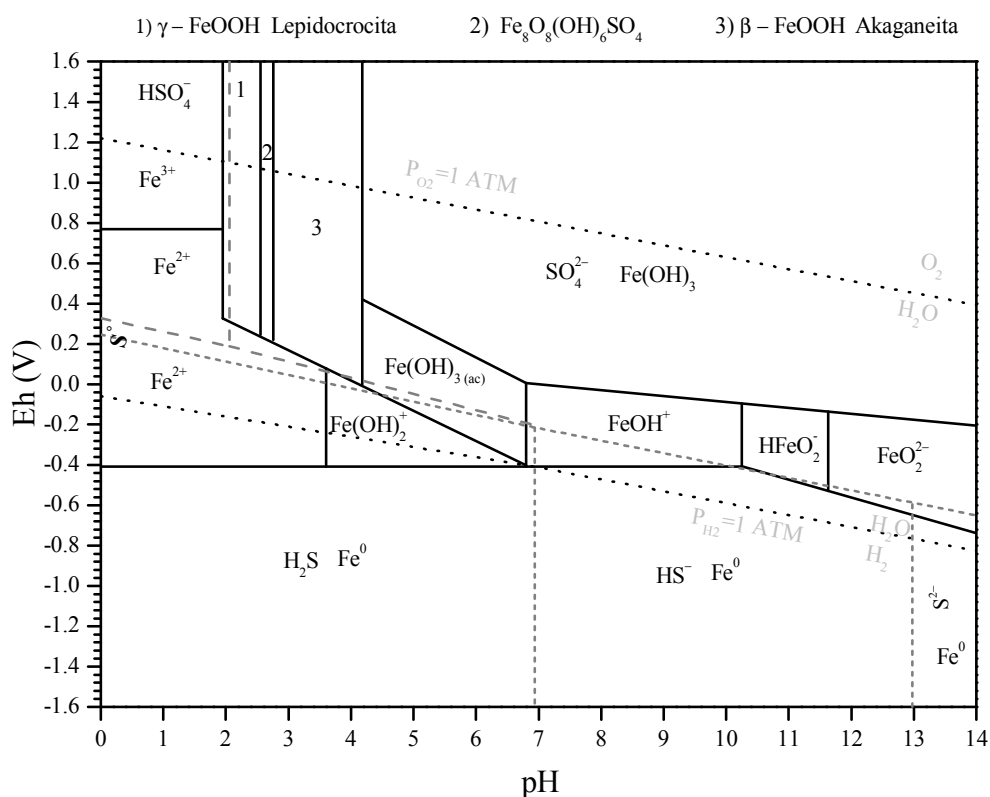


Figura 4.23 Diagrama Eh – pH sistema metaestable Fe – S – H₂O, construido de datos experimentales.

4.1.12. Regla de las fases de Gibbs.

Termodinámicamente es posible tratar todos los equilibrios heterogéneos por medio del principio conocido como regla de las fases de Gibbs, ^[34]. El estado de equilibrio se alcanza cuando el contenido de energía libre del sistema se encuentra en un mínimo para el conjunto de variables dado. Se puede presentar un estado inestable es decir un equilibrio metaestable donde el equilibrio estable es tan lento que el sistema parece no llevar a cabo cambio alguno con el tiempo. Consideraciones análogas indican que el mínimo número de constituyentes necesario para describir la composición de todas las fases en el sistema hierro – agua – sulfato es tres componentes ^[34].

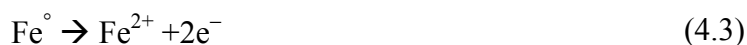
$$F = (C - P) + 2 \quad (4.2)$$

Los grados de libertad del sistema quedan especificados por la ecuación (4.2) donde P es el número de fases en el sistema, C representa los componentes involucrados y F los grados de libertad. Por lo tanto en un sistema como el descrito esta sección, con tres componentes y dos fases, el número de grados de libertad o varianza es 3.

Esto nos dice que el equilibrio entre las diversas fases de un sistema es posible sólo si la energía libre molal parcial de cada constituyente de una fase es igual a la del mismo constituyente en cada una de las restantes por lo que la energía libre molal parcial de un constituyente de una fase es función de la concentración, el pH y la temperatura ^[34].

4.2. Precipitación de hierro ferroso Fe^{2+} de soluciones conteniendo sulfato.

La presencia de hierro ferroso en las pulpas minerales, es atribuida a la corrosión del hierro del acero de los medios de molienda así como, a la migración del hierro contenido en los sulfuros minerales tales como la pirita, entre otros, donde el hierro metálico pierde un par de electrones (se oxida) según la reacción (4.3) y pasa a solución como Fe^{2+} . Previos trabajos han citado que el hierro presente en la estructura cristalina de los sulfuros, se encuentra como Fe^{2+} , y éste se libera como hierro ferroso a la solución [4, 84]. Por tal razón es importante estudiar el comportamiento de la precipitación de hierro de soluciones conteniendo ambos estados de oxidación de hierro acuoso Fe^{2+} y Fe^{3+} .



Además, el ion ferroso puede formar iones acuosos complejos (FeOH^{+}) dependiendo del pH, el potencial de oxidación y la concentración del ion ferroso, tal como se establece en el diagrama de estabilidad termodinámica presentado en la fig 4.23.

4.2.1 Fisicoquímica de la dispersión sólido – líquido durante la precipitación de Fe^{2+} .

En esta sección, se presenta el estudio de la fisicoquímica de la solución y la naturaleza superficial de los sólidos obtenidos en la precipitación de Fe^{2+} de soluciones conteniendo sal de sulfato ferroso en concentraciones de Fe^{2+} , similares a las estudiadas en la precipitación de hierro férrico, de 0.09 a 2.86 mM (mili mol L^{-1}), con proporciones de azufre entre 0.1 y 3.18 mM (mili mol L^{-1}), es decir, de 3.19 mg L^{-1} a 102.8 mg L^{-1} de azufre, o bien de 9.6 mg L^{-1} a 305.8 mg L^{-1} como ion sulfato SO_4^{2-} para la menor y mayor concentración de Fe^{2+} , respectivamente.

El pH de la solución se tituló con NaOH 1 m, empleando 1 L de disolución para cada valor de pH de precipitación estudiado, la solución se agitó vigorosamente durante toda la prueba en un reactor totalmente abierto a la atmósfera. El pH, resultante de la disolución de la sal

de sulfato ferroso para todas las concentraciones de Fe^{2+} estudiadas, fue alrededor de 5.2, a partir de este valor se procedió a la titulación del pH para eliminar al hierro ferroso de la solución.

Los resultados experimentales encontrados muestran que en soluciones con concentraciones iniciales de Fe^{2+} muy diluidas, por ejemplo $0.09 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$, prácticamente todo el hierro ferroso en solución experimenta la oxidación a ion férrico Fe^{3+} , debido a las condiciones oxidantes del medio acuoso, el precipitado resultante es muy similar al obtenido en la precipitación de Fe^{3+} , con el aumento de la concentración inicial de Fe^{2+} y el pH de precipitación, se forma un precipitado de color negro con propiedades magnéticas.

Durante las pruebas de titulación del pH, es claramente visible que el primer sólido en aparecer presenta una tonalidad verdosa, precipitado tipo Green Rust – 2, el cual en cuestión de segundos, modifica su apariencia y da lugar a un precipitado negro, producto de la oxidación del hidróxido ferroso, a óxido de hierro (magnetita) Fe_3O_4 similar situación ha sido reportado en otras investigaciones ^[17].

Este producto intermedio se ha identificado como un compuesto del tipo Green rust GR – 2 ($\text{Fe}_4^{(2+)} \text{Fe}_2^{(3+)}(\text{OH})_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) involucrando coordinación con el ion carbonato, el cual se absorbe de la atmósfera ^[17, 42], este compuesto meta–estable por las condiciones químicas de la pulpa, se transforma en magnetita termodinámicamente estable.

La nucleación de este tipo de precipitados se atribuye, a la oxidación parcial del hierro ferroso Fe^{2+} , a férrico Fe^{3+} . La fig 4.24 presenta la concentración de hierro ferroso, en función del pH de precipitación para una concentración inicial total de hierro de 2.86 mM (mili mol L^{-1}), la concentración de ion ferroso se obtuvo mediante volumetría, determinando al hierro ferroso en solución tal como se ha descrito en secciones anteriores, la fig 4.24 muestra la coexistencia de hierro ferroso Fe^{2+} y hierro férrico Fe^{3+} en solución principalmente a valores de pH previos a la aparición del primer sólido de precipitación. La presencia de los dos estados de oxidación da a lugar la precipitación de especies sólidas magnéticas tipo Fe_3O_4 .

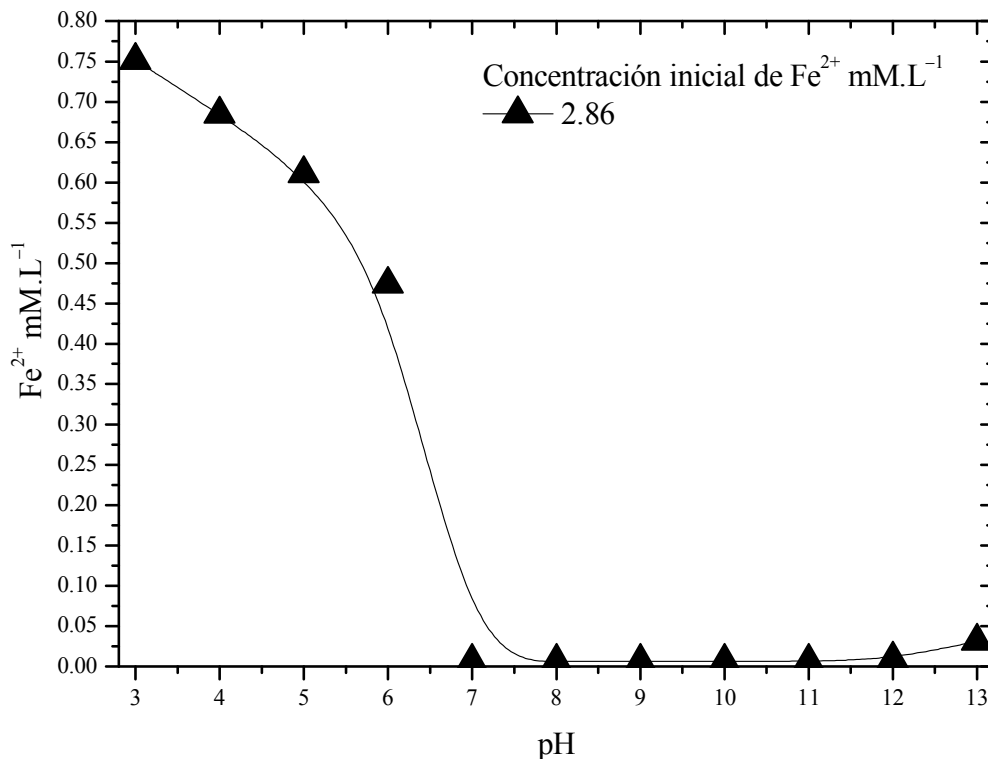


Figura 4.24 Concentración de Fe²⁺ mM·L⁻¹ en función del pH de precipitación.

De los datos experimentales se tiene que, la aparición del primer precipitado visible es aproximadamente a un pH 6, es decir, a valores de pH entre 3 y 5 el 22 % del hierro total inicial en solución permanece aun como Fe²⁺, esta pre oxidación del ion ferroso, da a lugar a la precipitación inicial de un compuesto tipo GR-2 y su subsecuente oxidación a magnetita.

4.2.2. Variación del ORP y del OD durante la precipitación de Fe²⁺.

Para todos los valores de pH de precipitación estudiados se monitoreó y registró el potencial de óxido reducción ORP (RmV), la conductividad eléctrica de la dispersión κ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y la concentración de oxígeno disuelto OD (mM). La fig 4.25 muestra el progreso del potencial de ORP en función del pH, para la menor y mayor concentración de Fe²⁺ experimentadas. Independientemente de la concentración inicial de Fe²⁺, el potencial ORP tiende a disminuir con el incremento del pH, sin embargo, la disminución es mucho

más drástica para la concentración de 2.86 mM L^{-1} teniendo valores negativos de ORP de -75 mV a pH 7 y un máximo valor de -600 mV a pH 13, situación que le da a la solución una tendencia fuertemente reductora.

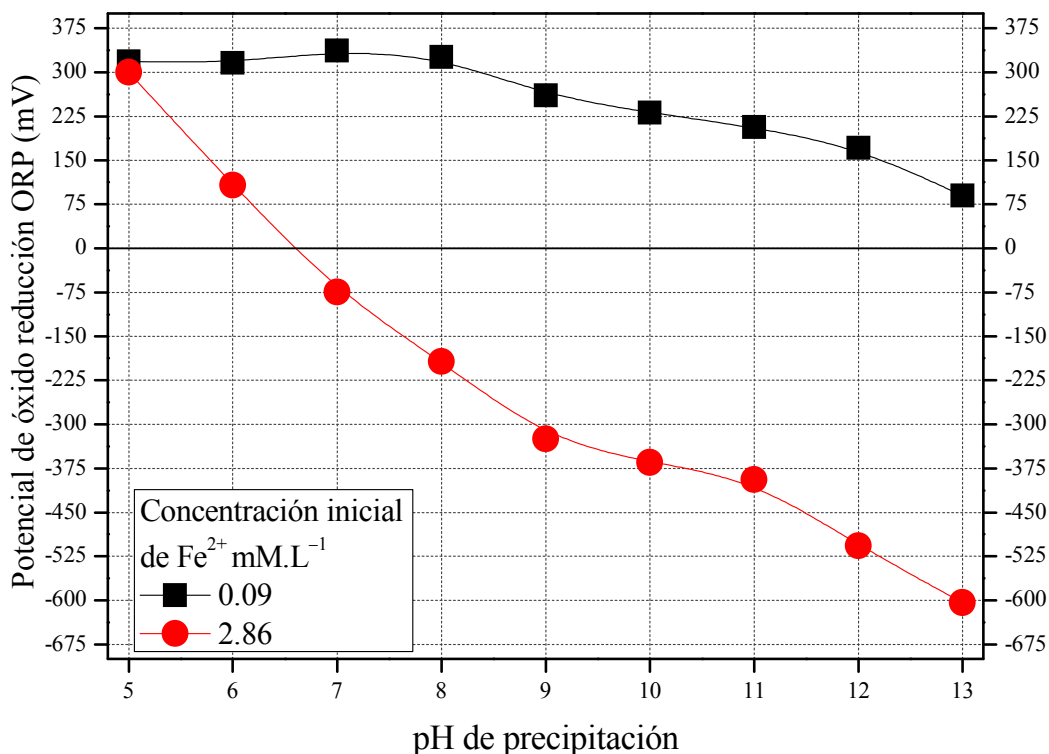


Figura 4.25 Potencial de óxido – reducción ORP (mV) en función del pH. Fe^{2+}

La disminución del ORP está asociada con la participación de reacciones que involucran transferencia de electrones por ejemplo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. La naturaleza química y física de las partículas obtenidas en la precipitación alcalina del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, depende fuertemente de la presencia y del estado de oxidación de los iones hierro contenidos en solución. La transición de un ORP positivo a negativo empata con la precipitación prácticamente total del hierro a pH 7, tal como se presentó en la fig 4.24.

El continuo y drástico descenso del ORP con el incremento del pH, indica la gradual transferencia de electrones entre las especies químicas sólidas y acuosas y por tal el fuerte

consumo del oxígeno disuelto tal como lo muestra la fig 4.26 registrado para la máxima concentración de Fe^{2+} estudiada 2.86 mM, mientras el OD contenido en la dispersión de precipitados de soluciones conteniendo Fe^{2+} inicial de 0.09 mM disminuye con el pH de precipitación, pero en mucho menor proporción.

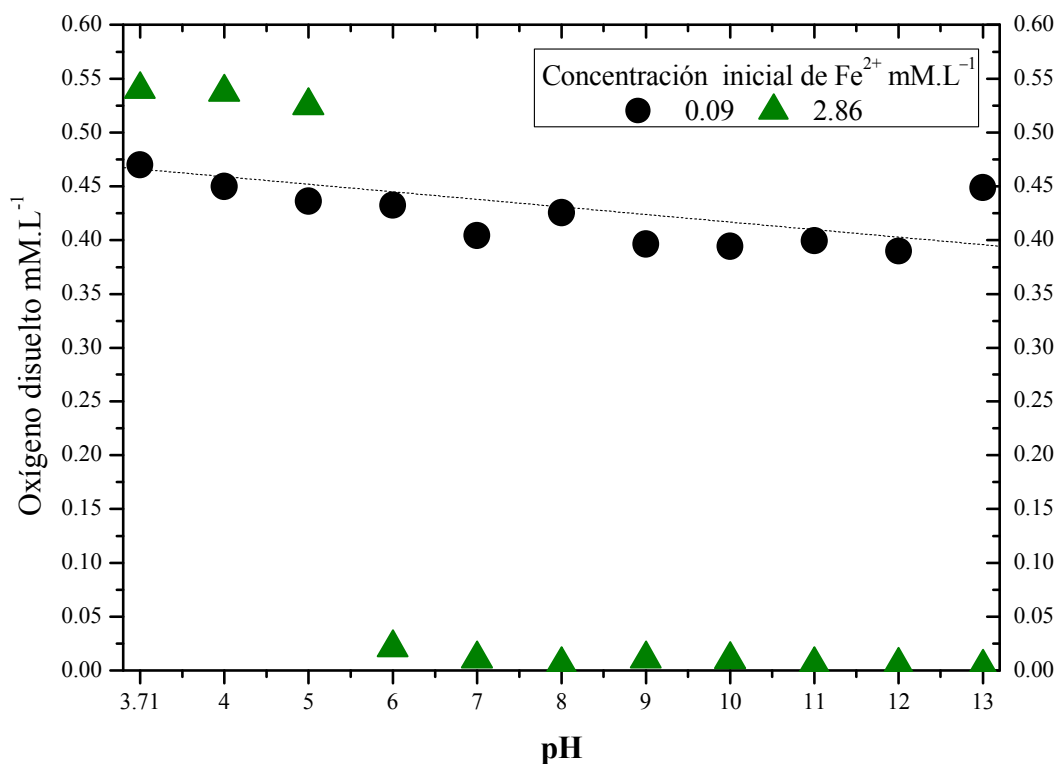


Figura 4.26 Concentración de oxígeno disuelto mM L^{-1} en función del pH de precipitación.

Los valores negativos del ORP en la concentración de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$, se deben en parte al rápido consumo de oxígeno disuelto mostrado en la fig 4.26, por efecto de las reacciones de oxidación de los sólidos formados, sin embargo, no obstante la eliminación total del hierro en solución a pH 7.0, la continua adición de NaOH 1 m para incrementar el pH de la solución contribuye a la transferencia de electrones entre las especies sólidas y acuosas presentes en la solución y por lo que tanto el OD como el ORP continúan disminuyendo tal como se observa en la fig 4.25 y 4.26 principalmente para una concentración inicial hierro ferroso de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por otro lado, las mediciones de conductividad eléctrica κ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) registradas antes y después de la precipitación del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, tienen una tendencia clara a aumentar gradualmente, tanto con la concentración de hierro inicial como con el pH, la adición de NaOH 1 M le provee a la disolución mayor proporción de iones con carga, para la transferencia de electrones en la fase acuosa y entre las especies sólidas y acuosas y por tal el incremento de κ con el pH de precipitación.

4.2.3. DRX de los precipitados de hierro ferroso.

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos de coloración negra y con propiedades magnéticas, obtenidos de la precipitación del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de soluciones conteniendo 2.86 mM (mol L^{-1}) inicial de hierro total, así como iones sulfato y un pH precipitación de 5 a 13, se muestran en la fig 4.27.

Los difractogramas para los precipitados de hierro a pH 5.0 muestran un patrón débilmente cristalino con algunos picos de relativa baja intensidad, mientras en el precipitado obtenido a pH 6 se identifican los picos correspondientes a la fase de magnetita Fe_3O_4 de celda cristalina cúbica centrada en las caras, identificado con el patrón de difracción de JCPDS 011 – 0614 y es termodinámicamente estable en todo el rango de pH estudiado.

Cabe mencionar que los sólidos precipitados obtenidos para todas las concentraciones iniciales de Fe^{2+} estudiadas, excepto para la concentración más baja, presentan patrones de difracción de rayos X similares a los mostrados en la fig 4.27.

La presencia de magnetita en el precipitado es atribuida a la formación de un óxido doble de hierro, FeO y Fe_2O_3 , es decir un óxido con dos tipos diferentes de cationes de hierro Fe^{2+} y Fe^{3+} , lo cual, en el momento de la precipitación los momentos magnéticos no quedan compensados creándose un sólido ferromagnético [42]. La presencia de Fe^{3+} , es debido a la oxidación parcial del hierro ferroso, el cual libera un electrón oxidándose a Fe^{3+} . Los precipitados obtenidos en todos los pH y rango de concentraciones de hierro ferroso

estudiadas, excepto para la de 0.09 mM, presentan tonalidad negruzca, así como elevada respuesta magnética, determinada cualitativamente con un magneto.

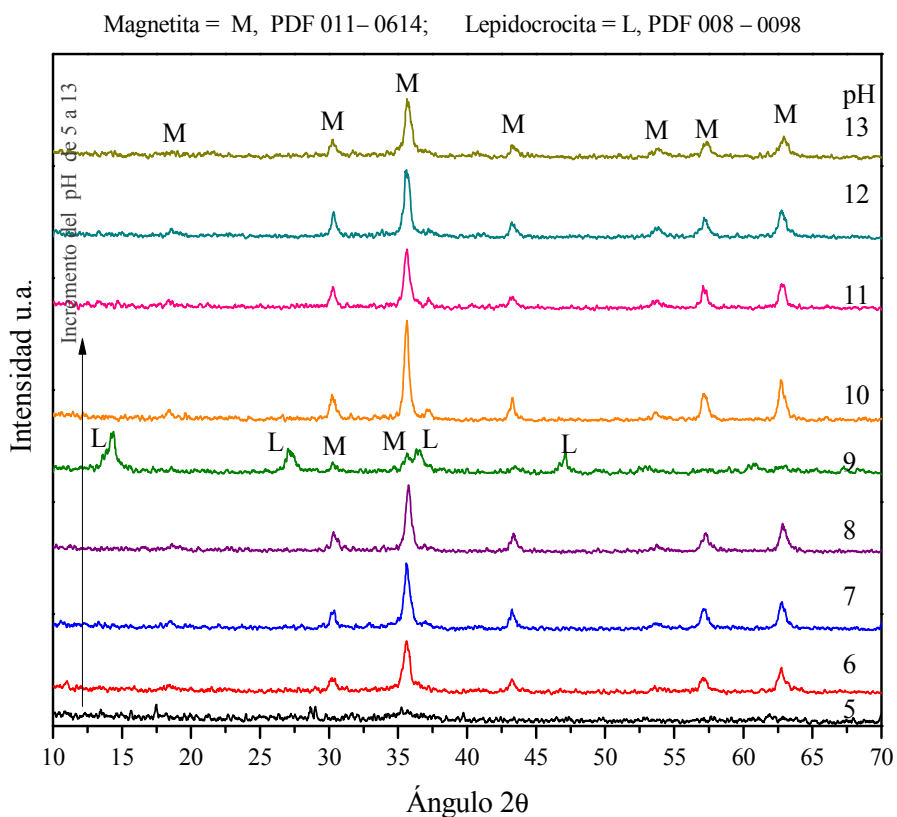


Figura 4.27 DRX de los precipitados de hierro Fe^{2+} . Concentración inicial $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

De la fig 4.27 y principalmente para el difractograma de los sólidos de hierro obtenidos a pH 9, además de la magnetita, se observa la presencia de una fase cristalina correspondiente a un óxido hidróxido de hierro $\gamma\text{-FeOOH}$ conocida como lepidocrocita de celda cristalina ortorrómbica, identificada con el patrón de difracción de la JCPDS 008 – 0098, únicamente a este pH de precipitación se observan los picos de esta fase, sin embargo, no se debe descartar la presencia de ésta fase en los precipitados de hierro obtenidos de diferentes valores de pH, especialmente a pH 10 y 11, los cuales presentan un par de picos de relativa baja intensidad pertenecientes a la lepidocrocita.

Por lo tanto, el pH de precipitación 9 favorece la presencia de cantidades significativas y detectables de lepidocrocita en el precipitado, sin descartar la presencia de lepidocrocita para el resto de valores de pH de precipitación analizados, la identificación de esta fase en el sólido puede estar asociada a su abundancia la cual se encuentra dentro de los límites de detección del difractor.

Por lo tanto, la presencia de fases en porcentajes por debajo del límite de detección del equipo de difracción, junto a las fases débilmente cristalinas como las de los óxido hidróxidos de hierro, u óxido hidróxido sulfato de hierro, no es posible detectarlas mediante difracción de rayos X, por tal razón la completa identificación de los productos sólidos de precipitación se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR. Además, se obtuvo información directa acerca de la estructura química superficial de los precipitados de hierro ferroso y férrico formados en un amplio rango de pH y concentraciones.

4.2.4. FTIR de los precipitados de soluciones conteniendo hierro ferroso.

La fig 4.28 muestra los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier obtenidos de los sólidos precipitados de soluciones conteniendo cationes ferrosos y férricos a pH 6, 9, 11 y 13, y una concentración inicial de hierro total de 2.86 mM (mili mol L⁻¹).

Todos los espectros de infrarrojo, en general, muestran una banda de absorción asignada al modo de flexión de las moléculas de agua incorporadas a la estructura del precipitado, representada por el ion OH⁻ en alrededor de 1626 cm⁻¹, así como un fuerte pico de absorción en 1382 cm⁻¹ asignado al enlace S = O, el cual representa la quimi absorción del oxígeno al azufre presente en la superficie del precipitado de hierro, cabe mencionar que el sólido de hierro, magnetita se precipitó de soluciones conteniendo sulfato.

En lo que respecta al espectro de infrarrojo, obtenido para los sólidos de hierro precipitados a pH 6 éste, presenta diferencias significativas del resto, el cual presenta una banda de absorción en 471 cm⁻¹ asignada al enlace Fe – O de la lepidocrocita γ – FeOOH y débiles

hombros de absorción en 546 cm^{-1} y 612 cm^{-1} posiciones ligeramente desplazadas de las bandas asignadas a los enlaces Fe – O del grupo Fe – O de la magnetita Fe_3O_4 con bandas de absorción en 573 cm^{-1} , y hombros de absorción en 620 cm^{-1} y 690 cm^{-1} tal como se aprecia en la fig 4.28.

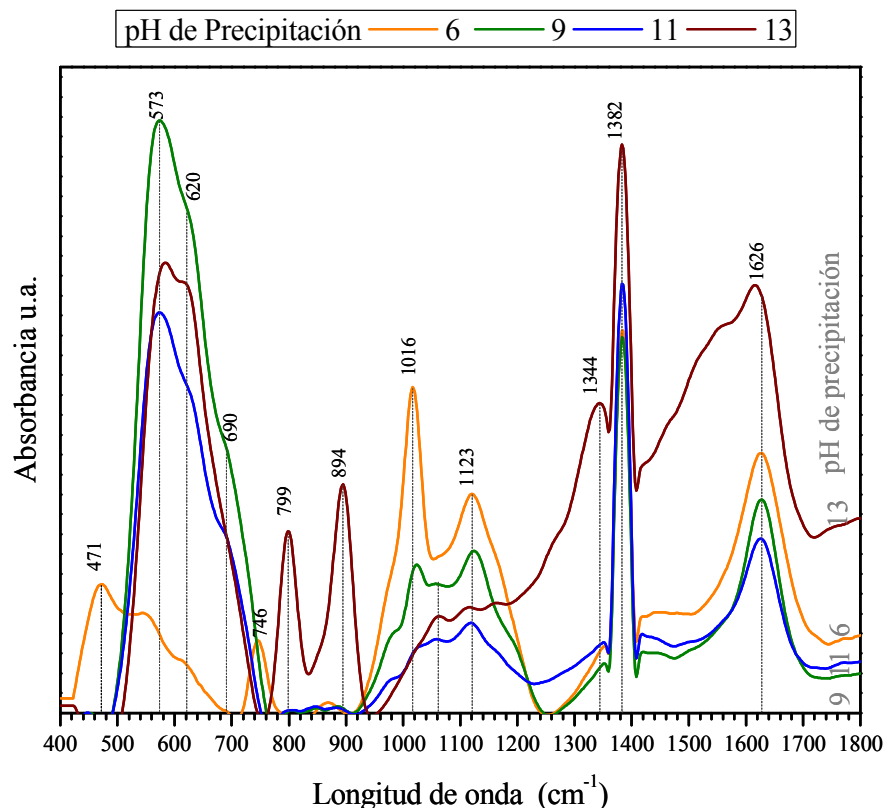


Figura 4.28 Espectros de infrarrojo IR de los precipitados de Fe^{2+} . Concentración inicial $2.86\text{ Mm}\cdot\text{L}^{-1}$.

A diferencia de los precipitados obtenidos a valores de pH alcalinos, el espectro de infrarrojo a pH 6 presenta una relativamente fuerte banda de absorción en 746 cm^{-1} asignada a la siderita FeCO_3 , o bien a enlaces del tipo Fe – O presentes en los complejos tipo Green Rust 2 GR – 2 remanentes en el precipitado a pH 6.0; en trabajos previos^[31, 85], se ha establecido que estos compuestos son precursores de la fase magnética Fe_3O_4 y de la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$.

Cabe mencionar que todos los experimentos se llevaron a cabo en un sistema abierto a la atmósfera donde el CO_2 llega a disolverse en la solución, formando ácido carbónico, el cual se absorbe a los precipitados de hierro ferroso dando lugar al carbonato de hierro, termodinámicamente inestable a pH alcalinos ^[17]. Sólo a este valor de pH (6.0) se mantiene esta banda de absorción, a mayores valores de pH de precipitación desaparece, tal como se observa en la fig 4.28.

Mientras el espectro obtenido de los precipitados de hierro ferroso precipitados a pH 13 presenta un cambio de fase determinado por las bandas de absorción de la goetita ubicadas en 799 cm^{-1} y 894 cm^{-1} , la presencia de esta fase, causa la disolución de los sulfatos coordinados químicamente con el hierro determinados con las bandas de absorción en 1016 cm^{-1} y 1123 cm^{-1} , tal como se observa en la figura 4.28.

Las múltiples y fuertes bandas de absorción de los espectros de IR de los precipitados obtenidos a pH 6, en alrededor de 1016 cm^{-1} y 1123 cm^{-1} y un débil hombro de absorción en 1166 cm^{-1} corresponden a la división asimétrica, triplemente degenerada del estiramiento de vibración ν_3 del enlace S – O del grupo funcional sulfato, tal como han encontrado numerosos investigadores ^[12, 17, 21, 53, 86], indicando que la simetría del sulfato se ve reducida por la coordinación con cationes. El número de escisiones sugiere que el ion sulfato tiene una coordinación monodentada con el hierro superficial ^[17, 53, 87].

En lo que respecta a los espectros de IR de los precipitados obtenidos a pH 9, 11 y 13, éstos mantienen una estrecha similitud en la ancha y fuerte banda de absorción formada en 573 cm^{-1} , con hombros de absorción en 620 cm^{-1} y 690 cm^{-1} , atribuidas a los enlaces Fe – O de la magnetita Fe_3O_4 ; estas bandas de enlace tienen mucho mayor frecuencia para los sólidos de hierro obtenidos a pH 9 debido a la contribución de los enlaces Fe – O de la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$.

Exclusivamente para los precipitados de hierro a pH 13 se presentan dos relativamente fuertes bandas de absorción en 799 cm^{-1} y 894 cm^{-1} , atribuidas a los enlaces Fe – O de la goetita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fase no detectada por difracción de rayos X; estas bandas de absorción

son similares a las encontradas en los espectros de infrarrojo de los precipitados de hierro férrico de concentraciones iniciales de 1.43 y 2.86 mM (mili mol L⁻¹) y a pH 13, mostradas anteriormente en la fig 4.15.

Por otro lado, las bandas de absorción del ion sulfato coordinado con el hierro en forma monodentada, tienden a disolverse con el incremento del pH así, a pH 11 y 13 estas bandas prácticamente desaparecen tal como se aprecia en la fig 4.28.

4.2.5. Potencial Zeta ζ (mV) de los precipitados de hierro ferroso.

El valor del potencial zeta ζ (mV), se obtiene de mediciones de electroforesis, este fenómeno mide la velocidad de una partícula coloidal que se desplaza dentro de un campo eléctrico aplicado en la dispersión de precipitados, contenidos dentro de una celda electroforética. La determinación de la movilidad electroforética y el potencial zeta, se usa como una herramienta de diagnóstico en el grado de oxidación de las partículas^[81].

En previos trabajos de investigación, se ha definido al potencial zeta ζ , como la caída de potencial que existe dentro de la doble capa eléctrica (DCE) que rodea una partícula cargada, contenida en un líquido, la DCE está compuesta por la superficie del sólido cargada y una capa formada por iones y contra iones de carga opuesta atraídos a la superficie^[81, 88].

Por lo tanto él ζ se determina experimentalmente de las movilidades electroforéticas, empleando la ecuación de Helmholtz – Smoluchowski^[89], no obstante, debido a muchas suposiciones realizadas, el potencial zeta no se puede relacionar directamente con la magnitud del potencial de superficie^[81, 88, 90]; sin embargo, la medición del ζ proporciona un valor preciso y correcto de la polaridad de la partícula y del pH del punto isoeléctrico.

La fig 4.29 presenta las curvas de potencial zeta en función del pH de precipitación de los sólidos coloidales obtenidos de soluciones conteniendo hierro ferroso, el cual es parcialmente oxidado a ion férrico, para dos diferentes concentraciones iniciales de hierro

total, las cuales son 0.09 y 2.86 mM (mili mol L⁻¹). El punto isoeléctrico de los precipitados varía con la concentración y la estructura química superficial del sólido de hierro formado.

En concentraciones muy diluidas 0.09 mM de Fe total, el PIE se encuentra a pH 7.4, cabe recordar que para esta concentración, prácticamente el total del Fe²⁺ del sulfato ferroso agregado a la solución se oxida a férrico Fe³⁺, por tal formándose un precipitado del tipo de oxi hidróxido férrico. Un valor elevado del pH del punto isoeléctrico (PIE) indica una superficie altamente oxidada [47].

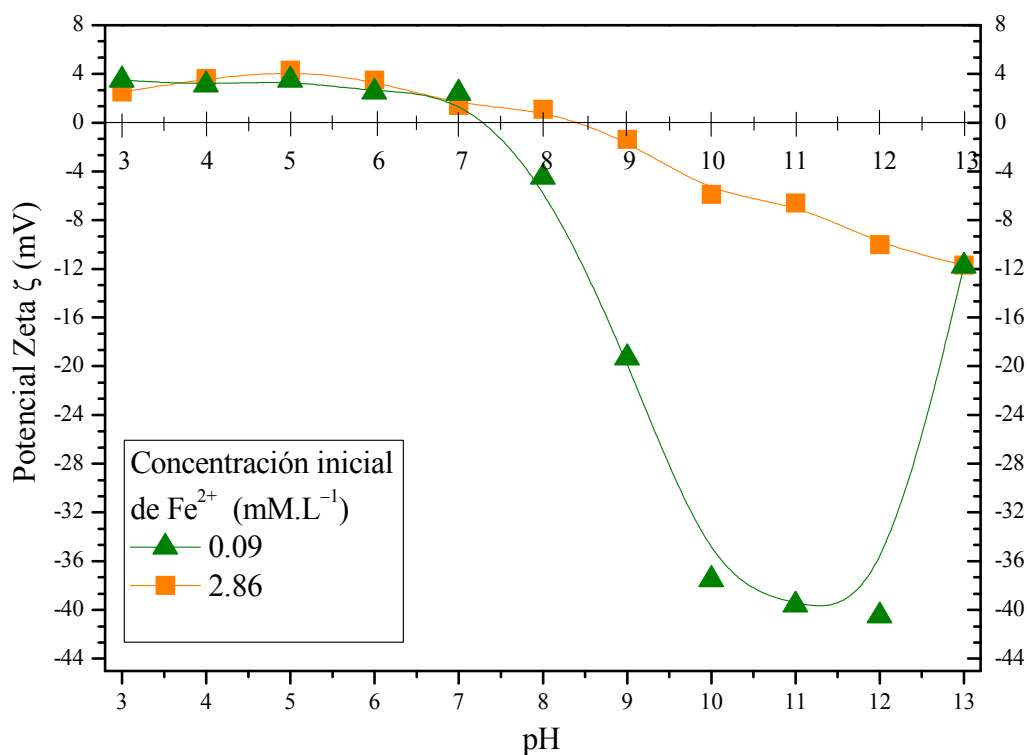


Figura 4.29 Potencial zeta ζ (mV) en función del pH. Concentración inicial Fe total 0.09 y 2.86 Mm·L⁻¹.

La naturaleza química de los precipitados de hierro ferroso obtenidos de soluciones conteniendo 2.86 mM son totalmente diferentes de los de una concentración de 0.09 mM. El pH del punto isoeléctrico de la magnetita sintética precipitada en este estudio, se localiza alrededor de un pH 8.3.

Trabajos previos sobre el potencial zeta de magnetita sintética y natural ^[91], indican un amplio rango de pH del punto isoeléctrico, que va de pH 4 a 8, tal variación se atribuye principalmente a diferencias en estequiometría de la magnetita.

El cambio de signo del ζ de los sólidos de magnetita obtenidos de soluciones conteniendo sulfatos, está relacionado directamente con la desorción y disolución de los sulfatos adsorbidos, coordinados con el hierro en forma monodentada, tal como se muestra en los espectros de IR presentados en la fig 4.28.

Así como también, debido a la formación de una segunda fase cristalina, formada a pH 9.0 identificada por DRX como lepidocrocita, influyendo directamente en el cambio de magnitud del potencial zeta.

Por lo que, el ζ es función de las fases presentes y de la absorción de especies cargadas a la superficie del precipitado tales como los iones sulfato. De la fig 4.29 se observa además, que el incremento del pH por encima del PIE, el ζ continúa disminuyendo haciendo su valor más negativo y aumentando el espesor de la doble capa eléctrica debido al exceso de iones y contra iones (Na^+ OH^-) circundando la superficie del sólido y por tal más grande es el potencial aplicado, mientras a pH 13 la concentración en exceso de contraiones, disminuyen el espesor de la doble capa eléctrica por efecto del aumento del ambiente eléctrico en la solución (fuerza iónica I) y por disminuyen el valor negativo del ζ .

4.3. Oxidación de pirita en medios acuosos.

Generalmente, el beneficio de minerales para la obtención de metales base y metales preciosos, se lleva a cabo en húmedo, es decir, en contacto con agua, específicamente, durante la molienda, así como en la concentración por flotación y en la lixiviación, tiempo durante el cual, las superficies de los sulfuros minerales se exponen directamente a los agentes químicos del agua, situación que puede llevar a la oxidación y modificación de la última capa atómica de las partículas, alterando la naturaleza superficial del mineral, las propiedades electrocinéticas, así como la fisicoquímica de la pulpa.

Por tal razón, previo a la evaluación del efecto de la molienda sobre las superficies del mineral de pirita, resulta especialmente relevante primero, estudiar la oxidación de las partículas de pirita inmersas en un medio acuoso, bajo diferentes condiciones químicas como son, en presencia y ausencia de precipitados de hierro, en soluciones sin y conteniendo inicialmente sulfatos, y en pruebas con y sin medios de acero en la molienda.

En diversos trabajos se menciona que, durante la molienda de los sulfuros minerales, las superficies de las partículas se contaminan, debido a la precipitación y adsorción de los productos de oxidación de hierro derivados del desgaste y corrosión de los medios de acero de molienda [3, 8, 10, 11, 13, 14, 23, 25, 36], sin embargo, el hidróxido de hierro sobre la superficie mineral puede derivar de la propia descomposición del sulfuro por efecto de las condiciones químicas del medio acuoso [11, 25], aunque esto, es escasamente citado [25].

Para elucidar lo anteriormente mencionado, se evaluará la oxidación y la modificación superficial de la pirita, en medio acuoso bajo diferentes condiciones químicas, su efecto en la fisicoquímica de la pulpa y en las propiedades electrocinéticas de los sólidos, tal como se describió en la sección experimental 3.3.

Para cada tiempo de reacción se monitorearon las propiedades fisicoquímicas de la pulpa (mineral + agua), tales como; pH, κ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), OD (mM mili mol $\cdot\text{L}^{-1}$), ORP, concentración de hierro ferroso (Fe^{2+}) y azufre (S), además, se midió el potencial Z (ζ) mV de las

partículas de pirita contenidas en el medio acuoso, después de cada tiempo de oxidación. Finalmente se caracterizaron las partículas de mineral de pirita después de cada tiempo de reacción y pH propuesto, mediante DRX y FTIR, MEB – EDS

4.3.1. Caracterización química del mineral de pirita original.

El análisis químico cuantitativo del mineral usado en este trabajo de investigación, muestra que se trata de pirita con 97.83 % de FeS₂, con proporciones minoritarias de sílice, así como de otros elementos tal como se presenta en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición química del mineral de pirita.

Mineral	Composición elemental (% w/w)							
	Fe	S	Cu	Pb	Zn	Ca	Na	Si
Pirita	43.71	54.12	0.138	0.010	0.004	0.003	0.001	0.371
Resto	1.64							

Por otra parte, el análisis por difracción de rayos X mostró a la pirita como la fase mayoritaria, no se detectó ninguna otra especie, tal como se aprecia en la fig 4.30 la cual muestra el difractograma del mineral de pirita. Mientras, la fig 4.31 muestra el espectro de infrarrojo FTIR de la pirita original, se observa que la superficie del mineral al entrar en contacto con los gases atmosféricos, tiende rápidamente a modificarse superficialmente, tal como han reportado otros investigadores ^[4, 15].

El espectro de FTIR de la pirita muestra una variedad de especies resultado de su exposición superficial a la atmósfera; se muestra la presencia de la banda de absorción correspondiente al enlace de la pirita S – S en 425 cm⁻¹, el enlace Fe – O en 543 cm⁻¹ (se asigna al oxihidróxido de hierro γ -FeOOH), se presenta también un oxi hidrox sulfato de hierro en la banda a 695 cm⁻¹, así como el ion sulfato en 1140 cm⁻¹.

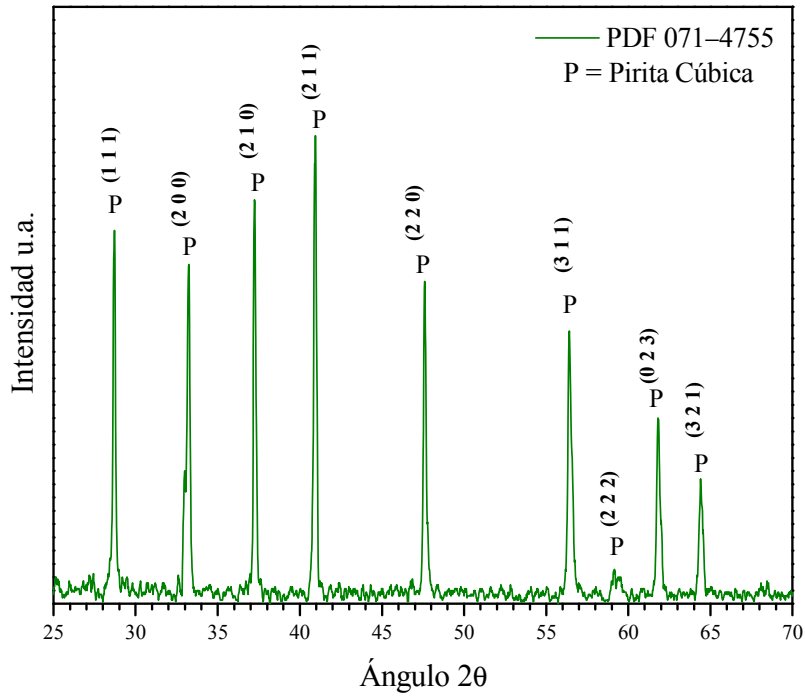


Figura. 4.30 Difractograma de rayos X del mineral de pirita original.

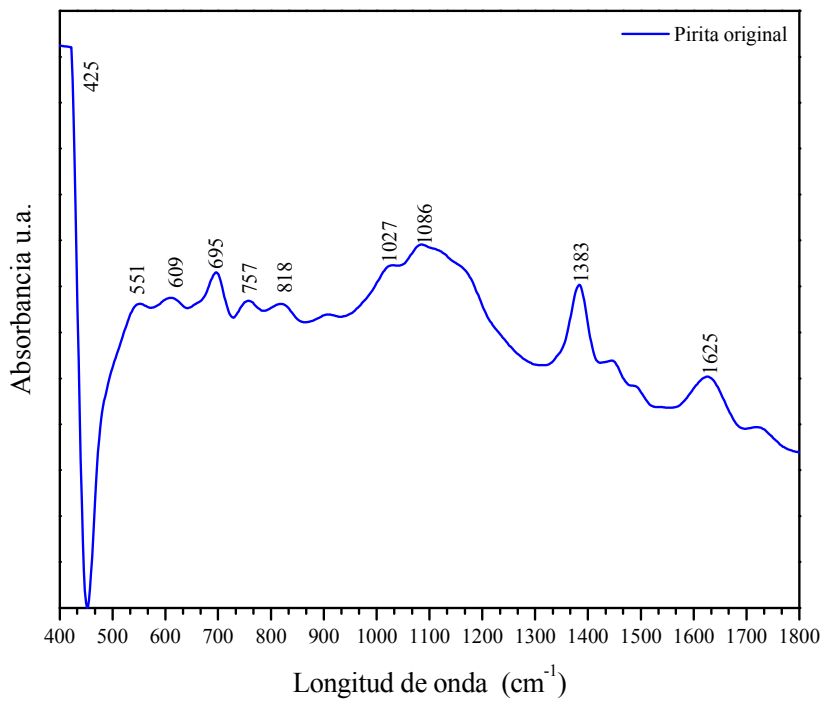


Figura. 4.31 Espectro de infrarrojo (FTIR) de la pirita expuesta al ambiente, previamente molida y pulverizada.

4.3.2. Efecto del mineral de pirita en el pH. Procesos I al V.

Los procesos de oxidación de pirita llevados a cabo en diferentes medio acuosos se resumen a continuación:

- I) Pirita en presencia de precipitados de hierro, partiendo de una concentración inicial de hierro de $0.09 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.
- II) Pirita en reacción con precipitados de hierro de una concentración inicial de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} ,
- III) Pirita en medio alcalino a pH de 5 a 13,
- IV) Pirita en medio acuoso conteniendo ácido sulfúrico y NaOH para titular el pH, y
- V) Pirita en presencia de medios de acero de molienda.

En el caso de las pruebas llevadas a cabo a valores de pH inicial de 5, 7, 9, tan pronto se agregan las partículas de pirita al medio acuoso, el pH de la pulpa disminuye drásticamente, estabilizándose hasta la región de pH ácido, tal como lo muestra la fig 4.32, en la cual se grafica el comportamiento del pH en función del tiempo para todos los procesos realizados, a un pH inicial 7.0. Cabe recalcar que los resultados encontrados en los experimentos a pH 5 y 9 presentan un comportamiento similar. Todas las pruebas se realizaron por triplicado, encontrando resultados reproducibles.

Los resultados encontrados en el estudio de la oxidación – modificación de pirita y la fisicoquímica de la pulpa, bajo diferentes ambientes químicos y para todos los procesos, presentan algunos comportamientos análogos, identificando una similitud, principalmente en dos zonas de pH: de 5 a 9 y de 11 a 13.

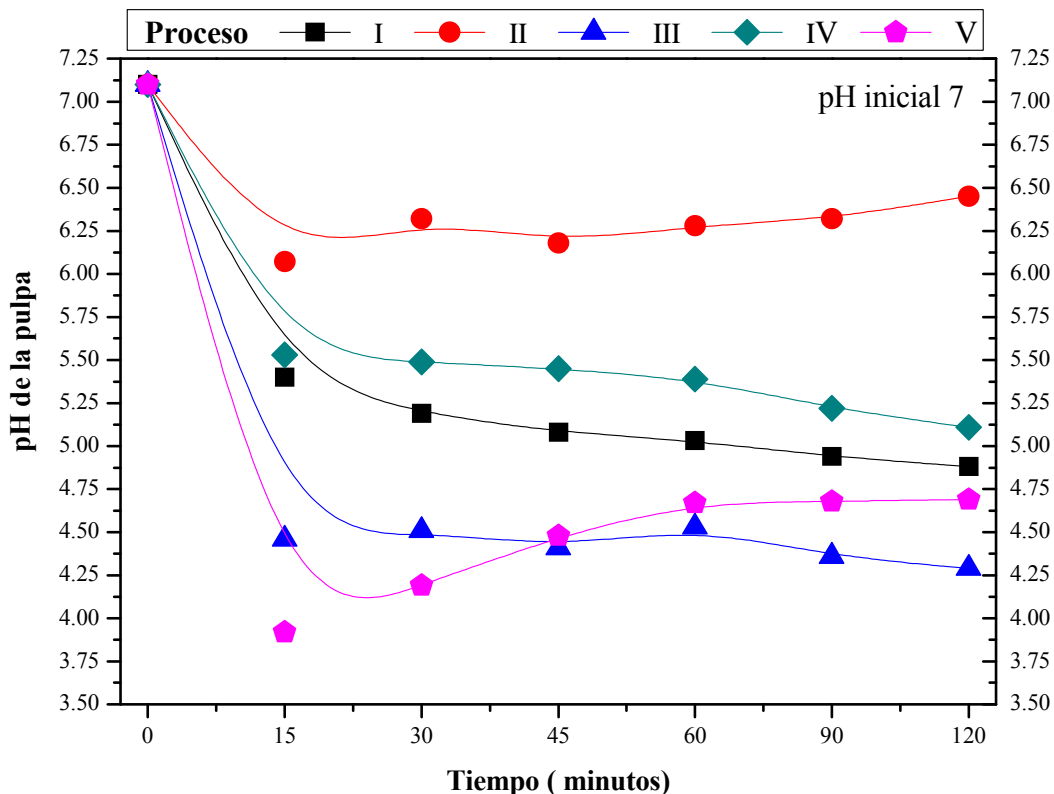
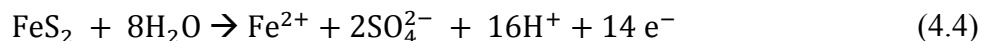


Figura 4.32 Variación del pH en función del tiempo de reacción. pH inicial 7.0.

La disminución del pH de la pulpa en los minutos iniciales de reacción, observada en la fig 4.32, es debido al consumo de los iones OH^- y a la producción de ion sulfato, tal como indica la reacción (4.4), por efecto de dos mecanismos de reacción: de hidroxilación superficial de pirita, (adsorbiendo iones OH^-) y la transferencia de electrones por medio de reacciones redox descritas en el mecanismo electroquímico del capítulo II. De hecho, la reacción global de oxidación de pirita (4.4) ^[19] transfiere un número importante de electrones.



Tal como se observa en la reacción anterior, la liberación iones sulfato hacia la solución durante la oxidación de pirita, implica la transferencia de siete electrones por cada átomo de azufre en la pirita, el azufre se encuentra con una valencia de -2 , y debido a que al menos un electrón puede transferirse a la vez, el proceso de reacción es muy complejo ^[19, 49].

Por lo tanto, la oxidación de pirita comienza con la atracción superficial de iones OH^- presentes en la solución, hacia los sitios superficiales activos de azufre, llevándose a cabo la descomposición de la superficie de pirita, tal como se ha citado en previos trabajos ^[17, 19, 49], estos sitios activos se atribuyen a defectos cristalinos y a la ruptura de los enlaces superficiales de las mancuernas de azufre durante la disminución del tamaño de partícula.

Previos reportes han determinado la efectividad del ion OH^- como puente ligante en la transferencia de electrones ^[49]. Tal como se mencionó anteriormente, para la formación de ion sulfato es necesario la transferencia de siete electrones, como lo indica la siguiente reacción (4.5) ^[49].



El ion OH^- enlazado a la superficie, emigra a los sitios S_2^{2-} , liberando S_2^{2-} como producto inicial, además el S_2^{2-} se convierte también a ion sulfato, especie termodinámicamente más estable bajo las condiciones químicas de este estudio, tal como lo establece el diagrama Eh -pH de la fig 4.23.

El diagrama de estabilidad termodinámica del potencial Eh en función del pH para el sistema Fe - S - H_2O a 25 °C de la fig 4.33, se construyó de la base de datos de la literatura ^[51] y del software FactSage versión 8.0 ^[78]. El potencial Eh está basado en el potencial del electrodo estándar de hidrógeno, con unidades de volts y pH entre 2 y 13.

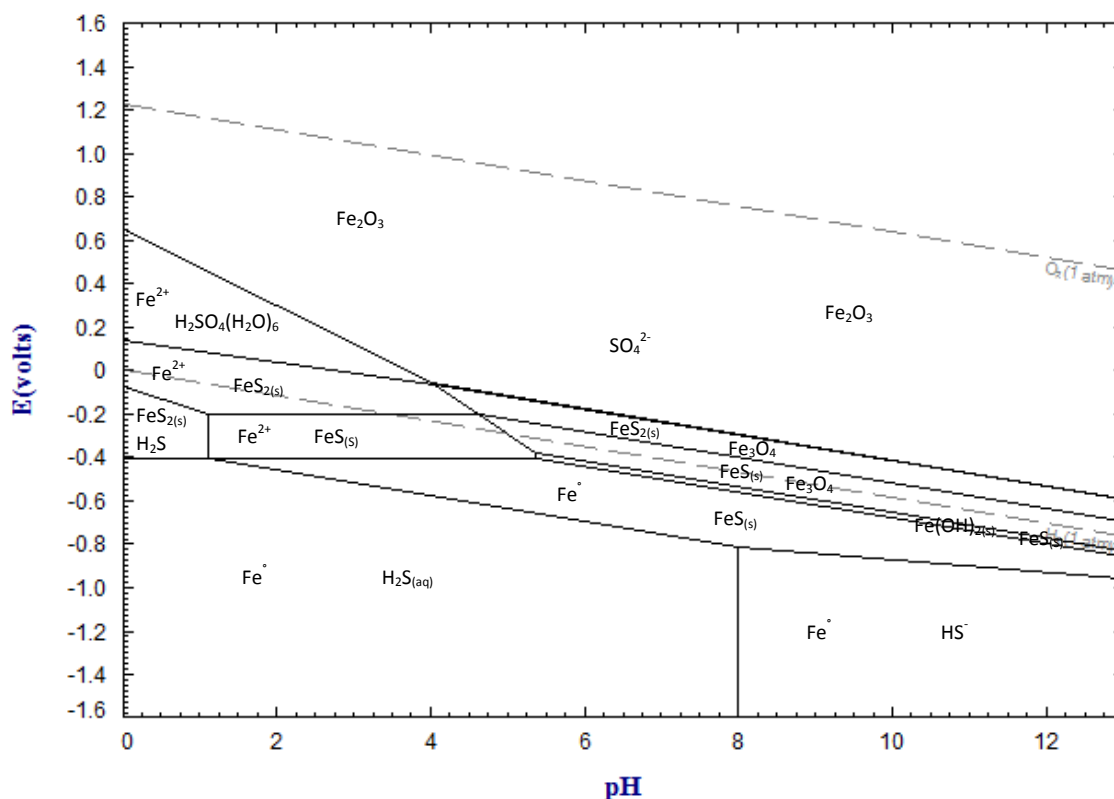


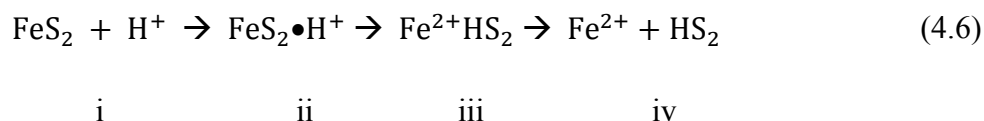
Figura 4.33 Diagrama Eh –pH para el sistema Fe – S – H₂O a 25 °C [Fe] = 1.8E-5 m [S] = 1.0E-2 m [78].

De esta figura, se observa, que el principal producto de la descomposición de pirita, termodinámicamente estable, es la hematita Fe₂O₃ y el ion sulfato SO₄²⁻, dentro de un amplio rango de pH y potenciales redox oxidantes. Así también se observa que a valores de pH menores a 4 y ambientes débilmente oxidantes Eh ~ 0.5 V, la pirita se descompone en hierro ferroso y iones sulfato ferroso. Por otro lado en condiciones fuertemente oxidantes, con elevados valores de Eh y un pH de alrededor de 1, se tiene la presencia de ion férrico y la formación de hematita, así como fases metaestables de oxihidróxido férrico débilmente cristalino.

Durante la oxidación y descomposición de la superficie del mineral de pirita, uno de los átomos de azufre presentes en las mancuernas superficiales de disulfuro (fig 2.1), se oxida a

sulfato, tal como se muestra en la reacción (4.4). Mientras, que los átomos de hierro son liberados a la solución, en su estado ferroso Fe^{2+} , tal como se encuentra en el mineral ^[21].

La liberación de ion ferroso Fe^{2+} a la solución, es atribuido a la formación de complejos superficiales del ion hidrógeno con el azufre de la última capa atómica de la pirita, según el esquema de la reacción (4.6) ^[49]. Cabe mencionar que el azufre en la estructura cristalina de la pirita presenta dos diferentes orientaciones, de aquí que se presenten diferentes mecanismos de reacción.



Cuando el pH es alcalino, el HS_2 , se transforma en ion SO_4^{2-} , tendiendo a acidificar la solución.

La reacción de oxidación de 1 mol de pirita produce 2 moles de ion sulfato y iones hidrógeno, reacción (4.4), siendo los principales responsables de la disminución del pH de la pulpa en los minutos iniciales de reacción para los valores de pH inicial entre 5 y 9, donde el contenido de iones OH^- agregados en la titulación del pH no son suficientes para neutralizar la acidez generada durante la reacción. Por lo tanto, en esta zona de pH (de 5 a 9), la oxidación de pirita afecta en mayor proporción la fisicoquímica de la pulpa.

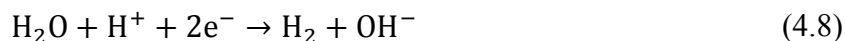
Con el incremento del tiempo de reacción, y exclusivamente para algunos procesos, específicamente I, III y IV (I pirita con precipitados de hierro $0.09 \text{ mM} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}^{+3}$, III en disolución alcalina y IV en presencia de iones sulfato, respectivamente), el pH de la pulpa continúa descendiendo, sin embargo, la velocidad de disminución es significativamente menor, esto indica que la superficie de pirita continúa oxidándose, sin embargo a menor velocidad.

En los procesos II y V ocurre lo contrario, tal como se observa en la fig 4.32, el pH de la pulpa incrementa ligeramente, después de la máxima acidez producida por la reacción de oxidación de pirita. A pesar del incremento del pH con el tiempo de reacción, la pirita continúa oxidándose, liberando ion ferroso y ion sulfato a la solución, el hierro y el azufre se determinaron por vía química en un espectrómetro de masas por inducción acoplada (ICP).

El aumento del pH en los procesos II y V después de los minutos iniciales de reacción, es debido a la producción de iones OH^- de la reacción de reducción del ion oxígeno con el hidrógeno, para formar ion hidroxilo (OH^-) reacción (4.7), así como también por efecto de la descomposición termodinámica de las moléculas de agua reacción (4.8) a pH ácido.



$$\Delta G^\circ = -41.493 \text{ Kcal}$$



$$\Delta G^\circ = 24.507 \text{ Kcal } E^\circ = 0.531$$

Se aprecia también, que el medio acuoso conteniendo pirita y medios de acero de molienda (proceso V) alcanza los valores de pH más bajos, lo que indica un mayor grado de oxidación de la superficie del mineral de pirita, debido a la mayor producción de ion sulfato, acidificando la solución. Para el proceso III, conteniendo partículas de pirita en un ambiente químico con solamente agua y álcali, se tiene la menor disminución del pH, esto indica que la presencia de hierro metálico de los medios de molienda influye en la química la mayor oxidación de pirita y en el estado de la química de la pulpa.

Por otro lado, en lo que respecta a las pruebas de oxidación realizadas a un pH inicial de 11, 12 y 13, para todos procesos de oxidación de pirita del I al V, bajo diferentes ambientes químicos, generalmente se tiene que el pH presenta una ligera tendencia a disminuir con

variaciones, del orden de 0.1 y 0.2 unidades de pH, excepto para el caso I, donde el pH de la solución disminuye significativamente hasta 10.1 tal como se aprecia en la fig 4.34, en la cual se presenta el comportamiento del pH en función del tiempo de oxidación de pirita, para los procesos del I al V y a un pH inicial de 11.1.

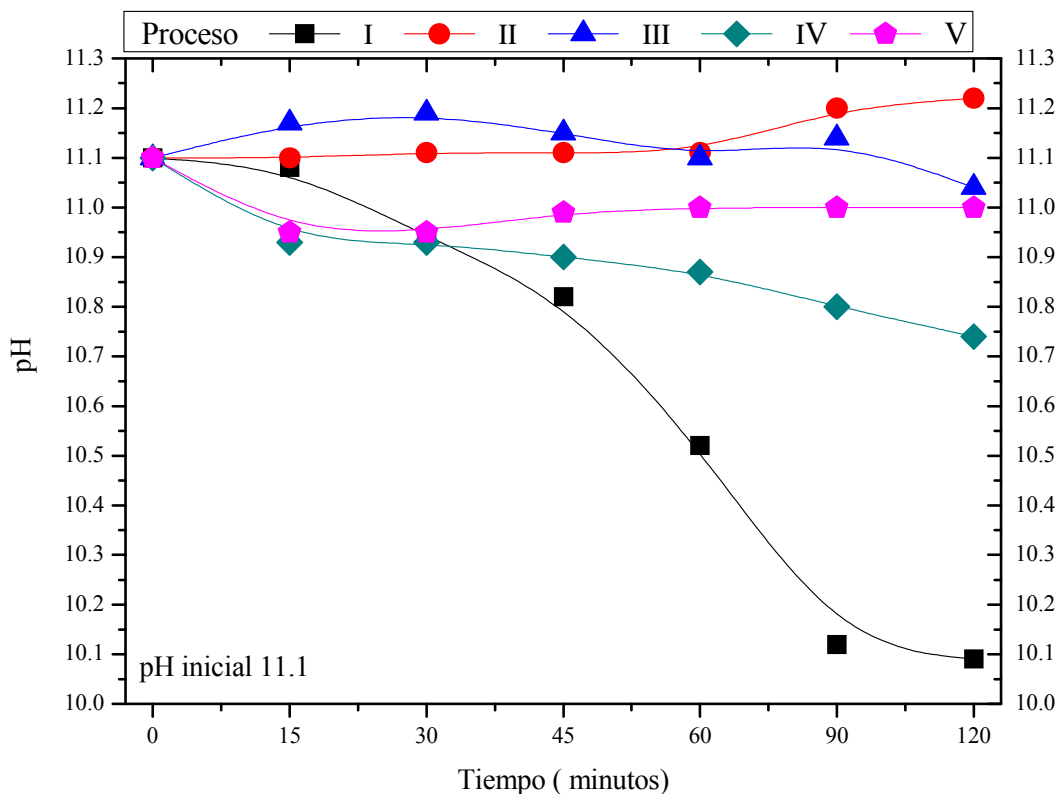


Figura 4.34 Variación del pH en función del tiempo de oxidación de pirita. pH inicial de 11.1.

En algunos de los procesos el pH de la pulpa de los sistemas fuertemente alcalinos tiende a incrementar ligeramente después de 30 minutos de oxidación, específicamente en los procesos II y V, esto debido a la reacción catódica de formación del ion OH^- .

La elevada alcalinidad de estos ambientes acuosos químicos, neutraliza la acidez generada durante la reacción de oxidación de pirita y debido a la elevada concentración de iones OH^- , es de esperarse mayor oxidación de la pirita, por efecto de la mayor hidroxilación y

transferencia de electrones en la superficie del mineral, tal como han encontrado otros investigadores [49, 85, 92-94].

4.3.3. Productos acuosos de la oxidación de pirita.

Durante la reacción de oxidación superficial del mineral de pirita el azufre es oxidado a ion sulfato y continuamente liberado a la solución, mientras el hierro ferroso (Fe^{2+}) pasa a solución en su estado de valencia tal como se encuentra en la pirita.

La liberación de hierro ferroso de la superficie de pirita a la pulpa, durante la oxidación, permite formar complejos acuosos ferrosos, dependiendo de las condiciones óxido reductoras del medio acuoso [11]. En el presente trabajo de investigación, el hierro ferroso en la solución de la pulpa se determinó volumétricamente por titulación con permanganato de potasio estandarizado, tal como se describió en la sección experimental, los valores obtenidos son aproximados al hierro total, analizado vía ICP, lo cual indica mayor abundancia del Fe^{2+} respecto al ion férrico.

La fig 4.35 y 4.36 muestran los resultados en escala logarítmica de la concentración de Fe^{2+} en función del tiempo de reacción para los procesos II al V y a valores de pH inicial de 9 y 11 respectivamente. Se puede ver que para todos los procesos no hay diferencias significativas en la concentración de hierro, en función del tiempo, pero si en el tipo de proceso. Similarmente, al efecto encontrado en la variación del pH, la concentración de hierro ferroso en solución presenta dos zonas de comportamiento análogos, a pH de 5 a 9 y de 11 a 13. Los resultados de los análisis químicos realizados, indican que el hierro en solución se encuentra en concentraciones diluidas, que no superan los $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1.2\text{E}-4 \text{ m}$ ($\text{Log C} = -3.92$)

De la fig 4.35, para un pH inicial de 9, se observa que el hierro en solución está en menor concentración en los procesos II y IV (II pirita en presencia de precipitados de hierro de una concentración inicial de 2.86 mM $\text{mili mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} , y IV pirita en solución conteniendo ion sulfato pero sin precipitados), respecto a los procesos III y V, donde, en los minutos

iniciales de reacción (5 minutos) se alcanza el mayor contenido de hierro y éste permanece constante todo el tiempo de reacción, similar situación acontece en las pruebas a pH 5 y 7.

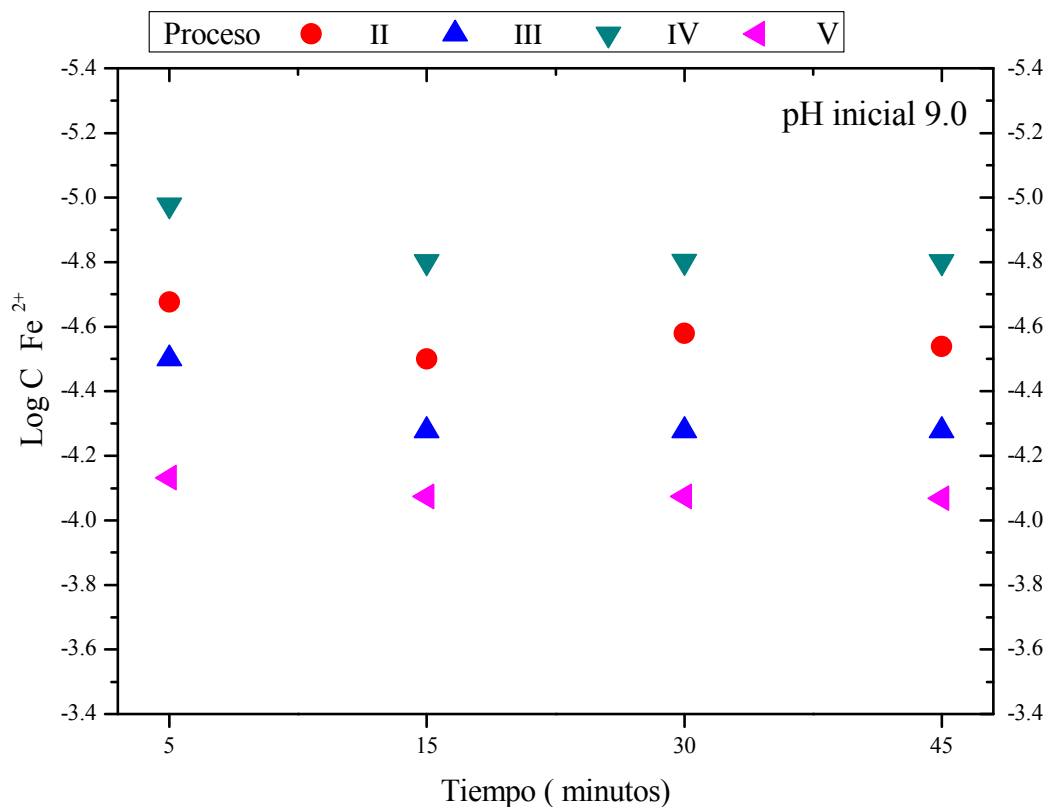


Figura 4.35 Log C de hierro ferroso en función del tiempo de oxidación. pH inicial de 9.0.

Cabe mencionar que durante la oxidación de pirita y en todas las condiciones químicas estudiadas, procesos I al V, visualmente no se detectó la presencia de precipitados sólidos de oxi hidróxido férrico, inclusive en la serie de pruebas con sólo medios de acero y solución alcalina (sin mineral) no se observó la precipitación de hierro férrico (Fe^{3+}).

En lo que respecta a las pruebas de oxidación de pirita realizadas a pH inicial entre 11 y 13 la concentración de hierro ferroso es menor para el proceso III respecto a la obtenida en los procesos II, IV y V tal como lo muestra la fig 4.36 de hecho, en estos procesos y a 45 minutos de reacción se alcanza una máxima concentración de $1.2 \text{ E-}4$, $0.94 \text{ E-}4$ y $0.85 \text{ E-}4 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Log}_{10} = -3.90$, -4.02 y -4.07 en los procesos II, IV y V respectivamente.

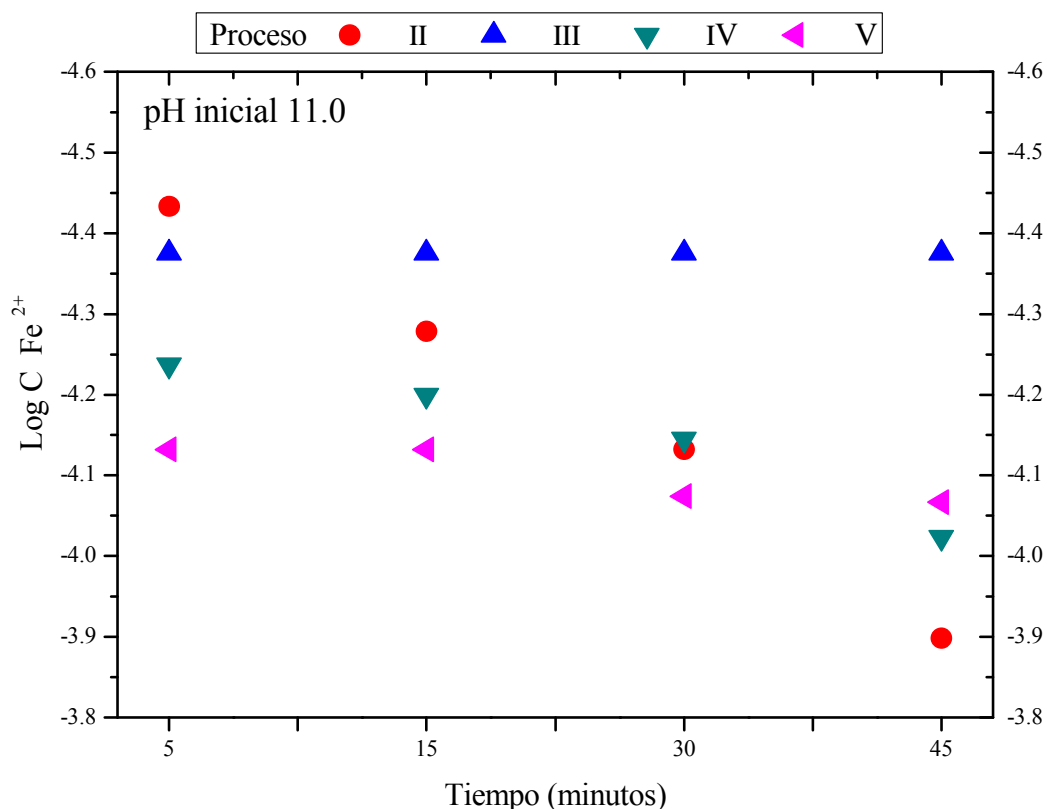


Figura 4.36 Log C de hierro ferroso en función del tiempo de oxidación. pH inicial 11.0.

En soluciones ácidas y neutras (pH 5 a 9), tan pronto pasa el hierro ferroso (Fe^{2+}) a solución, se forma un complejo acuoso de hidróxido ferroso FeOH^+ catiónico, tal como lo muestra el diagrama de la fig 4.37 para las especies acuosas de hierro ferroso en una concentración de Fe^{2+} de $1 \text{ E}-2 \text{ M}$ ^[34], mientras que en soluciones fuertemente alcalinas el ion ferroso forma una especie acuosa aniónica HFeO_2^- .

De esta figura se observa que la mayor concentración de la especie catiónica FeOH^+ se presenta a alrededor de un pH de 7.4 mientras la especie aniónica HFeO_2^- comienza a incrementar su presencia en la solución a partir de un pH igual a 9.0.

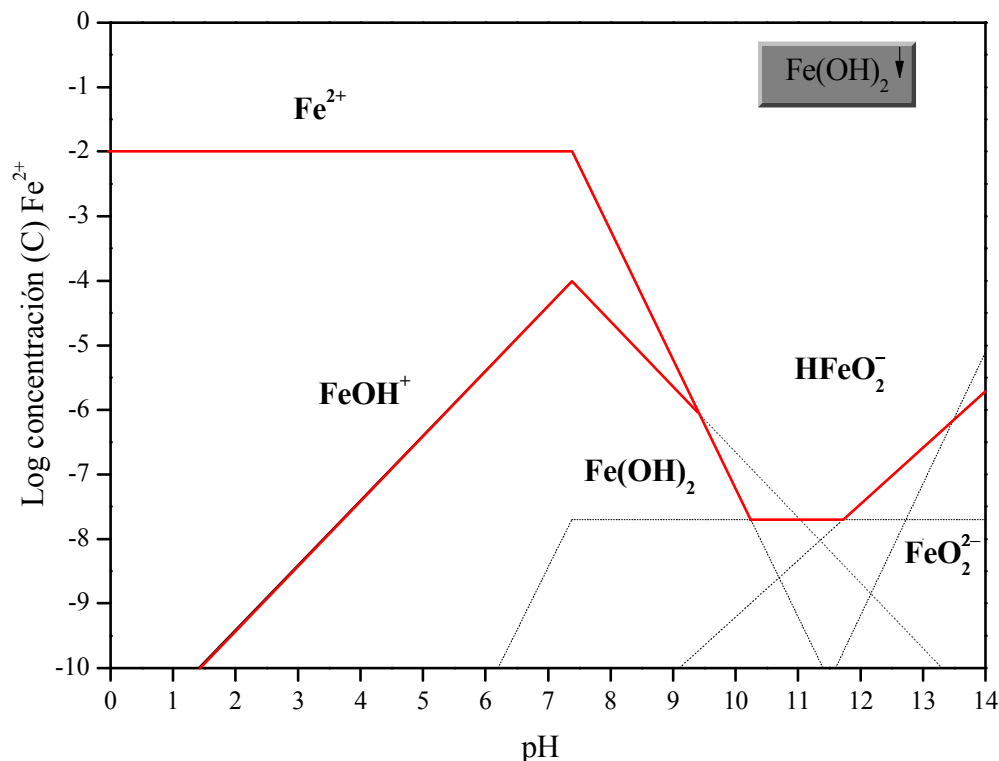


Figura 4.37 Log C Fe²⁺ en función del pH. Concentración de Fe²⁺ 1E -2 M [34].

Por otra parte, el azufre en solución durante la oxidación de pirita, generalmente tiende a incrementar con el tiempo de reacción, tal como lo muestra la fig 4.38, en la cual se grafica la concentración molal de azufre (S) en función del tiempo de oxidación para los procesos III y V (III pirita en agua desionizada con solución alcalina, y proceso V pirita en presencia de medios de acero de molienda), a pH inicial 11. A 45 minutos de oxidación se encontró el mayor contenido de azufre en solución, siendo 0.73 E-3 y 2.73 E-3 m de azufre, para los procesos III y V, respectivamente.

De la fig 4.38, se observa claramente la mayor oxidación de pirita en presencia de medios de acero de molienda proceso V, debido a la interacción galvánica entre el medio de acero de molienda y el sulfuro mineral, tal como se ha reportado en previos trabajos [11, 23, 25, 34], incrementando el contenido de azufre en solución, éste, es en promedio hasta 18 veces mayor respecto al hierro ferroso. Mientras, para el proceso III, el azufre en solución es alrededor de 5 veces más grande que el Fe²⁺.

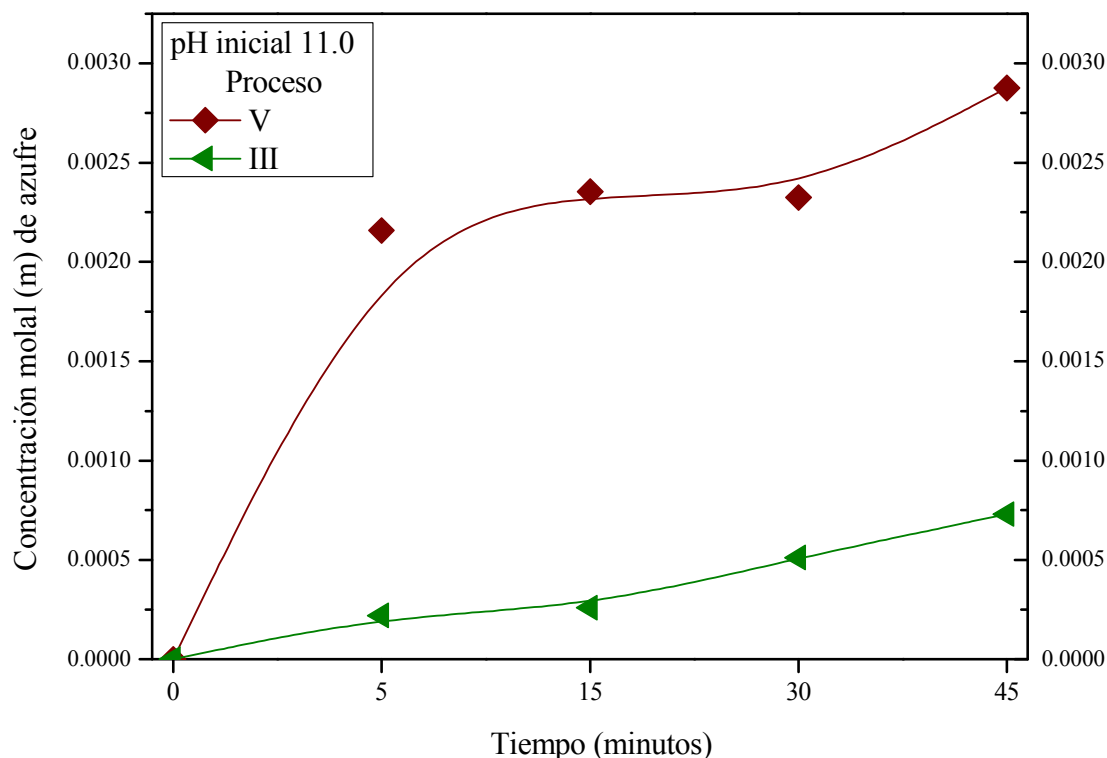


Figura 4.38 Concentración molar de azufre en función del tiempo de oxidación. pH 11

4.3.4. Comportamiento del oxígeno disuelto durante la oxidación de pirita.

Previos estudios demostraron la activa participación del O_2 y del Fe^{3+} en la captación de electrones, durante la reacción de oxidación de pirita ^[19, 95], por tal razón, resulta fundamentalmente importante la medición de la concentración de oxígeno disuelto (OD) durante el proceso, para la completa comprensión del mecanismo de reacción que se lleva a cabo durante la oxidación de pirita en medios acuosos.

La fig 4.39 muestra la variación de la concentración de oxígeno disuelto OD $mM \cdot L^{-1}$ en función del tiempo de oxidación de pirita a pH inicial 7.0 para los procesos II y V (en presencia de precipitados de hierro y medios de molienda, respectivamente). En ausencia de medios de acero de molienda, el contenido del oxígeno en la pulpa prácticamente no varía,

inclusive tiende ligeramente a incrementar con el tiempo de reacción, estos resultados están de acuerdo con lo reportado por otros autores ^[49].

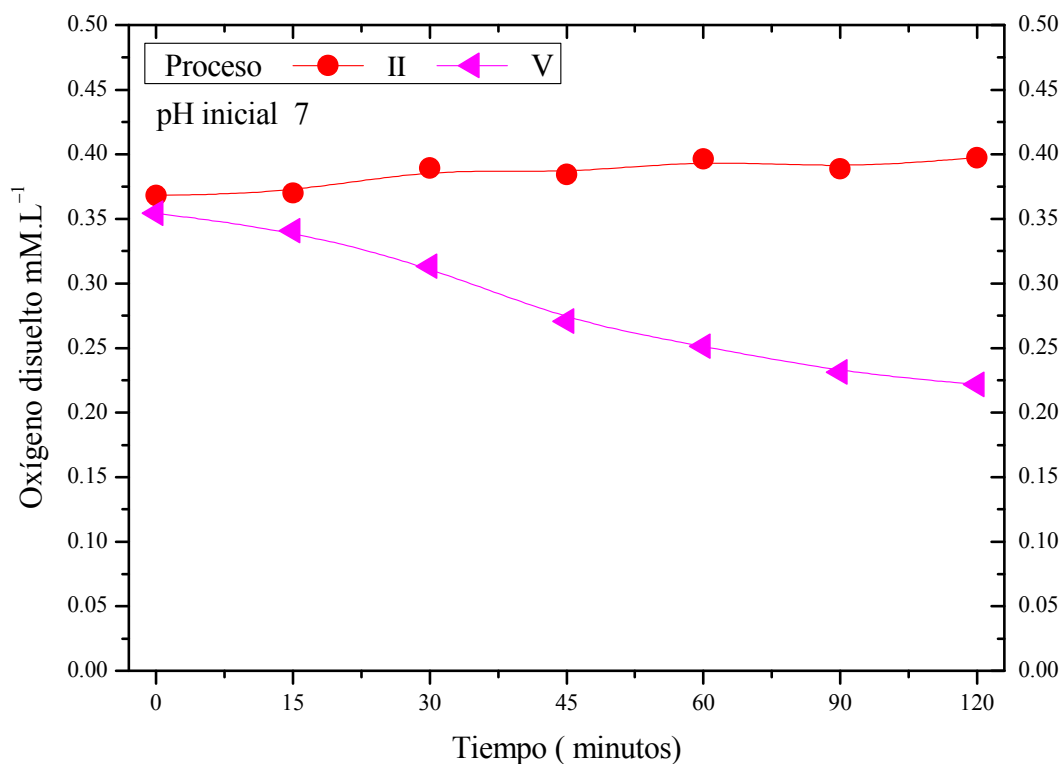
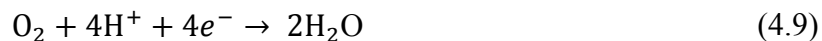


Figura 4.39 Concentración de oxígeno disuelto en función del tiempo de oxidación a pH 7

Se ha demostrado que el oxígeno disuelto participa en la oxidación de los sulfuros minerales, tan sólo como un receptor de electrones y no en el proceso de disolución oxidativa de la piritita ^[49], indicando que el oxígeno contenido en el ion sulfato y en el hidróxido de hierro sólido $\text{Fe}(\text{OH})_x$ proviene de la descomposición termodinámica de las moléculas de agua ^[49]. El contenido de OD en la pulpa disminuye gradualmente con el tiempo de reacción, esto, debido a la mayor transferencia de electrones de la reacción oxidante de la superficie de piritita en soluciones muy alcalinas, hacia la especie oxidante acuosa OD, reacción (4.9) ^[19].



La reacción oxidativa de pirita en contacto con medios de acero de molienda en la zona de pH de 5 a 9 y 11 a 13 (proceso V), promueve la continua disminución del OD según la reacción catódica (4.9), donde el oxígeno molecular reacciona con el hidrógeno acuoso formando moléculas de agua de acuerdo con dicha reacción, además consume hidrógeno, incrementando el pH de la pulpa, situación previamente reportada en la fig 4.32 para el proceso V, donde con el aumento del tiempo de reacción posterior a los 15 minutos, el pH de la pulpa de pirita tiende a incrementar gradualmente.

Se concluye, que la reacción catódica del oxígeno disuelto, es la etapa que controla la velocidad de oxidación de los sulfuros minerales ^[19]. El consumo del OD durante la oxidación conduce a la formación de iones hidroxilo OH^- , los cuales a su vez hidrolizan la superficie de pirita y actúan como puentes en la transferencia de electrones, produciendo la liberación de iones ferrosos de la superficie de la pirita y la oxidación del azufre a sulfato acidificando la solución.

4.3.5. Cambios de potencial de óxido reducción, durante la oxidación de pirita.

El potencial óxido reducción (ORP) de la pulpa mineral se monitoreó continuamente durante todo el tiempo de reacción y en todas las pruebas llevadas a cabo, bajo los diferentes ambientes químicos acuosos de oxidación de pirita, procesos I al V. La fig 4.40 muestra el comportamiento del ORP en función del tiempo de oxidación a pH inicial 7.0, para los procesos II y V (en presencia de precipitados de hidróxido de hierro y medios de acero de molienda, respectivamente).

Se observa la tendencia general del ORP a disminuir en su valor positivo con el avance del tiempo de reacción, presentándose un comportamiento similar en todos los valores de pH inicial y procesos estudiados. Cabe mencionar que la adición de NaOH, 1 m, a la solución durante la titulación del pH, causa la disminución del valor positivo del ORP, esto indica que los iones OH^- actúan como agentes reductores, haciendo menos positivo el valor del ORP con el incremento del pH.

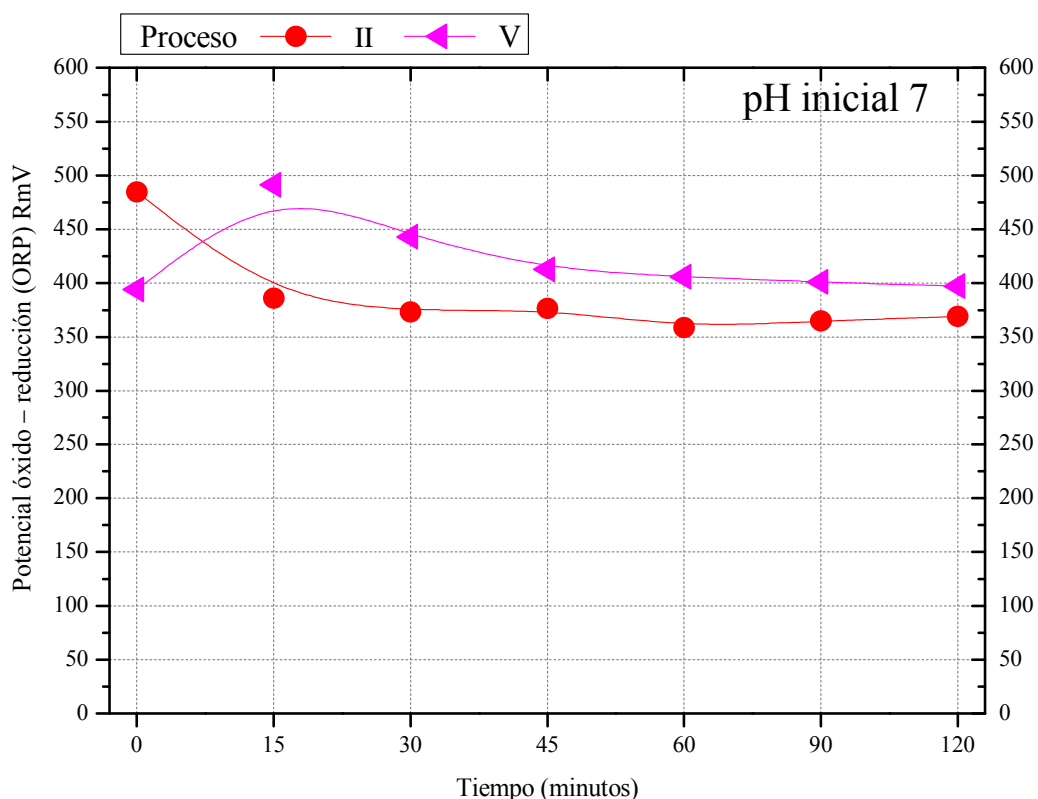


Figura 4.40 Potencial óxido – reducción (mV) en función del tiempo de oxidación. pH 7.

La disminución del valor positivo del potencial óxido reducción ORP (RmV) durante la oxidación de pirita, indica la transferencia de electrones entre las especies sólidas y acuosas involucradas de acuerdo a la reacción general de oxidación de pirita, reacción (4.4), donde un mol del mineral, además de liberar hierro ferroso y ion sulfato a la solución, genera un importante número de electrones ($14 e^-$).

Por otro lado, el hierro del acero de los medios de molienda del molino de laboratorio usados para llevar a cabo el proceso V, pasa de Fe^0 a $Fe^{2+} + 2e^-$, a su vez el hierro ferroso puede llegar a experimentar mayor oxidación pasando a $Fe^{3+} + 1e^-$, el cual se convierte en un agente reductor ^[19, 34]; esta reacción, junto con la de oxidación de pirita, contribuyen en la transferencia de electrones y por tal, la continua variación del ORP durante la oxidación de pirita. Sistemas con valores más positivos indican fuertes tendencias oxidantes, mientras que con valores negativos del ORP, el sistema se comporta como un proceso reductor.

Aunado a lo anterior, la adición de NaOH, para la titulación del pH de las soluciones conteniendo sulfatos, procesos I, II y IV (I, II en presencia de precipitados de hierro y IV en presencia de ácido sulfúrico en una concentración inicial de SO_4^{2-} de 4.79 mM $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), da lugar a la formación de agentes reductores acuosos, tales como sulfito (SO_3^{2-}) y bisulfato de sodio (NaHSO_4). La fig 4.38, confirma la formación de agentes reductores, donde la solución del proceso II, la cual contiene tanto precipitados de hidróxido de Fe^{3+} , como ion sulfato presenta valores menos oxidantes respecto al proceso V solución, inicialmente libre de sulfatos.

4.3.6. Caracterización superficial de la pirita oxidada en medios acuosos.

El grado de oxidación y la modificación superficial de las partículas de pirita bajo diferentes ambientes químicos acuosos, procesos I al V, se analizó mediante técnicas instrumentales sensibles al estado superficial de los minerales, tales como: microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), Potencial Zeta (PTZ) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

El análisis por microscopía electrónica de barrido se muestra en la fig 4.41 a), b) y c), las cuales presentan las micrografías de MEB de las partículas de mineral de pirita después de la oxidación en un medio alcalino NaOH, soluciones conteniendo además medios de acero de molienda de laboratorio, a un pH inicial de 5.0, a), 7.0 b) y c) 15 y 30 minutos de reacción, respectivamente

La imagen de la derecha, expone una vista a detalle (mayores aumentos) de la superficie de la partícula de pirita, mientras la figura de la izquierda, muestra los microanálisis semi cuantitativos EDS del estado final de la superficie después del tiempo de reacción establecido. El punto 1 detona una superficie de pirita libre de agrupamientos de precipitados de hierro mientras el punto 2 presenta el análisis semi cuantitativo de estos sólidos.

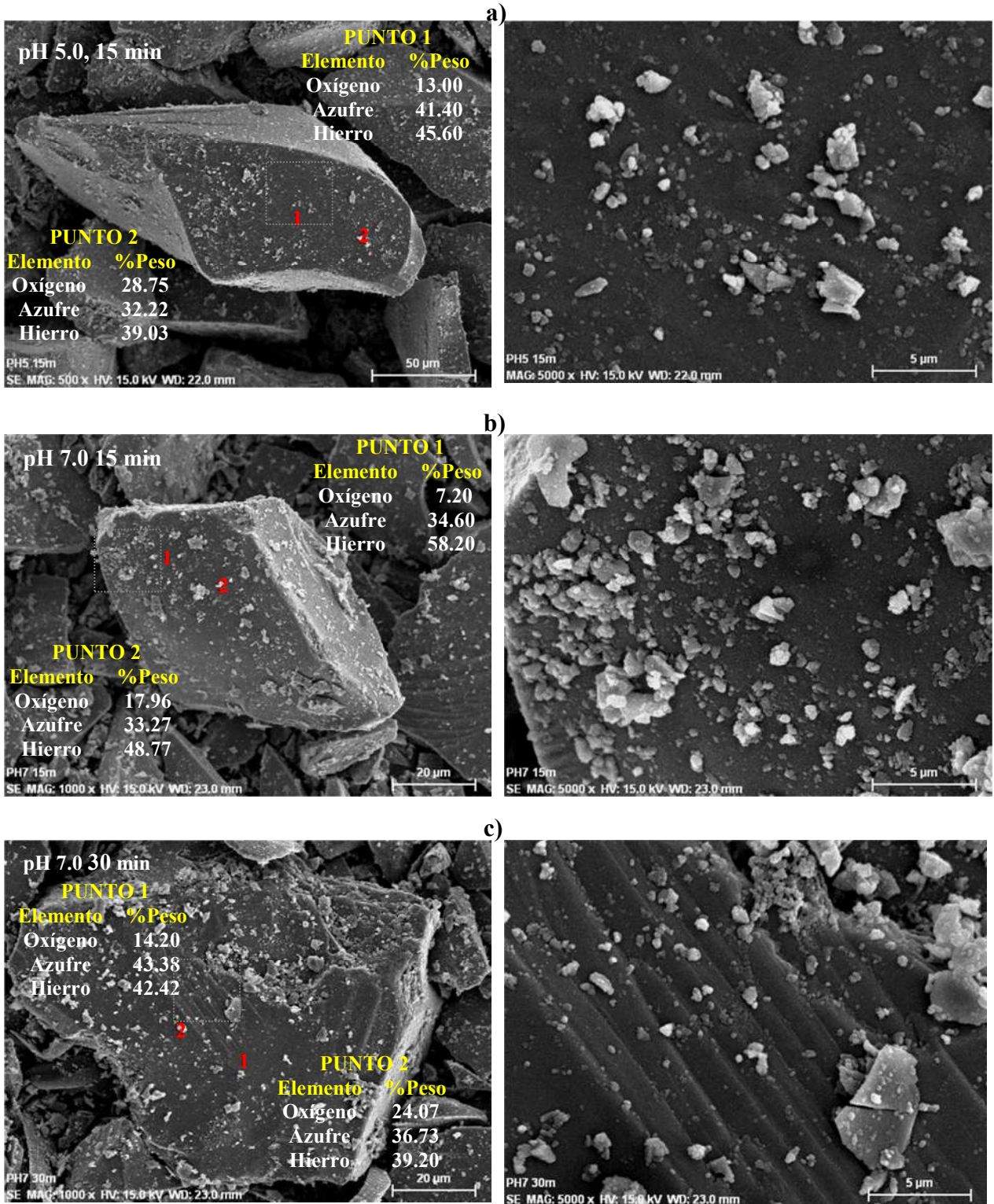


Figura 4.41 Micrografías MEB de partículas de pirita oxidadas a pH 5.0 y 7.0, proceso V.

Las partículas mostradas son irregulares, de morfología angular y superficies planas, particularmente la fig 4.41 c) exhibe una fractura tipo concoidea, típica del mineral de pirita. Se observa que todas las superficies de las partículas de pirita expuestas al ambiente acuoso se cubren de especies sólidas micrométricas, modificando la naturaleza física del mineral. Del análisis por EDS, se pueden distinguir diferentes tipos de especies sólidas:

1. Una matriz de pirita parcialmente oxidada, debido a la liberación de hierro y azufre a la solución y a la quimio absorción del oxígeno atmosférico a la superficie de la pirita.
2. Un producto compuesto por hierro – oxígeno – azufre, sólidos blancos brillantes, con un mayor contenido de oxígeno pero menor de hierro y azufre respecto a la superficie matriz, indicando la formación de hidroxí sulfato de hierro.
3. Un tercer sólido detectado, similar a la superficie matriz, lo que indica que se trata de partículas de pirita ultra finas atraídas electrostáticamente a la superficie.

Cabe mencionar que durante la experimentación, visualmente no se detectó la presencia de precipitados de hidróxido de hierro, tanto en las pruebas conteniendo pirita como en las realizadas con solo medios de acero de molienda, así como tampoco en las pruebas realizadas exclusivamente con sólo medios de molienda de laboratorio sin mineral y soluciones alcalinas con los valores de pH establecidos anteriormente, lo cual revela que los oxi hidroxí sulfatos de hierro en la superficie de la pirita son producto de la descomposición de la última capa atómica del mineral, dando lugar la formación de estas especies, cabe señalar que la caracterización por MEB no permitió detectar la presencia de oxi hidróxidos de hierro.

En la literatura ^[3, 17, 23, 25] se establece que durante la oxidación de pirita se da la adsorción indiscriminada de los productos oxidación de hierro tipo hidróxidos férricos sobre la superficie del mineral; sin embargo, estos trabajos no contemplan en lo absoluto la presencia de especies tipo oxi hidroxí sulfato de hierro y su efecto en las propiedades físicas y electrocinéticas de la pirita. La precipitación superficial de la especie tipo sulfato, producto de la disolución oxidativa del mineral de pirita.

Los microanálisis por EDS muestran que el contenido de oxígeno en los productos de oxidación de hierro sobre la superficie del mineral, incrementa con el tiempo de reacción (fig 4.41 b) y c)), mientras que el azufre en la superficie de la matriz disminuye, y lo hace en mayor proporción respecto al hierro.

4.3.7 Difracción de rayos X (DRX) de la pirita oxidada.

Por otro lado, los análisis por DRX de las partículas de pirita oxidadas, en todos los procesos del I al V y para cada valor de pH estudiado y tiempo de oxidación, mostró a esta especie mineral como la única fase cristalina significativa presente en el mineral, incluso después de 2 horas de reacción. La fig 4.42 muestra los patrones de difracción de rayos X del mineral de pirita sin oxidar y oxidada en presencia de precipitados de hierro (partiendo de una concentración inicial de hierro de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ proceso II y tiempos de oxidación de 0, 15, 60 y 120 minutos.

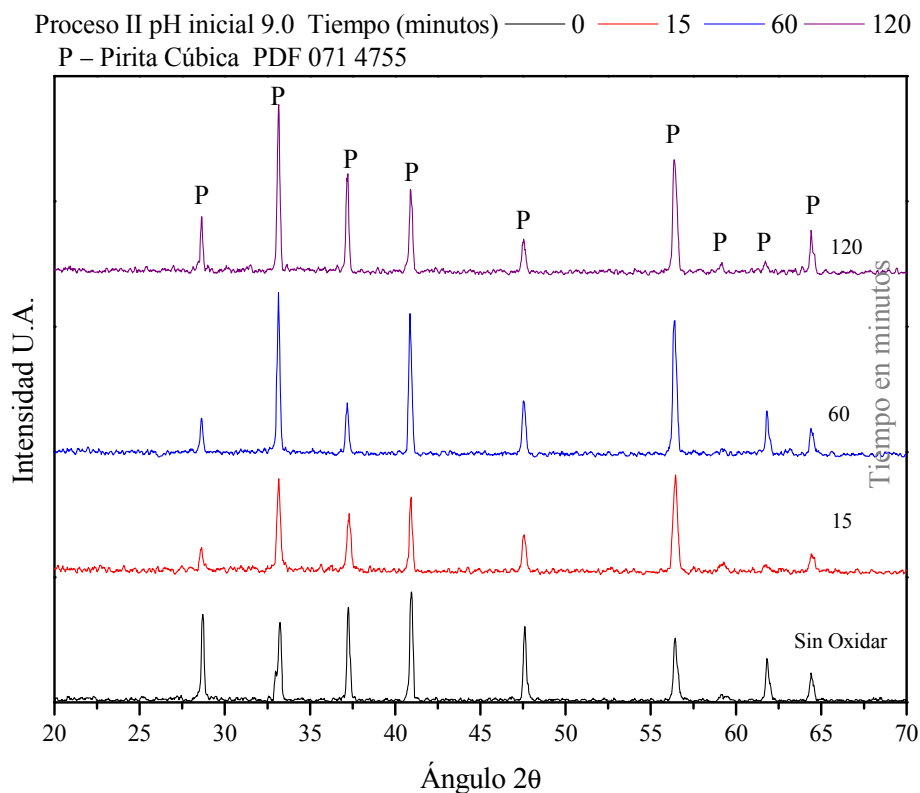


Figura. 4.42 Patrones de DRX del mineral de pirita sin oxidar y oxidada. Proceso II

La presencia de los precipitados de hierro, débilmente cristalinos en la superficie del mineral de pirita, no se detecta por DRX. Sin embargo, la intensidad de los picos de pirita difiere respecto al mineral sin ataque; si bien esto puede atribuirse a la orientación preferencial, no se puede descartar el cambio de la intensidad de los picos, debido a la oxidación superficial del mineral de pirita.

4.3.8 Potencial zeta ζ (mV) de la pirita oxidada en diferentes medios acuosos.

En lo que respecta a las mediciones del potencial Zeta ζ (mV), las partículas de pirita oxidadas en los diferentes medios acuosos, procesos I al V, y para todos los tiempos de reacción, se caracterizaron respecto a su valor de ζ . Se observó que las partículas exhiben un valor de ζ dependiente del ambiente químico que las rodea. Diversos autores han indicado que el pH del punto de carga cero o punto isoeléctrico (PIE) de la pirita, se encuentra en alrededor de pH 2 ^[85]; sin embargo, en otros trabajos se ha mostrado que el PIE de la pirita se localiza a pH 7.

Estas diferencias se han atribuido a las distintas condiciones químicas experimentales a las que se somete el mineral. En el caso del PIE a pH 7 de la pirita, se ha establecido que el hierro ferroso Fe^{2+} en la superficie del mineral, se convierte rápidamente a oxihidróxido de hierro Fe^{3+} , el cual llega a cubrir la superficie del mineral ^[49].

Las variaciones del PIE de la pirita reportados, se deben a diferentes factores, los cuales incluyen la estequiometría y composición química del mineral de pirita, y ésta varía dependiendo de la región de procedencia del mineral, el PIE depende también de las condiciones químicas experimentales a las que se sometió el mineral ^[49], también influye la dirección de titulación del pH de la dispersión conteniendo las partículas de pirita, si es de condiciones ácidas a básicas o bien de manera inversa ^[47].

Aunado a esto, el potencial zeta de los sulfuros minerales cambia con la oxidación superficial del mineral, tanto en la inversión de signo como en la magnitud del ζ ^[47]. Por lo tanto, en el presente trabajo de investigación se monitoreó la oxidación de pirita mediante

la determinación del potencial zeta de la dispersión de pirita en una amplia variedad de ambientes químicos, valores de pH y tiempos de reacción. La fig 4.43, muestra el comportamiento del potencial zeta de las partículas de pirita que reaccionaron con precipitados de hierro Fe^{3+} de una concentración inicial de 0.09 mM (mili mol·L⁻¹), así como 4.79 mM (mili mol·L⁻¹) de H₂SO₄, (proceso I).

La medición del ζ tanto de las partículas de pirita como de los precipitados de hierro, se realizó individualmente, siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental 3.3. Además, en la fig 4.43 se incluyen los valores de PTZ de las superficies de pirita frescas, para estos últimos experimentos el pH se tituló a partir de 4.8 (0.1 gramos pirita más agua desionizada) tal como se describió en la sección experimental 3.3.

De esta serie de experimentos, se encontró que el ζ tanto de la pirita, como de los precipitados de oxihidróxido y oxi hidroxí sulfato férrico, exhiben preferentemente una magnitud negativa, en el caso de la pirita, los valores de ζ van desde aproximadamente -5 mV a -14 mV en la región de pH inicial de 5 a 9. Con el aumento del pH inicial (11 y 12), el ζ se hace más negativo alcanzando un máximo valor a pH 12 (alrededor de -37 mV) tal como se muestra en la fig 4.43.

Mientras a un pH inicial 13, el potencial zeta disminuye su valor negativo, quedando en alrededor de -17 mV; esto debido a la compresión del espesor de la doble capa eléctrica, por efecto de la elevada fuerza iónica de la solución (alrededor de 0.14 para un pH 13 en comparación de un valor de I de 0.02 a pH 12), resultado de la alta concentración de iones Na^+ y OH^- necesarios para lograr el pH 13.

Cabe recordar que en las pruebas de oxidación de pirita especialmente en la región de pH inicial de 5 a 9 el pH de la pulpa disminuye drásticamente hasta la zona ácida en los primeros 15 minutos de reacción, no obstante, prácticamente tanto el valor como la magnitud del ζ se mantienen sin cambios significativos, excepto para el pH inicial 9 donde el ζ negativo disminuye con el incremento del tiempo de oxidación.

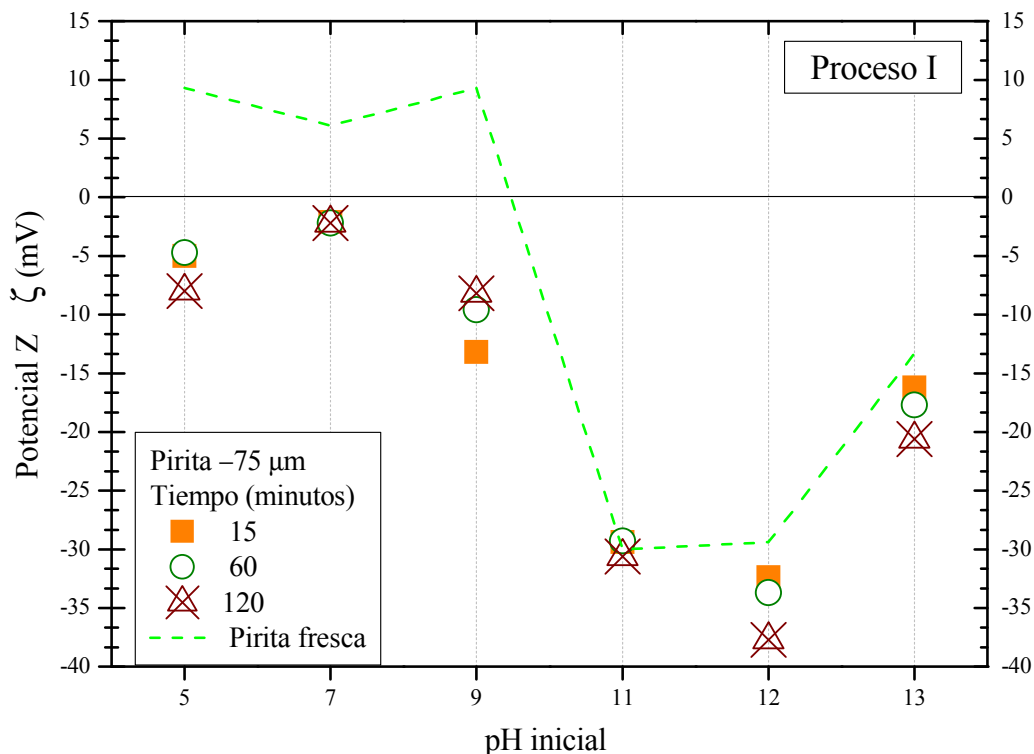


Figura. 4.43. Potencial zeta de la pirita oxidada en función del pH inicial. Proceso I.

Además, de la fig 4.43 se observa que las condiciones químicas del medio acuoso correspondientes al proceso I modifican el ζ de la pirita respecto de las superficies de pirita frescas, principalmente en la región de pH de 5 a 9, en donde la pulpa de pirita en ausencia de una concentración significativa de ion sulfato presenta una magnitud del ζ positiva (pirita fresca), mientras que a valores de pH de 11 a 13 las superficies de pirita, sin contacto con ion sulfato, prácticamente permanecen con un ζ negativo.

En lo que respecta al ζ de los precipitados sólidos coloidales de oxi hidróxido de hierro y oxi hidroxí sulfato de hierro precipitados de una concentración inicial de hierro Fe^{3+} de $0.09 \text{ mili mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y que estuvieron en contacto con superficies de pirita, se muestran en la fig 4.44, éstos exhiben un valor y magnitud de ζ (negativo) similar al de las partículas de pirita esto conduce a la repulsión electrostática entre las partículas de pirita $-75 \mu\text{m}$ y los oxi hidroxí y oxi hidroxí sulfato de hierro precipitados de soluciones diluidas conteniendo Fe^{3+} , tal como lo muestra la fig 4.44.

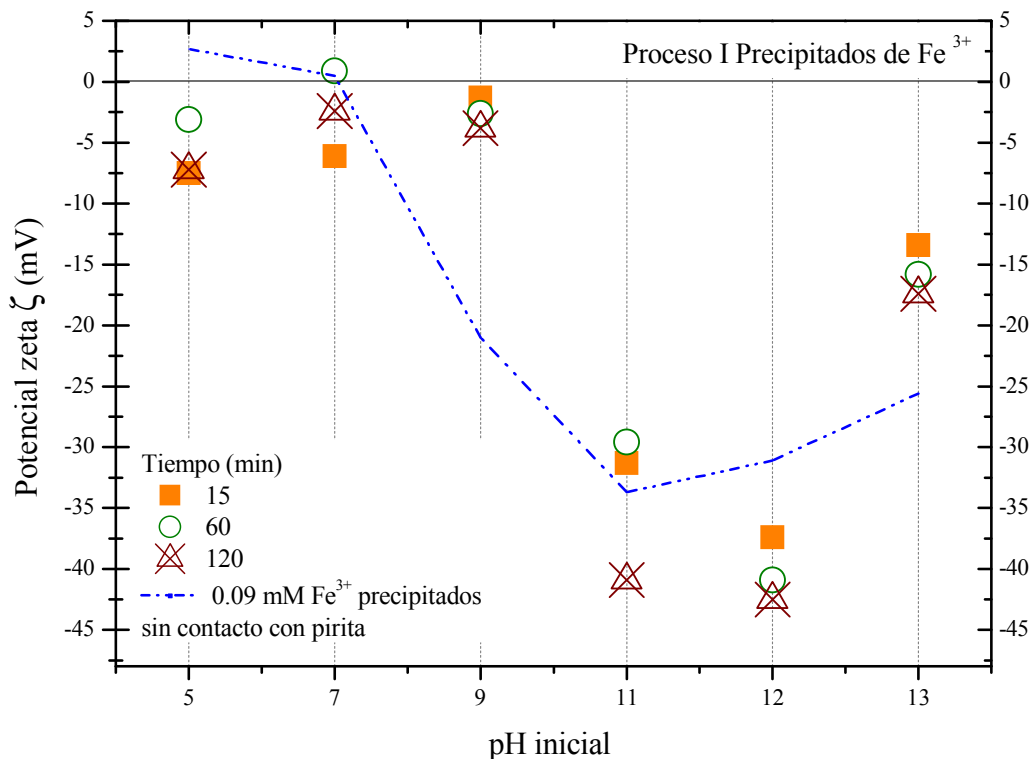


Figura 4.44. Potencial zeta, precipitados de hierro en función del pH inicial. Proceso I.

Solamente a pH inicial 7 y a 60 minutos de reacción la pulpa de pirita en contacto con los sólidos precipitados de hierro se atraen electrostáticamente tal como lo muestra la fig 4.44. La inversión de la magnitud del potencial zeta de los precipitados de oxihidroxisulfato de hierro, se asocia al cambio de coordinación estructural del sulfato asociado con el hierro, de una forma bidentada (con cuatro bandas de absorción) a otra monodentada (con tres bandas de absorción), determinado mediante espectroscopía de infrarrojo mencionado con anterioridad en la fig 4.9.

Por otra parte, la fig 4.45, muestra el ζ de las partículas de pirita que estuvieron en contacto con sólidos coloidales de hierro Fe³⁺, precipitados de soluciones conteniendo 2.86 y 10.56 mM $\text{mili mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ion férrico y ion sulfato, respectivamente. Tanto el ζ de las partículas de pirita, como el de los precipitados de hierro se midieron por separado, de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la sección 3.3.

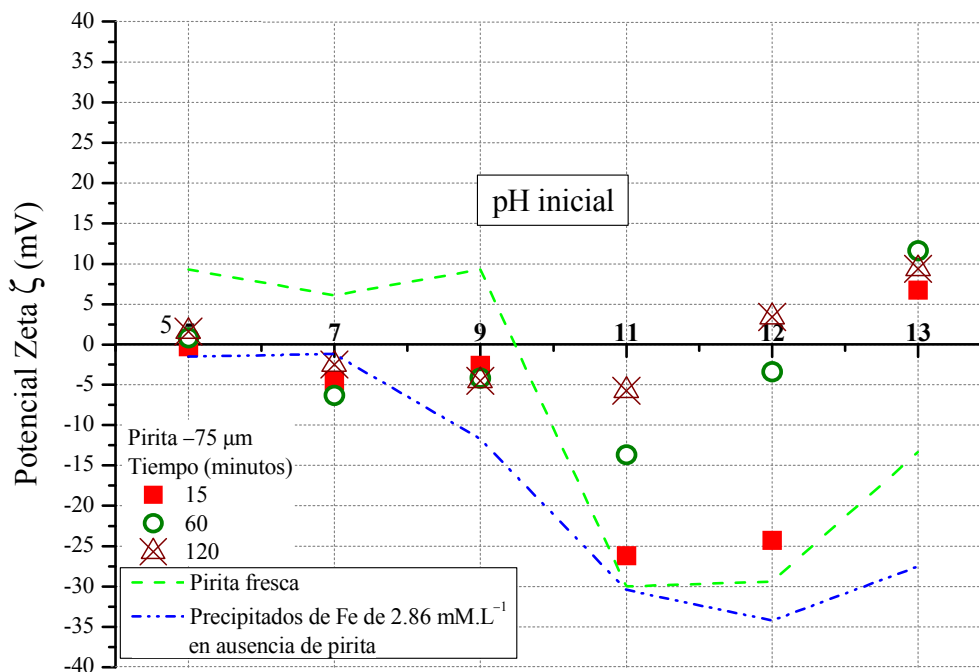


Figura 4.45. Potencial zeta de las partículas de pirita en función del pH inicial de reacción.

Proceso II

De la fig 4.45 se observa que el ζ de las partículas de pirita en solución a un pH inicial 5 y 12, a un tiempo de reacción de 120 minutos invierten su valor y magnitud de potencial zeta pasando de negativo a positivo esto, debido a la modificación de la última capa atómica de la superficie del mineral, por efecto de la liberación de iones hierro y azufre a la solución (oxidación) de tal manera que el ζ de la pirita oxidada en presencia de precipitados de hierro férrico a pH inicial 5.0, presenta un comportamiento en magnitud similar al de las superficies de pirita fresca tal como se aprecia en esta fig 4.45, esto a pesar de la abundante concentración de ion azufre o sulfato en la pulpa de pirita, condiciones químicas del proceso II

Mientras, el ζ de las partículas de pirita de $-75 \mu\text{m}$ en solución a pH inicial 13 para todo el tiempo de reacción de 0 a 120 minutos presentan un valor de potencial zeta positivo, de alrededor de +10 mV, característica que hace a las partículas de pirita electrostáticamente atractivas a los precipitados de oxi hidróxido y oxi hidroxí sulfato de hierro, tal como lo

muestra la fig 4.45, así como también a reactivos colectores orgánicos aniónicos (xantatos) usados comúnmente durante la etapa de concentración de minerales.

En lo que respecta a la oxidación de partículas pirita a pH inicial de 11, la fig 4.45 muestra que el valor negativo del potencial zeta disminuye con el incremento del tiempo de reacción, aproximándose a un ζ de magnitud positiva; sin embargo, su naturaleza superficial a los 120 minutos de reacción, aún conserva sus propiedades repulsivas a los precipitados de hierro Fe^{3+} . Esta disminución de ζ es debido al crecimiento de las especies sólidas producto de la oxidación del hierro y azufre nucleadas en la superficie del mineral.

Por otro lado, la medición del potencial zeta, exclusivamente de los precipitados de hierro de soluciones conteniendo inicialmente 2.86 mM de Fe^{3+} , que reaccionaron con partículas de pirita, muestran una magnitud y valor de potencial zeta negativo e incrementa su valor negativo hasta pH 12, estos valores de ζ son similares a los obtenidos en los precipitados de hierro descritos en la sección de resultados 4.1, tal como lo muestra la fig 4.46.

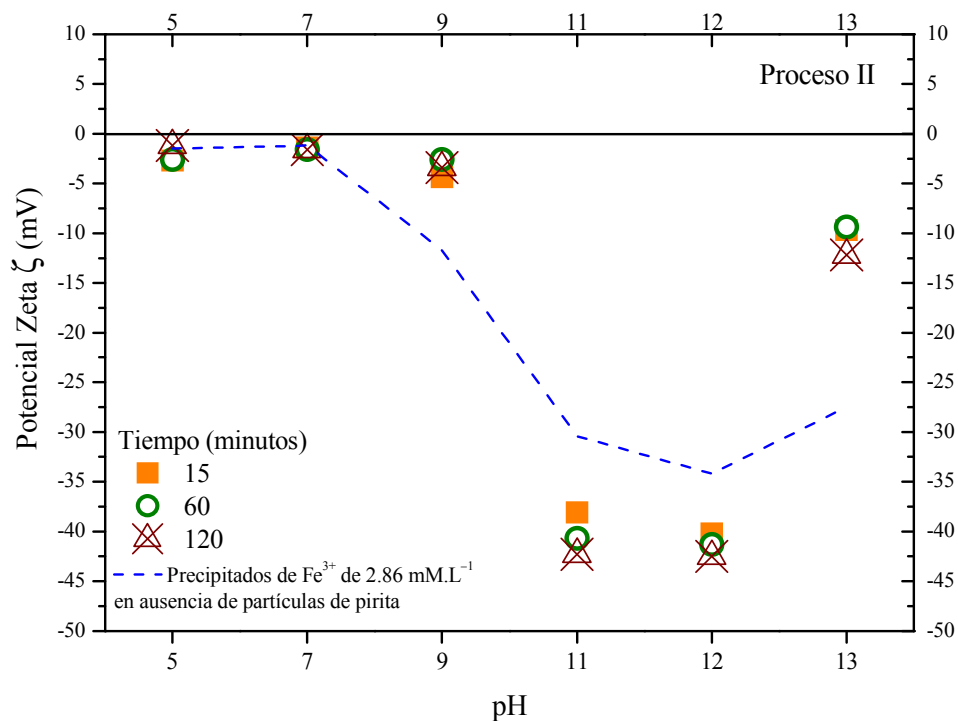


Figura 4.46. Potencial zeta de los precipitados sólidos coloidales de Fe^{3+} en función del pH.

Proceso II

Por otro lado, la fig 4.47, muestra las mediciones del ζ de las partículas de pirita oxidadas en medio acuoso alcalino (NaOH), usando solamente agua desionizada y modificador de pH, proceso III. En este proceso, la oxidación de la superficie del mineral de pirita libera a la solución concentraciones promedio de ion azufre de 0.49 y 1.9 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ para las zonas de pH 5 a 9 y de 11 a 13, respectivamente, el contenido de azufre se determinó vía ICP (el azufre es oxidado a sulfato tal como se mostró en el diagrama Eh – pH el sulfato es la especie termodinámicamente más estable a potenciales Eh oxidantes fig 4.1).

Los valores obtenidos del ζ de la pirita en las condiciones del proceso III y para todo el rango de pH estudiado, son similares en magnitud, a los valores de ζ de las superficies de partículas de pirita fresca, tal como se aprecia en fig 4.47.

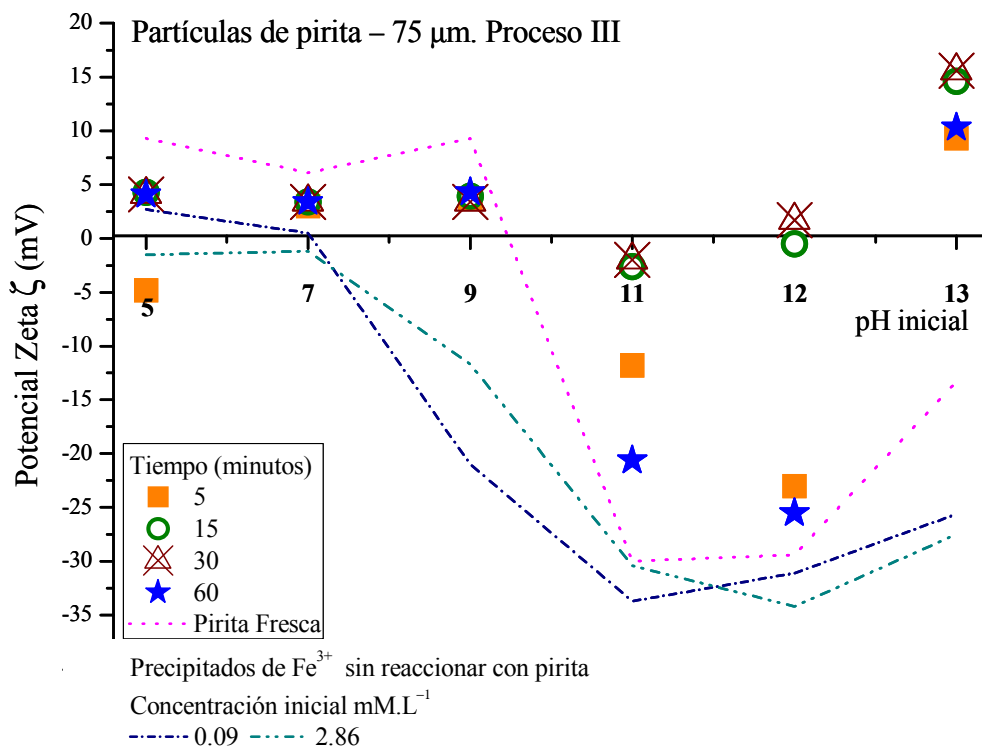


Figura 4.47. Potencial zeta de las partículas de pirita en función del pH. Proceso III.

De la fig 4.47 se deduce que, la moderada concentración de ion sulfato en la solución, especialmente a valores de pH de 5 a 9, se tiene una superficie de pirita con propiedades superficiales, electrostáticamente atractivas a los sólidos coloidales de hierro, precipitados de soluciones conteniendo 2.86 mM de Fe^{3+} y 10.56 mM de ion sulfato; mientras que es electrostáticamente repulsiva a los sólidos de oxi hidroxí sulfato de hierro precipitados de soluciones más diluidas, conteniendo $0.09 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} inicial, especialmente a pH 5, 7, 11 y 12.

La superficie de pirita oxidada a pH inicial de 9 y 13, es electrostáticamente atractiva a los sólidos coloidales de oxihidróxido y oxihidroxí sulfato de hierro, precipitados de soluciones conteniendo inicialmente 0.09 y 2.86 mM de Fe^{3+} , y ion sulfato en concentraciones de 4.9 y $10.56 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente.

Por lo tanto, en etapas de concentración de minerales donde se desee recuperar la pirita, (por ejemplo asociada metales preciosos), es conveniente prevenir o reducir la liberación y presencia de iones sulfato en la solución, controlando la oxidación de los sulfuros.

Mientras en procesos donde se desee eliminar la pirita de los concentrados minerales de interés, es preciso la presencia de iones sulfato, en concentración tal que se tengan propiedades superficiales de las partículas de mineral de pirita, electrostáticamente repulsivas a los precipitados de hierro y colectores aniónicos (xantatos) usados por ejemplo en la etapa de flotación.

La fig 4.48 muestra el comportamiento electrocinético de las partículas de pirita en presencia de iones sulfato, en concentraciones iniciales de SO_4^{2-} de $4.79 \text{ mM mili mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (proceso IV, sin la presencia de precipitados de hierro). Se observa que la pirita presenta valores de ζ negativos para todos los valores de pH y tiempos de reacción estudiados. En lo que respecta a la zona de pH de 5 a 9, el ζ de la pirita tiende a ser menos negativo con el incremento del pH inicial, y él ζ prácticamente se mantiene sin cambios significativos durante todo el tiempo de oxidación estudiado.

Para los valores de pH inicial en 11 y 12, se incrementa el valor negativo del ζ , tal como se aprecia en la fig 4.48, esto debido a la incorporación y formación de especies sulfatadas sobre la superficie del mineral de pirita aumentando el valor negativo del ζ . Por otro lado, la pirita en reacción a pH inicial 13, presenta valores de ζ menos negativos, debido, tal como se describió anteriormente, debido a la compresión de la doble capa eléctrica por efecto del incremento de la fuerza iónica de la solución pasando de 0.05 a pH 12 a 0.41 a pH 13, incrementando la concentración de iones en la capa difusa considerablemente y el ambiente eléctrico en la solución.

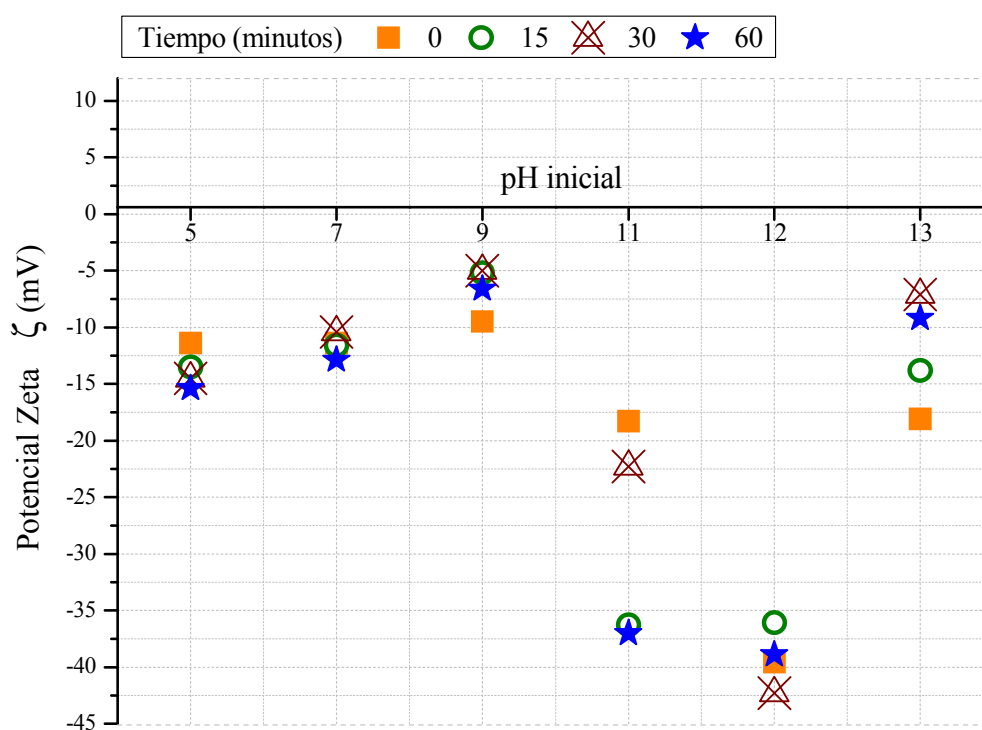


Figura. 4.48. Potencial zeta de las partículas de pirita en función del pH. Proceso IV.

Por otro lado La fig 4.49, muestra los valores del ζ de las partículas de pirita oxidadas en presencia de medios de acero de molienda correspondientes al proceso V, en función del pH inicial de la solución y para todos los diferentes tiempos de reacción estudiados (5, 15, 30 y 45 minutos). Las superficies de pirita, oxidadas a pH inicial de 5, 11 y 12, presentan valores de ζ positivos en todo el tiempo de reacción, por lo tanto, la superficie del mineral

oxidado es electrostáticamente atractiva a los sólidos coloidales de hierro, precipitados de soluciones conteniendo 0.09 y 2.86 mM de Fe^{3+} , tal como se muestra esta fig 4.49.

Mientras las partículas de pirita oxidadas a un pH inicial de 9.0, presentan un ζ negativo en todos los tiempos de reacción estudiados. Esto le provee la naturaleza superficial de ser electrostáticamente repulsivas a los precipitados de oxi hidróxido de hierro y del oxi hidroxi sulfato de hierro; por lo tanto, los precipitados de oxi hidroxi sulfato de hierro detectados sobre las superficies de la pirita, derivan de la propia descomposición del mineral.

Además, el ζ de las superficies del mineral de pirita oxidada en presencia de medios de acero de molienda, a pH inicial 7.0, vira su magnitud de positivo a negativo después de 15 minutos de reacción, esto debido a la atracción electrostática de los precipitados de oxi hidroxi sulfato de hierro a la superficie, lo cual conduce a cambiar las propiedades eléctricas del mineral de pirita.

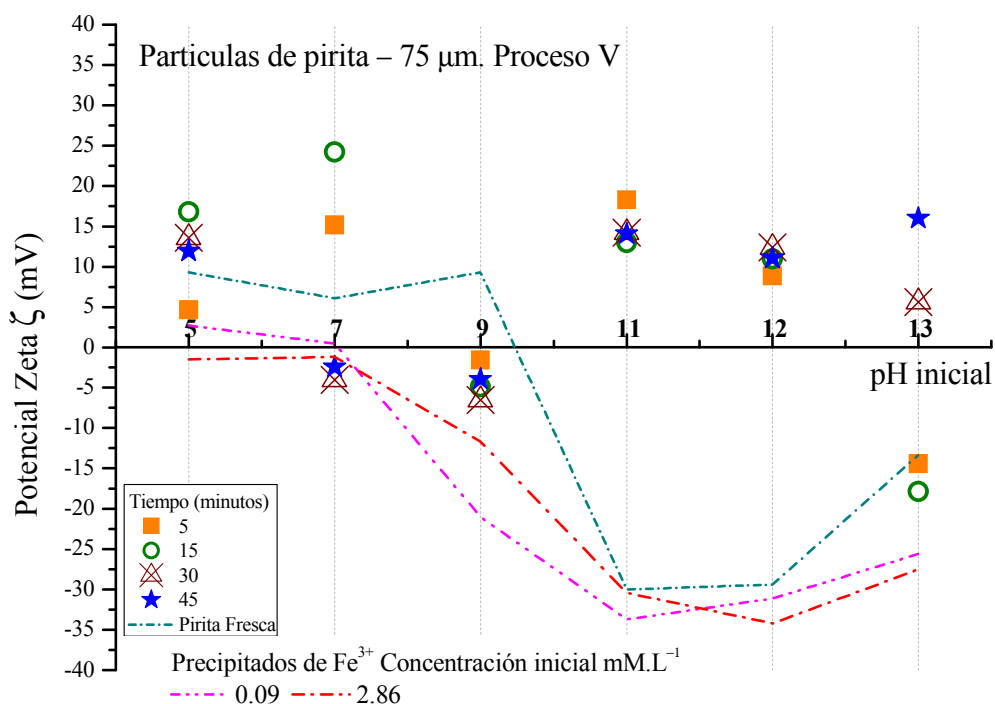


Figura. 4.49. Potencial zeta de las partículas de pirita en función del pH. Proceso V.

Las partículas de pirita oxidadas a un pH inicial 13 y en presencia de medios de acero, presentan un comportamiento inverso al del pH 7.0, donde el ζ vira de negativo a positivo después de 15 minutos de oxidación, este cambio de ζ es el responsable de la atracción electrostática entre los precipitados de oxi hidroxí sulfato de hierro y las superficies del mineral de pirita, favoreciendo el crecimiento de los núcleos formados por los productos de oxidación del hierro y el azufre.

4.3.9. FTIR de la pirita oxidada, procesos I al V, relación con el potencial zeta

Las partículas de pirita oxidadas y modificadas superficialmente, en una amplia variedad de ambientes químicos y tiempos de reacción, se analizaron por espectroscopía de infrarrojo, por transformada de Fourier (FTIR), los análisis se emplearon en la determinación de los modos de vibración de los productos de oxidación de pirita. Previamente diversos investigadores han demostrado que la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es una de las técnicas más sensibles para el análisis del estado superficial de las partículas minerales [17, 96].

La fig 4.50, muestra los espectros de infrarrojo (IR) de la pirita oxidada, en presencia de sólidos coloidales de hierro, precipitados de una concentración inicial de ion férrico Fe^{3+} y ion sulfato SO_4^{2-} , de 0.09 y 4.79 mM (mili $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivamente, condiciones descritas en el proceso I.

Cabe mencionar, que la naturaleza química superficial de la pirita después de la oxidación para todos los valores de pH de reacción estudiados es muy similar a la mostrada en la fig 4.50, no obstante, se presentan diferencias en el grado de absorbancia, la cual incrementa con el pH de oxidación.

De la fig 4.50 se observa que en la superficie de la pirita se encuentran una amplia variedad de especies, las cuales nuclean y crecen sobre las partículas del mineral, este comportamiento se presenta durante todos los tiempos de reacción estudiados. Cabe recordar que las partículas de pirita oxidadas en un ambiente químico generado por las

condiciones del proceso (I), presentan en todo el rango de pH estudiado valores de potencial zeta negativos e incrementan su valor negativo con el aumento del pH, excepto para los pH 7 y 13.

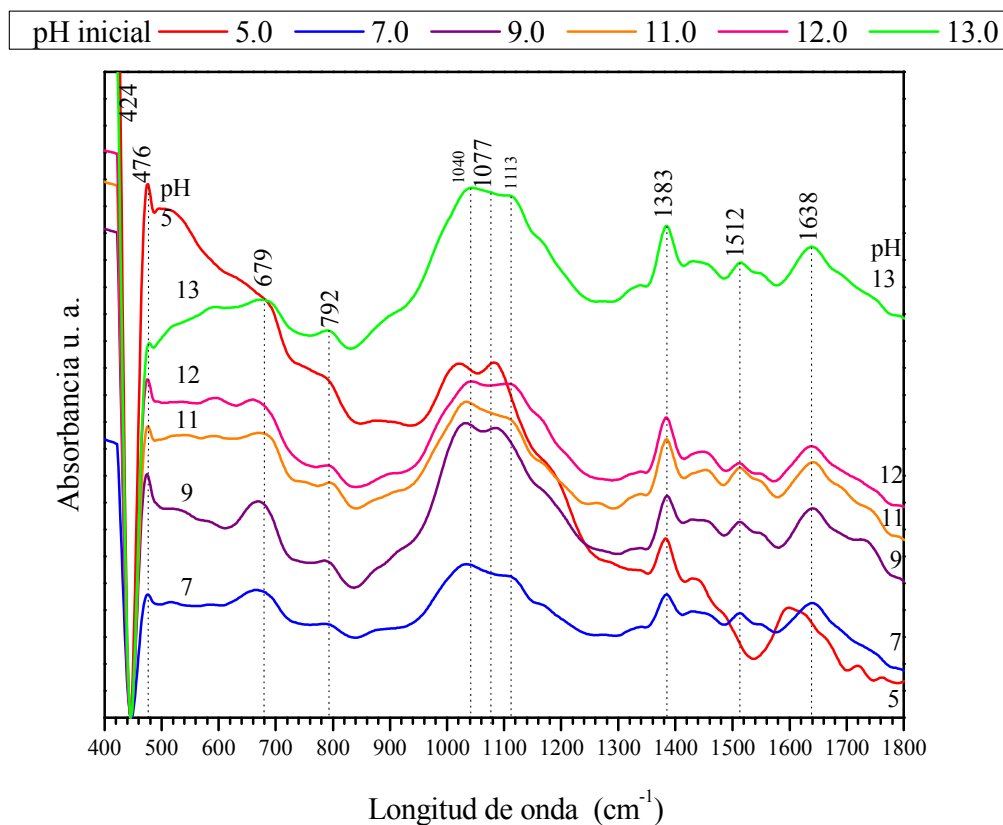


Figura. 4.50. Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita oxidada. Proceso I.

De los espectros de infrarrojo mostrados en la fig 4.50, se establece que el mineral se encuentra modificado superficialmente, presentándose las siguientes bandas de enlace: en 424 cm^{-1} se tiene la banda de enlace de los disulfuros de azufre S – S, propios de la naturaleza química del mineral, la banda en 476 cm^{-1} se asigna a los enlaces Fe – O de la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, tal como han establecido previos investigadores^[12].

La amplia y débil banda de absorción detectada en 679 cm^{-1} y 792 cm^{-1} corresponden a los enlaces Fe – S – O y Fe – O de los oxihidrosulfatos de hierro de la especie

Schwertmanita $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ y de los oxi hidróxidos de hierro de la goetita, $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Previos trabajos reportan la presencia de estas bandas de absorción sobre la superficie de pirita oxidada ^[12], la endeble presencia de estas bandas de absorción de es debido a su disolución y transformación durante la oxidación de pirita ^[21, 33].

Por otro lado, los enlaces iónicos Fe – S en la superficie de la pirita, se debilitan y oxidan, en el cual, el azufre se oxida a ion sulfato, tal como indica la reacción de oxidación de pirita (4.4), el ion sulfato en la última capa atómica del mineral de pirita se encuentra coordinado con el hierro en forma monodentada, con tres bandas de absorción, en 1040 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} y un débil hombro de absorción en 1170 cm^{-1} , esto indica la división asimétrica triplemente degenerada del modo de vibración de estiramiento de la banda principal de la molécula del sulfato SO_4^{2-} ν_3 del enlace S – O tal como se mostró en la fig 4.7, mientras, una sola banda de absorción en alrededor de 1125 cm^{-1} indica la presencia de la típica molécula de ion sulfato libre.

Previo a la oxidación de pirita en medio acuoso, la superficie limpia de pirita rápidamente quimi-absorbe oxígeno molecular proveniente de la atmósfera, en la literatura se establece que este oxígeno puede llegar a formar una fuerte y delgada capa de alrededor de 100 nm de espesor ^[97], esta quimi absorción del oxígeno se detectó con la banda en 1383 cm^{-1} , atribuida al enlace S = O. Además, la superficie de la pirita absorbe moléculas de agua detectadas con la banda de absorción en 1638 cm^{-1} asignada al enlace Fe – OH.

Por otra parte, en lo que respecta a los espectros de IR de las partículas de pirita oxidada en diferentes tiempos de reacción 15, 60 y 120 minutos, a pH inicial 5.0 y en presencia de sólidos coloidales de oxi hidróxido de hierro, precipitados de soluciones conteniendo 2.86 y 10.56 mM $\text{mili mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ion férrico y ion sulfato, respectivamente (proceso II) fig 4.51. Se observa que la superficie se encuentra cubierta por los productos característicos de la oxidación de pirita.

La superficie del mineral está compuesta por una banda de absorción en 425 cm^{-1} asignada al enlace S – S, que distingue a la estructura cristalina de la pirita del resto de los sulfuros minerales de metal base. La zona espectral entre 400 y 800 cm^{-1} corresponde a los oxihidróxidos de hierro, identificados por el enlace Fe – O, con bandas de absorción en 477 cm^{-1} y 598 cm^{-1} , indicando la presencia de lepidrocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ y akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$ respectivamente [33].

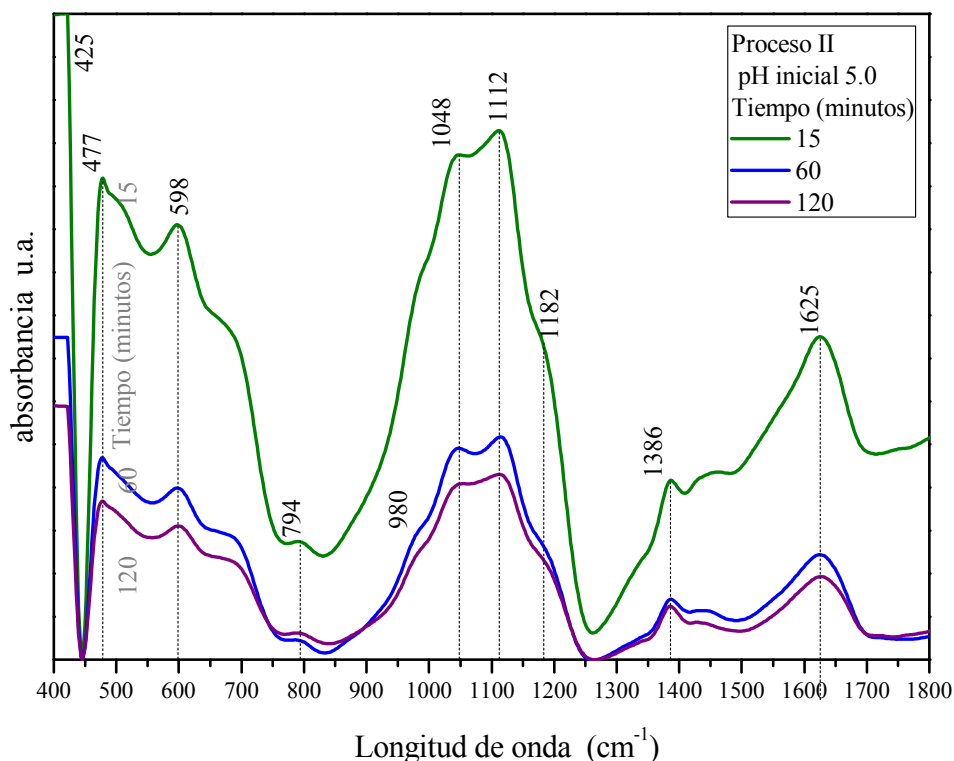


Figura 4.51 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita oxidada a pH inicial 5.0. Proceso II.

Los oxihidroxi sulfatos de hierro precipitados inicialmente, descritos en la sección 4.1.3, prácticamente se disuelven en contacto con la pirita, presentando solamente un débil hombro de absorción en alrededor de 680 cm^{-1} , así mismo hay ligeros indicios de la presencia de goetita con la banda de absorción en 794 cm^{-1} . Las bandas de absorción en 1048 cm^{-1} , 1112 cm^{-1} y el débil hombro de absorción en 1182 cm^{-1} , indican la coordinación química del sulfato con el hierro en forma monodentada, debido a la división

asimétrica triplemente degenerada de la vibración de estiramiento ν_3 del enlace S – O de las especies sulfato, descrita por tres bandas de absorción ^[53].

De la fig 4.51, se observa además que la presencia de las especies sulfato coordinadas con el hierro, disminuye con el tiempo de oxidación, debido a la reducción de intensidad de las bandas de absorbancia, este descenso está relacionado con la inversión del signo del ζ de negativo a positivo solo para tiempos largos de 60 y 120 minutos de reacción, tal como se presentó en la fig 4.45, esto, sin descartar la participación de otro tipo de factores como la concentración de iones en solución y el pH de reacción.

Las partículas de pirita oxidadas en presencia de precipitados de hierro (proceso II) y a valores de pH inicial 7.0 y 9.0, se analizaron superficialmente por espectroscopía de infrarrojo, los espectros obtenidos para todos los tiempos de reacción, presentan mucha similitud entre ellos y con los obtenidos a pH inicial 5.0. Así mismo, las bandas de absorción, asignadas al sulfato coordinado con el hierro en forma monodentada, presentes en los espectros de pirita a pH inicial 7.0 y 9.0 y para todos los tiempos de oxidación estudiados, permanecen sin cambios durante todo el tiempo de reacción.

Esta característica se relaciona directamente con el potencial zeta negativo de las partículas de pirita donde no obstante la continúa variación del pH con el tiempo de oxidación (120 minutos), la superficie permanece sin cambios significativos que afecten sus propiedades electrocinéticas, tal como se mostró en la fig 4.45.

En lo que respecta a la caracterización por IR de las partículas de pirita oxidadas a pH inicial 11, 12 y 13 fig 4.52, en presencia de partículas de oxi hidróxidos de hierro (proceso II), los espectros obtenidos muestran cierta analogía a los adquiridos a pH inicial entre 5 y 9, específicamente en la zona espectral de los oxihidróxidos de hierro, presentando bandas de enlace similares.

Sin embargo, en medios acuosos fuertemente alcalinos la superficie de las partículas de pirita atraen especies tipo carbonato CO_3^{2-} , el ion carbonato proviene de la oxidación del

CO₂ atmosférico, en las superficies sólidas contenidas en el medio acuoso. Las partículas de pirita oxidadas a pH 11 y a un tiempo de oxidación de 60 minutos, presentan una banda de enlace en 749 cm⁻¹, atribuida a los enlaces Fe – CO₃ de la especie sólida de siderita fig 4.52, tal como se ha descrito en investigaciones previas [12, 17, 21, 87].

En la zona espectral de las especies carbonato, de 1400 cm⁻¹ a 1550 cm⁻¹, la pirita oxidada a pH inicial 11, presenta una serie de bandas características de la división del modo de vibración ν_3 del ion carbonato CO₃²⁻, con bandas de absorción en 1539 cm⁻¹, 1515 cm⁻¹ y 1452 cm⁻¹, indicando la coordinación del ion carbonato con el hierro en forma monodentada con tres bandas de absorción [12, 17, 21, 87], influyendo directamente en los valores negativos del ζ .

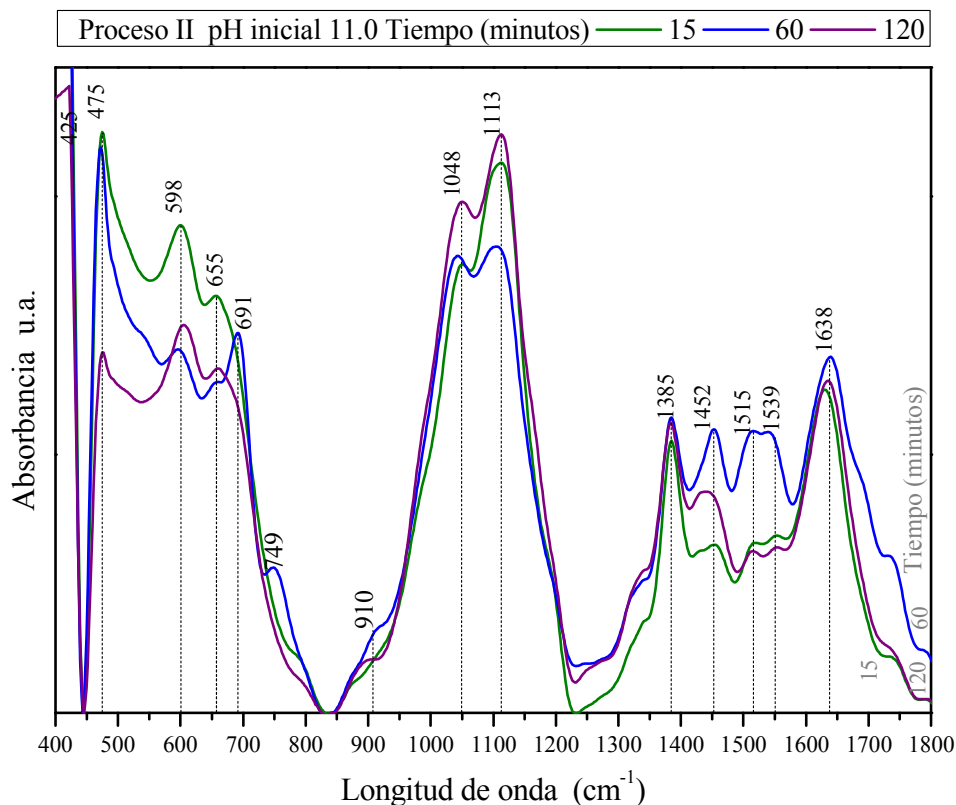


Figura 4.52 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita oxidada a pH 11. Proceso II.

Mientras tanto a 120 minutos de oxidación, los carbonatos de hierro se disuelven y la superficie de la pirita presenta una sola y fuerte banda centrada en 1452 cm^{-1} , indicando la presencia de una típica molécula de ion carbonato, disminuyendo el valor negativo del ζ de las partículas de pirita tal como se observa en la fig 4.45.

La presencia de bandas de absorción de moléculas de carbonato libre y coordinadas estructuralmente con el hierro fig 4.52 se relacionan directamente con la variación del ζ tal como muestra la fig 4.45, el ζ negativo de las partículas de pirita disminuye con el tiempo de reacción 120 minutos y con la formación de las moléculas de ion carbonato sobre la superficie del mineral de pirita tal como se muestra en la fig 4.52.

Situación similar ocurre cuando las partículas de pirita se encuentran en contacto con los sólidos coloidales de hierro precipitados de una solución conteniendo inicialmente 2.86 y 10.56 mM $\text{mili mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ion férrico y ion sulfato, respectivamente pero a pH inicial de 12, la fig 4.53 muestra los espectros de infrarrojo de la pirita oxidada en las condiciones del proceso II anteriormente descritas.

Se destacan los cambios que sufre la especie sulfato con el tiempo de reacción a 120 minutos, perdiendo la coordinación con el hierro, formando una especie típica de sulfato con una sola banda de absorción en 1104 cm^{-1} , este cambio, junto con la presencia de la banda en 1486 cm^{-1} asignada a la típica molécula de carbonato, da lugar al vire en magnitud y valor del ζ , tal como se presentó en la fig 4.45 la cual presenta el ζ de las partículas de pirita en condiciones de reacción del proceso II.

En lo que respecta a las partículas de pirita oxidadas en medios acuosos alcalinos conteniendo sólo agua desionizada y NaOH como modificador de pH (proceso III), la fig 4.54 muestra los espectros de IR de las superficies de pirita oxidadas a valores de pH inicial de 5 a 13 y durante 60 minutos de reacción. Se observa que sobre la superficie del mineral no existe la presencia de los enlaces Fe – O de los oxihidróxidos de hierro en la zona espectral de $400\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$, sólo en la oxidación de pirita a pH 13, se presenta sobre su

superficie una pequeña banda de absorción en 467 cm^{-1} , atribuida al enlace Fe – O de la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$.

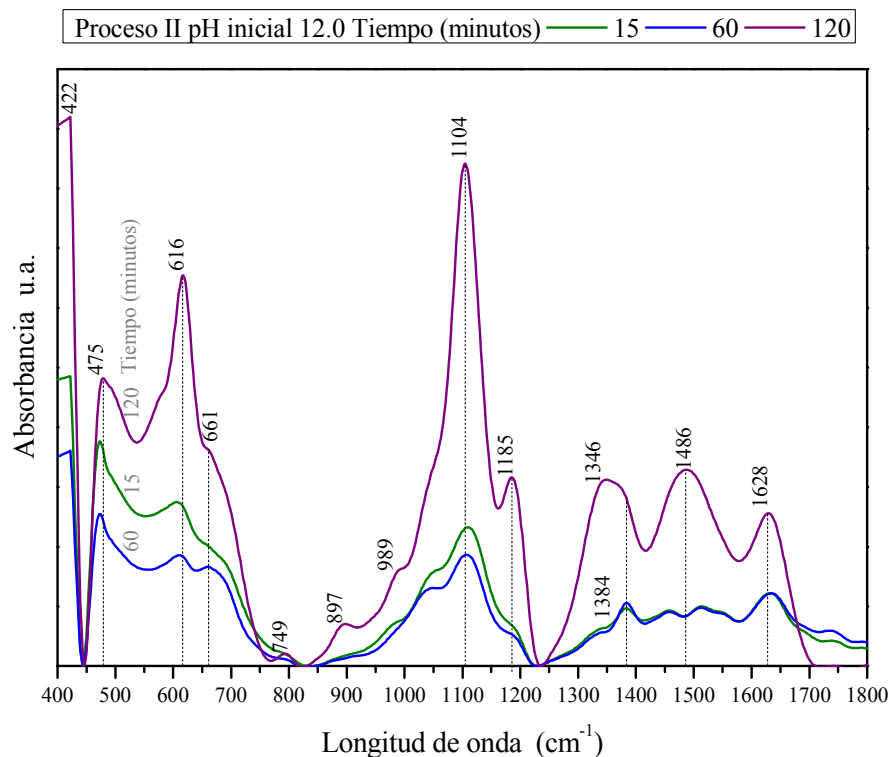


Figura 4.53 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita oxidada a pH 12.0. Proceso II.

Los espectros de IR de las partículas de pirita oxidadas en las condiciones del proceso III a 60 y 120 minutos, son bastante similares. Además en la fig 4.54 se detectan muy tenues bandas de absorción en alrededor de 672 cm^{-1} y 794 cm^{-1} , correspondientes al oxihidroxido sulfato de hierro y goetita, respectivamente, indicios del inicio de la nucleación y crecimiento de estas especies de oxidación del hierro superficial de la pirita. Así mismo se detecta el inicio del crecimiento de especies tipo carbonato y carbonato coordinado con el hierro superficial de la pirita.

Mientras, el azufre superficial en la partícula de pirita se oxida parcialmente, formando una ancha banda de absorción centrada en 1086 cm^{-1} , mostrando ligeramente el inicio de la división asimétrica de la banda principal del ion sulfato, con bandas de enlace en 1032 cm^{-1}

cm^{-1} , 1086 cm^{-1} y 1160 cm^{-1} , indicando que el hierro se encuentra coordinado con el sulfato en forma monodentada, con tres bandas de absorción.

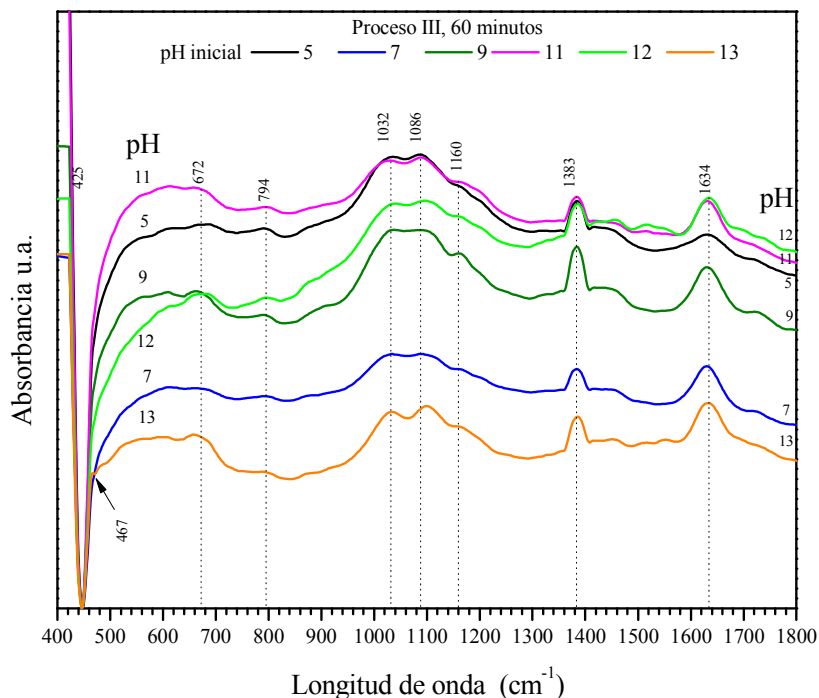


Figura 4.54 Espectros de infrarrojo (FTIR) pirita oxidada por 60 minutos. Proceso III.

Por otro lado, la banda de absorción en 1383 cm^{-1} se asigna a los enlaces $\text{S} = \text{O}$, debido a la quimi absorción del oxígeno molecular con el azufre superficial de la pirita. La banda de enlace en 1634 cm^{-1} indica la absorción de moléculas de agua a la estructura superficial de pirita formando el enlace $\text{Fe} - \text{OH}$.

Los espectros de IR de la pirita presentados en la fig 4.54, para todos los valores de pH de oxidación de 5 a 13 y para tiempos de oxidación de 60 y 120 minutos, no muestran cambios estructurales significativos; sin embargo, el potencial zeta de la pirita cambia constantemente con el tiempo de reacción, especialmente en los valores de pH fuertemente alcalinos (11, 12 y 13), sin embargo los valores de ζ se mantienen en una polaridad negativa, solamente a pH 12 y 30 minutos de oxidación, el ζ llega a virar de signo pasando de negativo a positivo, tal como se presentó en la fig 4.47.

Estos cambios en el ζ se deben a los cambios que sufre la atmósfera química iónica que rodea a las partículas de pirita, modificando el valor del ζ . En lo que respecta a la zona de pH de 5 a 9, el ζ positivo de la pirita prácticamente no varía, estando en común acuerdo con el análisis superficial por espectroscopía de infrarrojo.

Por otra parte, la fig 4.55 muestra los espectros de infrarrojo de la pirita oxidada después de 60 minutos de reacción en medios acuosos conteniendo una concentración inicial de ácido sulfúrico o bien ion sulfato de $4.79 \text{ mM mili mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sin precipitados de hierro, proceso IV, acondicionando el pH entre 5 y 13.

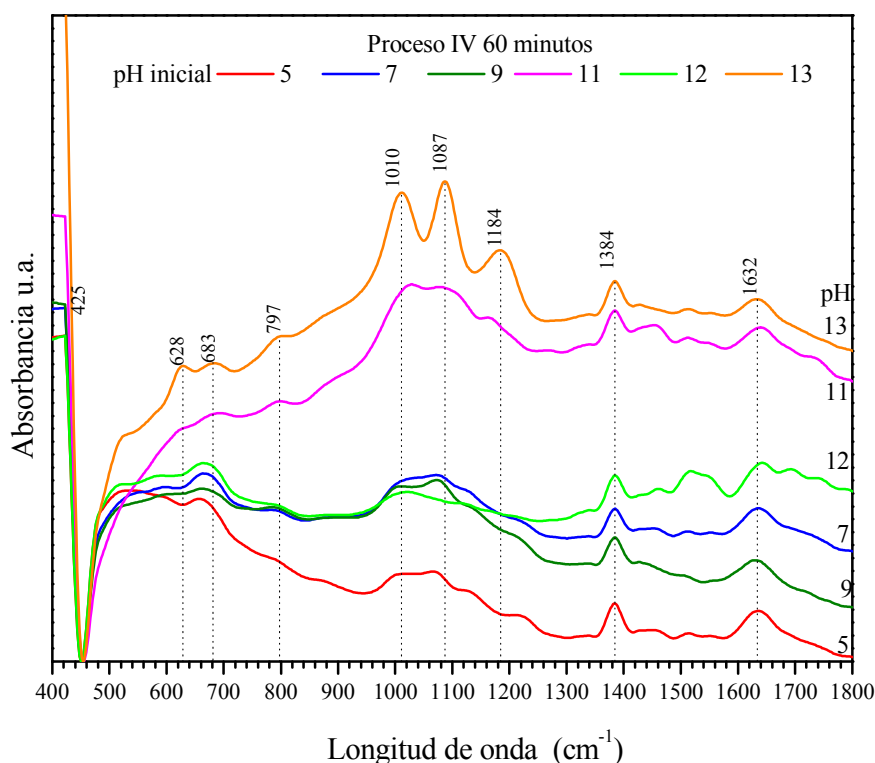


Figura 4.55 Espectros de infrarrojo (FTIR) pirita oxidada por 60 minutos. Proceso IV.

Se observa que en la región espectral correspondiente a los enlaces Fe – O se presentan bandas de absorción muy débiles en alrededor de 683 cm^{-1} y 797 cm^{-1} , indicando el inicio de la formación de un oxihidroxi sulfato de hierro, Schwertmanita, y goetita, respectivamente. Solamente a pH 13 se encuentra una relativa fuerte banda de absorción en

alrededor de 628 cm^{-1} , asignada al modo de enlace Fe – O del oxihidróxido de hierro β -FeOOH de la especie sólida de akaganeita. Similar comportamiento se encontró en los espectros de pirita obtenidos a 120 minutos de reacción.

Mientras, en la región espectral de los sulfatos, la pirita oxidada a pH inicial de 5 a 12 presenta generalmente una sola y ancha banda de absorción centrada en 1087 cm^{-1} , indicando la presencia del ion sulfato en forma de una molécula libre. Solamente, en el espectro de pirita oxidada a un pH inicial 13, la superficie del mineral muestra la presencia de tres bandas de absorción en 1010 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} y 1184 cm^{-1} , asignadas a la coordinación del sulfato y el hierro de forma monodentada.

Los espectros de IR de la pirita presentan, además, la banda de absorción en 1384 cm^{-1} asignada al enlace S = O y la absorción de moléculas de agua a la estructura de pirita determinadas por la banda en 1632 cm^{-1} asignada a los enlaces Fe – OH.

Tal como se describió anteriormente, los valores de ζ de la pirita en un ambiente acuoso conteniendo sulfatos, Proceso IV, son negativos en todo el rango de pH y tiempo estudiado, por lo tanto la presencia del ion sulfato previene en cierto grado la oxidación de pirita y le provee propiedades electrostáticas repulsivas a los productos de oxidación de hierro provenientes de los medios de molienda, así como a colectores aniónicos, usados comúnmente en el proceso de flotación de minerales.

En lo que respecta a la modificación superficial de las partículas de pirita en medio acuoso, en un amplio rango de pH (5 a 13) y en contacto con medios de acero de molienda (condiciones del proceso V), la fig 4.56 muestra los espectros de infrarrojo de la pirita oxidada y modificada superficialmente a pH inicial 5 y en tiempos de reacción de 5 a 45 min. Se observa la presencia de los enlaces superficiales de las mancuernas S – S característicos de la pirita, con la banda de absorción en 415 cm^{-1} . Mientras las bandas de enlace en 472 cm^{-1} , 617 cm^{-1} y 670 de los oxihidróxidos de hierro y oxi hidroxí sulfato de hierro, respectivamente, son bastante débiles.

La ruptura del enlace S – S de las mancuernas de azufre en la superficie de las partículas de pirita, provoca la oxidación de los átomos de azufre, principalmente a sulfato, tal como se observa en la fig 4.56, la cual muestra una sola y amplia banda de absorción centrada en alrededor de 1094 cm^{-1} , típica de la molécula de SO_4^{2-} , la presencia de una sola banda de absorción en la región espectral de los sulfatos indica la nula formación de compuestos de hierro coordinados con el sulfato. Los espectros de FTIR de todos los valores de pH de oxidación son muy similares.

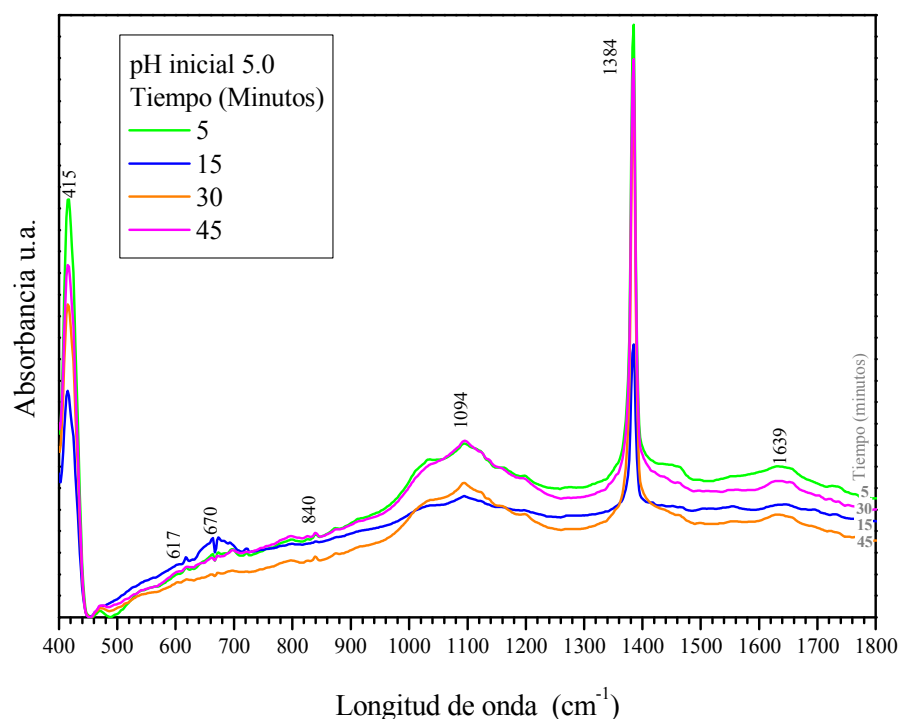


Figura 4.56 Espectros de infrarrojo (FTIR) pirita oxidada a pH 5. Proceso V.

La disminución del pH inicial de reacción de la pirita y el aumento de la concentración de iones hidrógeno, le dan a la pirita un carácter electrocinético positivo en todo el rango de tiempo estudiado, tal como se mostró anteriormente en la fig 4.49. Los espectros de la fig 4.56 también muestran la presencia de una banda de enlace en 1384 cm^{-1} asignada a la quimi absorción del oxígeno con el átomo de azufre libre, formando el enlace S = O. Por otra parte, la absorción de moléculas de agua a la estructura superficial de pirita se presenta en la banda de absorción en 1639 cm^{-1} .

4.4 Oxidación y modificación superficial de pirita, durante la molienda.

La molienda es la última etapa de conminución del mineral, previo al proceso de concentración. En la industria del procesamiento de minerales, la molienda se lleva a cabo en húmedo en cilindros giratorios revestidos interiormente con un material polimérico protector de la carcasa de acero, usando generalmente como medios de molienda esferas de acero de diferentes diámetros, las cuales caen en cascada sobre los minerales, con la finalidad de disminuir el tamaño de partícula y liberar las especies de valor de las indeseables (ganga), con la finalidad de optimizar la separación durante la flotación.

Desde un principio, la molienda era considerada solamente como un proceso de reducción de tamaño de partícula ^[36], sin embargo, se ha reportado ampliamente que es inevitable la oxidación, modificación superficial de los sulfuros y la alteración de la fisicoquímica de la pulpa mineral durante la molienda ^[10, 13, 14, 23, 25, 36], afectando el éxito de la siguiente etapa del beneficio del mineral (flotación).

Previos trabajos han documentado ampliamente la interacción galvánica entre el sulfuro mineral y los medios de acero durante la molienda, la cual influye decisivamente en la oxidación (liberación superficial de átomos de metal y azufre) y modificación superficial del sulfuro metálico ^[10, 23, 25, 36], así como en la oxidación del hierro del acero del medio de molienda. No obstante, poco o nada se ha abordado sobre el estado superficial de las partículas minerales y sus propiedades electrocinéticas durante la molienda, refiriéndose solamente a los cambios que sufre superficialmente la partícula por el hecho que se ve afectada su flotabilidad.

El di sulfuro de hierro, pirita, FeS_2 es considerado el sulfuro mineral más reactivo de todos ^[36], debido a su naturaleza química formada por enlaces iónicos Fe – S y covalentes S – S ^[17], además, la pirita es la impureza sulfurosa más abundante en muchos yacimientos minerales ^[36], de aquí el gran interés en estudiar su comportamiento con la finalidad de optimizar su separación de los minerales valiosos. En algunas ocasiones se desea separar la pirita del resto de los minerales de interés, aunque en otros procesos la pirita es recuperada,

ya que es considerada un mineral valioso, debido a su asociación con metales preciosos (oro y plata) ^[36].

Previamente se ha establecido que ocurre algún tipo de activación mecánica de la superficie de pirita durante la molienda, haciéndola afín a reactivos colectores aniónicos (xantatos), usados comúnmente en la industria minera contaminando el concentrado mineral, esta activación se atribuye a la adsorción de los productos derivados de la oxidación de hierro provenientes de los medios de acero de molienda y de la propia oxidación del sulfuro mineral portador de hierro, alterando sus propiedades superficiales e influyendo decisivamente en su separación ^[10, 13, 14, 23, 25, 36].

Los trabajos previamente mencionados, hacen referencia a la modificación y activación superficial de pirita durante la molienda, esto verificado mediante pruebas de flotabilidad del mineral, sin embargo, no se profundiza en el estado superficial de las partículas de pirita, ni se identifica por completo las especies sólidas formadas o adsorbidas superficialmente.

Así mismo no se muestra información acerca del estado fisicoquímico de la pulpa, ni del efecto de estas especies sobre el potencial zeta de las partículas de pirita provenientes de la molienda; en algunos trabajos se ha encontrado la inversión del signo y magnitud del potencial zeta, esto, debido a la adsorción de los productos de hidrólisis del hierro ^[2]; sin embargo, no se identifica qué tipo de productos de oxidación se adsorben o se nuclean sobre la superficie del mineral.

Por lo tanto, se decidió analizar y determinar la fisicoquímica de la pulpa, el potencial zeta de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda y el estado químico superficial del mineral, esto con el objetivo de evaluar la modificación superficial de pirita e identificar tanto los productos sólidos de oxidación de hierro sobre la superficie de la partícula de pirita, como las especies acuosas en la pulpa mineral, esto mediante técnicas químicas analíticas e instrumentales, tales como:

Determinación elemental (Fe y S) en un espectrómetro de masas (ICP), análisis de hierro ferroso por volumetría con KMnO_4 , así como usando técnicas sensibles al estado superficial de las partículas de sulfuro mineral, las cuales incluyen microscopía electrónica de barrido MEB, espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta (ζ), además difracción de rayos X (DRX).

La fisicoquímica de la pulpa se monitoreó constantemente mediante la medición directa del pH, la conductividad eléctrica (κ) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, el potencial de óxido reducción (ORP) Volts y la concentración de oxígeno disuelto (OD) $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$. Las pruebas de molienda se llevaron a cabo en un amplio rango de pH, titulando el pH con NaOH 1 m y empleando diversos tiempos de reacción (5, 15, 30 y 45 minutos), tal como se describió en la sección experimental 3.4.

Además, independientemente se llevó a cabo una serie de pruebas de molienda sin mineral, con sólo medios de acero y solución a diferentes valores de pH, con la finalidad de identificar los productos sólidos resultado del desgaste por corrosión y fricción entre los medios de acero y el molino, así como realizar mediciones del valor del potencial zeta de estas especies sólidas y caracterizarlas mediante FTIR y DRX.

4.5 Molienda de pirita en molino y con medios de acero.

4.5.1 Química de la pulpa de pirita durante la molienda con medios de acero.

Los resultados experimentales encontrados en la molienda de pirita con medios de acero muestran que las propiedades fisicoquímicas monitoreadas pH, κ , ORP, OD, cambian constantemente durante todo el tiempo de molienda. Así, para las pruebas realizadas a pH inicial de 5 a 9, el potencial de iones hidrógeno de la pulpa incrementa gradualmente con el tiempo de molienda, excepto al pH inicial 9 y un tiempo de 5 minutos de reacción, donde se presenta un ligero descenso del pH, para posteriormente (a 15 minutos) aumentar, tal como lo muestra la fig 4.57.

El incremento del pH detectado en las pruebas de molienda a pH inicial 5 a 9, es debido al proceso catódico de reducción de la concentración del oxígeno disuelto, promovido por el contacto galvánico (proceso de corrosión), según la reacción $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$, donde 1 mol de oxígeno produce cuatro moles de ion hidroxilo, de hecho, desde los primeros minutos de molienda se presenta la disminución significativa de la concentración de OD, teniendo valores promedio finales muy bajos de alrededor de $8.07 \text{ E-}3 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

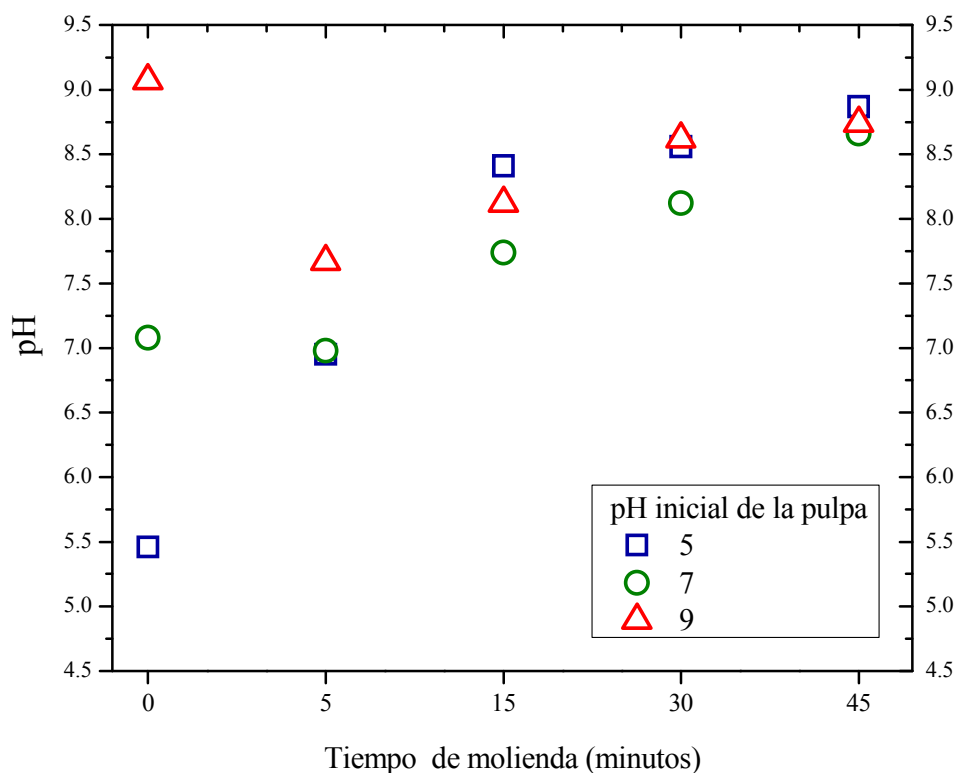


Figura 4.57 Comportamiento del pH en función del tiempo de molienda, pH inicial 5, 7 y 9.

No obstante, tal como se ha citado previamente, el OD no participa en la disolución oxidativa de la pirita, sino solamente actúa como un receptor de electrones generados por la reacción de oxidación de pirita ^[68]. En esta zona de pH, de 5 a 9, paralelamente, la conductividad eléctrica (κ) de la pulpa, incrementa gradualmente con el tiempo de reacción, esto influenciado por la presencia de iones hierro y azufre en solución, provenientes de la oxidación del mineral de pirita y del hierro de los medios de molienda, así como del

molino; mas sin embargo, κ incrementa principalmente debido al aumento de la concentración de iones OH^{-1} generados de la reacción catódica de reducción del OD descrita anteriormente esto, en función del tiempo de molienda.

El hierro y el azufre en solución durante la molienda, se determinaron experimentalmente mediante técnicas instrumentales y analíticas. La concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ del ion azufre (analizado en ICP) producto de la oxidación de piritita, en función del tiempo de molienda y a valores de pH inicial entre 5 y 9 se muestra en la fig 4.58, se observa generalmente que el azufre incrementa con el tiempo de molienda donde la acidez generada por el ion azufre oxidado a ion sulfato especie termodinámicamente más estable en las condiciones experimentales de este trabajo, se ve en parte neutralizada por la producción de iones OH^{-1} producto de la reacción catódica del OD, similar situación se ha reportado por otros investigadores ^[36].

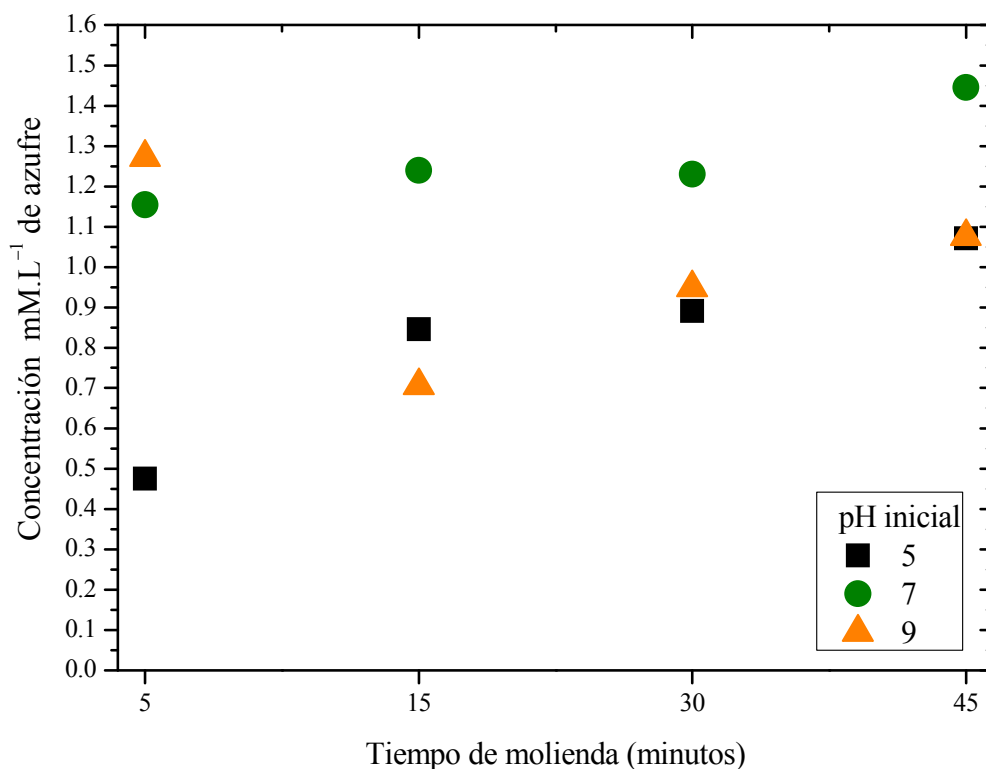


Figura 4.58 Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de azufre en función del tiempo de molienda (minutos).
pH inicial 5, 7 y 9.

En lo que respecta al hierro en solución, éste se encontró en concentraciones mucho menores respecto a las del azufre, en promedio en este rango de pH el azufre es alrededor de 5.5 veces mayor a la concentración de hierro ferroso en solución. La fig 4.59 muestra la concentración mili molar de Fe^{2+} en función del tiempo de molienda, para valores de pH 5, 7 y 9.

De esta figura se observa generalmente que la concentración de hierro es máxima en los minutos iniciales de molienda, y posteriormente disminuye constantemente con el aumento del tiempo de reacción, excepto a pH 5, donde el hierro ferroso en solución aumenta progresivamente, tal como se muestra en la fig 4.59.

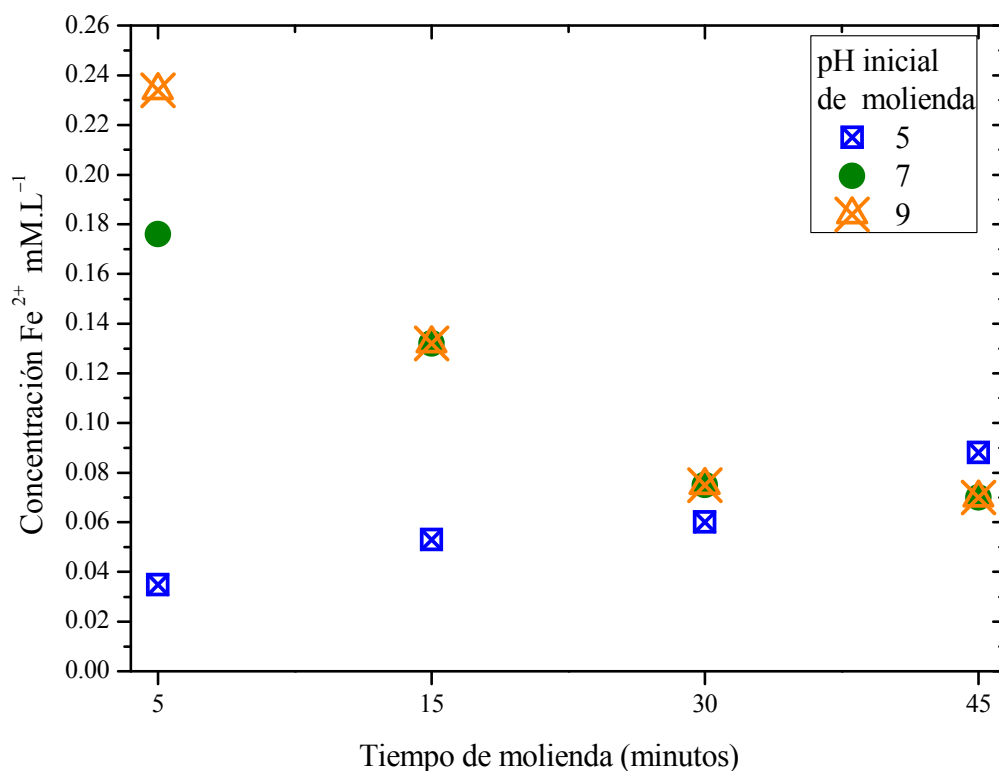


Figura 4.59 Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} en función del tiempo de molienda (minutos).
pH inicial 5, 7 y 9.

Por lo tanto, de estos resultados se resalta que, mientras el hierro ferroso disminuye gradualmente en la solución, el ion azufre no presenta variaciones significativas durante la molienda, mas sin embargo, κ incrementa constantemente durante todo el tiempo de molienda, esto, es debido, principalmente, al continuo incremento de la concentración de iones OH^- comprobado por el aumento del pH, tal como se mostró anteriormente.

Por otro lado, en las pruebas de molienda realizadas a pH inicial 11, 12 y 13, se encontró que el potencial de iones hidrógeno de la pulpa tiende a disminuir con el tiempo de molienda, tal como se muestra fig 4.60, con lo cual, se pueden distinguir diferentes mecanismos de reacción de oxidación de pirita en las zonas de pH de 5 a 9 respecto al pH de 11 a 13.

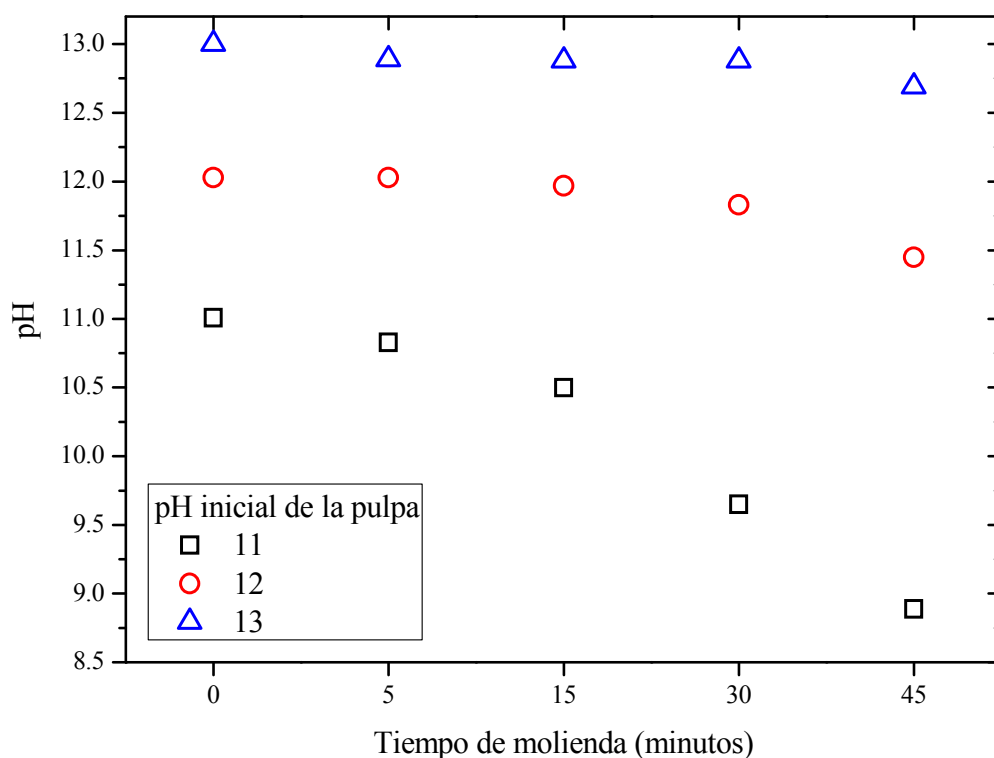


Figura 4.60 Variación del pH en función del tiempo de molienda. pH inicial 11, 12 y 13.

Esta disminución del potencial de iones hidrógeno se debe al consumo de los iones OH^- reacción (4.10), por efecto de la hidroxilación y oxidación superficial de la pirita, en donde

la mayor disponibilidad de ion hidroxilo OH^- a valores de pH fuertemente alcalinos producen una mayor oxidación superficial de pirita, esto se corroboró, además, por el incremento significativo de la concentración de ion ferroso y ion azufre en la pulpa mineral en esta zona de pH. En promedio, el azufre en solución a pH inicial 11, 12 y 13, y 45 minutos de molienda, es 8, 84 y 157 veces mayor al encontrado en los valores de pH 5, 7 y 9 respectivamente.



El incremento significativo de la concentración de azufre en solución tal como se muestra en la fig 4.61 es debido a la oxidación superficial de pirita causada por la hidroxilación superficial, donde, la acidez generada por la producción de ion sulfato así como el consumo de los iones OH^- por reacción superficial con la pirita, causan la disminución del pH con el tiempo de molienda, resultados similares han sido previamente reportados [17].

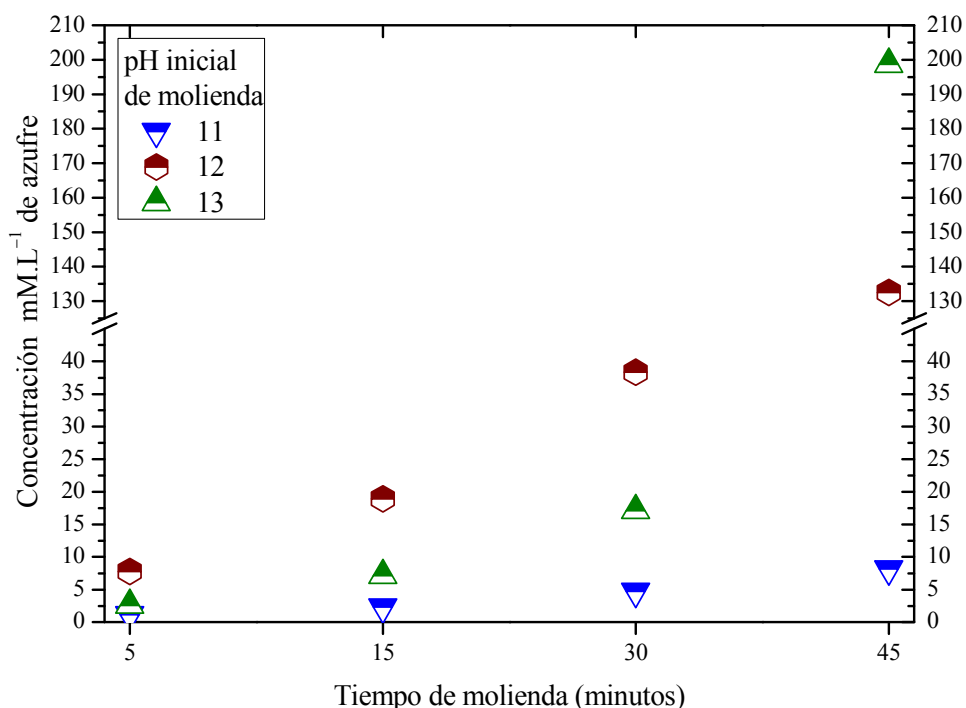


Figura 4.61 Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de azufre en función del tiempo de molienda (minutos).
pH inicial 11, 12 y 13

De la fig 4.61, se observa un notorio cambio de pendiente en la concentración de azufre después de 15 minutos de molienda, donde la presencia de azufre en solución incrementa considerablemente, cabe destacar, que este efecto está directamente relacionado con el aumento del área superficial generada durante el transcurso de la molienda.

Similarmente al pH, la κ disminuye gradualmente con el incremento del tiempo de molienda, esto debido al consumo de los iones OH^{-1} , los cuales reaccionan con la superficie de pirita y no obstante la elevada concentración de iones en solución conductores de electrones tales como el ion azufre o el ion ferroso, la conductividad eléctrica de la pulpa disminuye continuamente con el tiempo de molienda, esta disminución se relaciona además con la formación de complejos acuosos sin carga $\text{Fe}(\text{OH})_{2 \text{ ac}}$ y $\text{Na}_2\text{SO}_{4 \text{ ac}}$.

En lo que respecta, a la concentración de ion ferroso en solución a valores de pH muy alcalinos, ésta incrementa con el tiempo de molienda, y comparada con la encontrada a pH inicial 5, 7 y 9 y 45 minutos de molienda, es considerablemente mayor en el orden 26, 129 y 122 veces más grande para los valores de pH inicial 11, 12 y 13, respectivamente. La fig 4.62 muestra la concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} en función del tiempo de molienda a pH inicial 11, 12 y 13, similar a la concentración de azufre, el hierro ferroso en solución presenta un cambio de pendiente después de los 15 minutos de reacción, influenciado por el aumento del área superficial de pirita resultado del proceso de molienda.

Cabe mencionar que la concentración del ion hierro detectado en la solución, es significativamente menor al del azufre, de tal manera que el azufre es 2, 7 y 12 veces mayor a la concentración de hierro para las pruebas de molienda a 45 minutos de reacción para los valores de pH inicial de molienda 11, 12 y 13 respectivamente.

La menor concentración de hierro en solución puede atribuirse a una menor liberación de hierro de la superficie de pirita a la solución y por tal menor oxidación del hierro respecto al azufre; sin embargo, no se debe descartar que parte del hierro oxidado o liberado puede precipitar como una especie sólida de óxido, hidróxido, o sulfato de hierro, disminuyendo su concentración en solución.

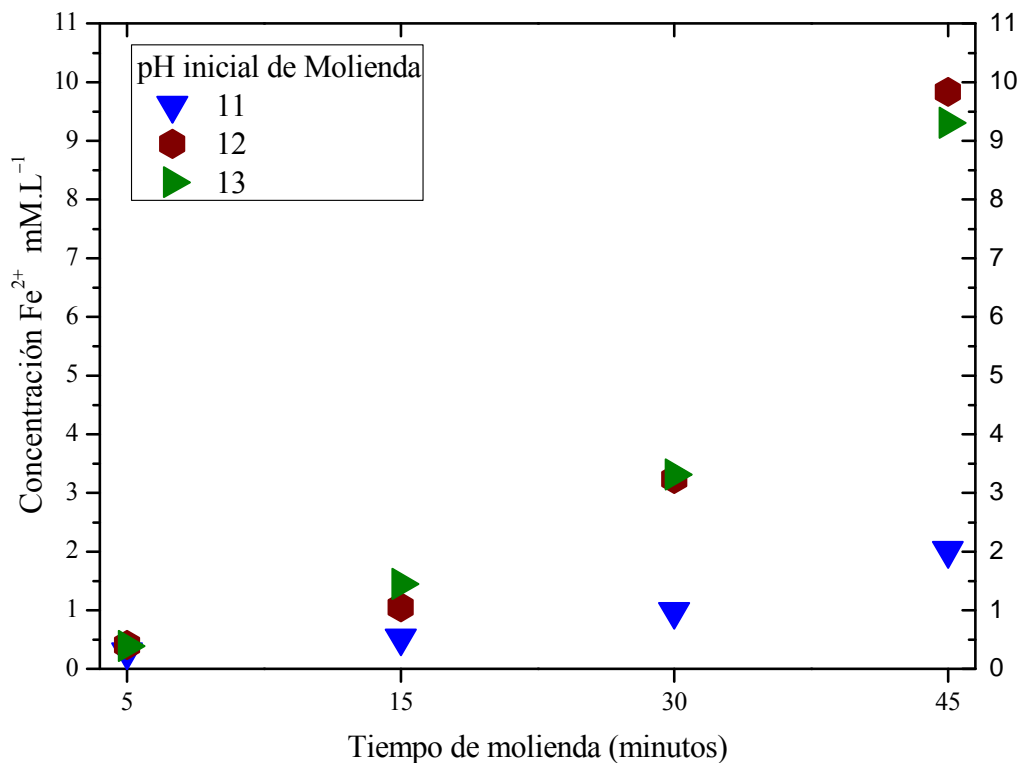


Figura 4.62 Concentración de Fe^{2+} $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ en función del tiempo de molienda (minutos).
pH inicial 11, 12 y 13.

Por lo que, no obstante la elevada concentración de iones hierro y azufre en solución producto de la oxidación superficial de pirita, la κ de la pulpa disminuye progresivamente con el aumento de la concentración de estos iones, esto indica la formación de complejos acuosos sin carga $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ especies mostradas en el diagrama Eh – pH de la fig 4.1.

Por otra parte, en lo que respecta a las pruebas de molienda independientes realizadas con sólo medios de molienda y solución acuosa, a pH de 5 a 13, se detectó que la concentración de hierro ferroso en solución es mínima, encontrando valores del orden de $3.5\text{E}-2$ mM, esto indica que la mayor cantidad de hierro liberado de los medios de molienda, precipita como una especie sólida de hierro.

4.5.2. Comportamiento del ORP durante la molienda con medios de acero

Las mediciones del potencial de óxido reducción (ORP) realizadas durante la molienda del mineral de pirita con medios de acero, se tiene que el aumento de la alcalinidad del pH inicial disminuye el valor positivo del ORP tal como lo muestra la fig 4.63, es decir una mayor presencia de especies acuosas con tendencia reductora y por tal un sistema menos oxidante. El ORP es un indicativo de la transferencia de electrones entre las especies sólidas y acuosas producto de la reacción de oxidación de pirita durante la molienda, de hecho la reacción de oxidación de pirita con los iones OH^- , genera $14 e^-$ por mol de FeS_2 , reacción (4.11)



De la fig 4.63 se observa que con el aumento del tiempo de molienda y para todos los valores de pH estudiados, el ORP disminuye su valor positivo, inclusive prácticamente después de los 15 minutos iniciales de molienda todos los valores del ORP medidos en la pulpa mineral son negativos.

Los valores negativos del ORP indican una mayor predominancia de especies acuosas con características reductoras y estas especies están en función del pH, tal como lo muestra el diagrama de Eh – pH de la fig 4.1, se observa que a valores de potencial Eh positivos el ion sulfato es la especie termodinámicamente más estable. De la fig 4.63 se observa, además, que los valores de ORP más negativos se obtuvieron en las pulpas de molienda de pirita a pH inicial 5 y 7, en donde a 45 minutos de molienda, el ORP es alrededor de -0.35 V y -0.38 V , respectivamente, con un valor de pH final de aproximadamente 8.8 y 8.6, correspondientemente.

Los valores más negativos del ORP, junto con el valor del pH de la pulpa, indican la presencia de especies acuosas de azufre con un carácter más reductor, tal como el complejo HS^- ; sin embargo, tal como se mencionó anteriormente, generalmente la especie

termodinámicamente más estable y bajo las condiciones experimentales obtenidas durante la molienda de pirita y a diferentes valores de pH es el ion sulfato SO_4^{2-} , considerado como un agente acuoso con ligera tendencia reductora ^[34].

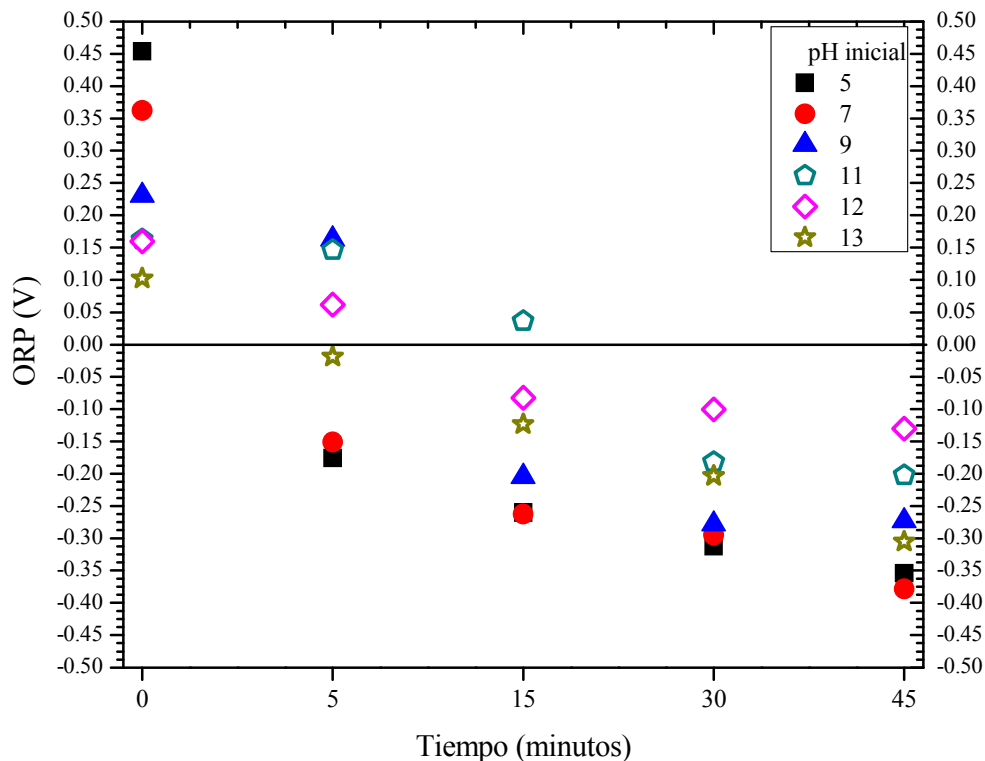


Figura 4.63 Potencial de óxido reducción (ORP) en función del tiempo de molienda pH inicial 5 a 13.

En previos trabajos de investigación ^[49], se ha documentado que el potencial de óxido reducción está en función de los iones en solución, por ejemplo Fe^{3+} , Fe^{2+} , O^- , SO_4^{2-} ; sin embargo, de los resultados experimentales encontrados en la presente investigación se muestra que no obstante la relativa baja concentración de ion azufre y ion hierro en solución a valores de pH inicial de molienda 5 y 7, el ORP tiene un valor más negativo -0.35 y -0.38 V, respectivamente, que a valores de pH más fuertemente alcalino, donde la concentración de azufre en solución es mucho mayor.

Los valores de ORP medidos en pulpas conteniendo altas concentraciones de ion sulfato y hierro a pH 11 y 12 se presentan valores de ORP menos negativos -0.13 y -0.30 V, respectivamente, por lo que la combinación del pH junto con valores de ORP menos negativos, presenta la formación de especies con mayores tendencias reductoras.

En el caso de las pruebas independientes de molienda con sólo medios de acero, sin mineral, las soluciones tienen un valor de ORP positivo, esto en todo el rango de pH estudiado, por lo cual las especies sólidas y acuosas presentes se encuentran en una región oxidante.

4.5.3. Caracterización superficial de pirita obtenida durante la molienda.

Las partículas sólidas de pirita obtenidas en cada tiempo de molienda y para todos los valores de pH, fueron ampliamente caracterizadas mediante, DRX, PTZ, MEB, y FTIR. A algunas de las muestras, se les realizó la medición de susceptibilidad magnética usando un susceptibilímetro.

El análisis por DRX de las partículas de pirita, obtenidas después de la molienda y en todo el rango de pH y tiempo investigado, detectó a esta especie como la única fase cristalina mayoritaria presente; sin embargo, como característica principal se tiene que los picos más significativos de la pirita cambian de intensidad, esto se puede atribuir a la adsorción de los productos de oxidación de hierro y a la modificación superficial de la pirita por efecto de la oxidación.

Solamente a un pH inicial 5.0 y 5 minutos de molienda, el patrón de difracción de rayos X presentó un pico diferente al de la pirita, localizado en 2θ 26.81, $\delta = 3.32$ Å, correspondiente a la especie sólida akaganeita, identificado con el patrón de difracción PDF de la JCPDS 080-1770, tal como lo muestra la fig 4.64.

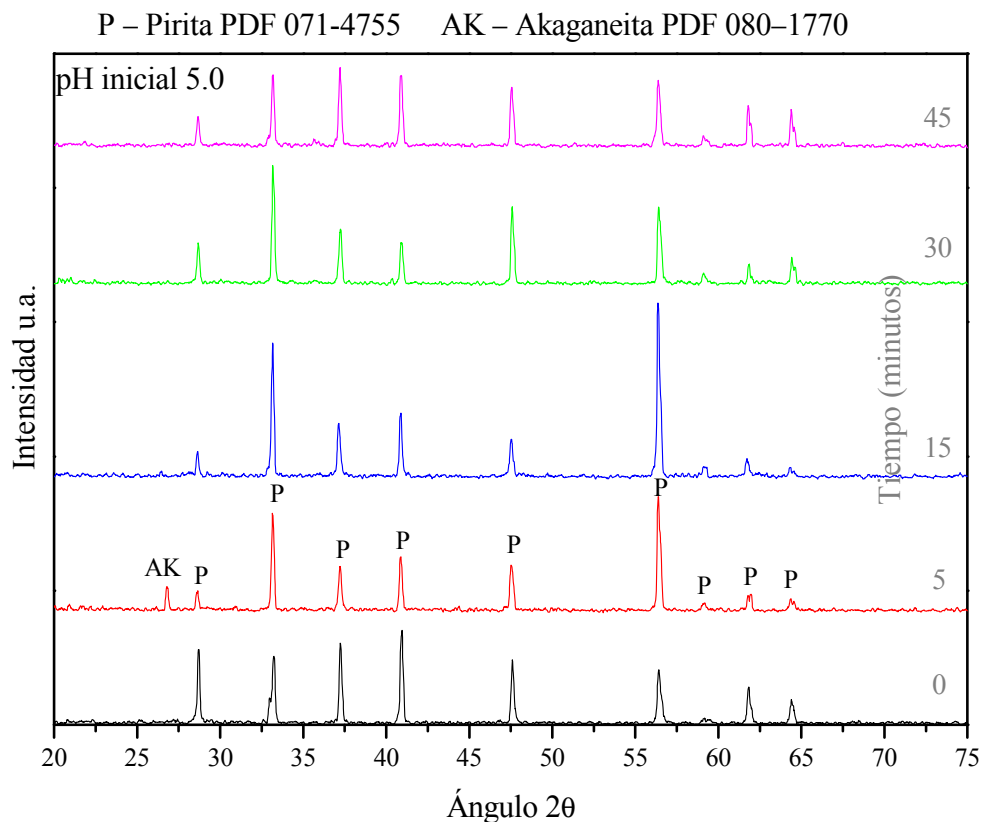


Figura 4.64 Patrones de difracción de rayos X de la pirita sin oxidar y oxidada durante la molienda a pH inicial 5.0 y tiempos de molienda de 5 a 45 minutos.

4.5.4. Correlación entre el ζ y FTIR de la pirita durante la molienda.

Por otra parte, la fig 4.65 muestra el comportamiento del potencial zeta (ζ) de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de acero, para los diferentes valores de pH inicial y tiempos de molienda estudiados. Se observa, generalmente, la continua variación del ζ con el tiempo de molienda, inclusive en algunos casos se produce la inversión del signo y la magnitud del potencial zeta, específicamente a pH inicial 5, 11, 13 y a tiempos de molienda de 30, 15 y 30 minutos, respectivamente, tal como se observa en la fig 4.65.

Este cambio de signo y magnitud del valor del ζ está relacionado con la presencia de una variedad de fases secundarias sobre la superficie de la pirita, en la literatura esta inversión del ζ se atribuye solamente a la adsorción de productos de la hidrólisis de hierro ^[47].

Sin embargo, tal como lo muestra la fig 4.66, la cual presenta los espectros de FTIR de la pirita obtenida durante la molienda a pH 5.0 y a tiempos de molienda entre 5 y 45 minutos, se presentan una variedad de especies superficiales las cuales llegar a influir directamente en los valores del ζ .

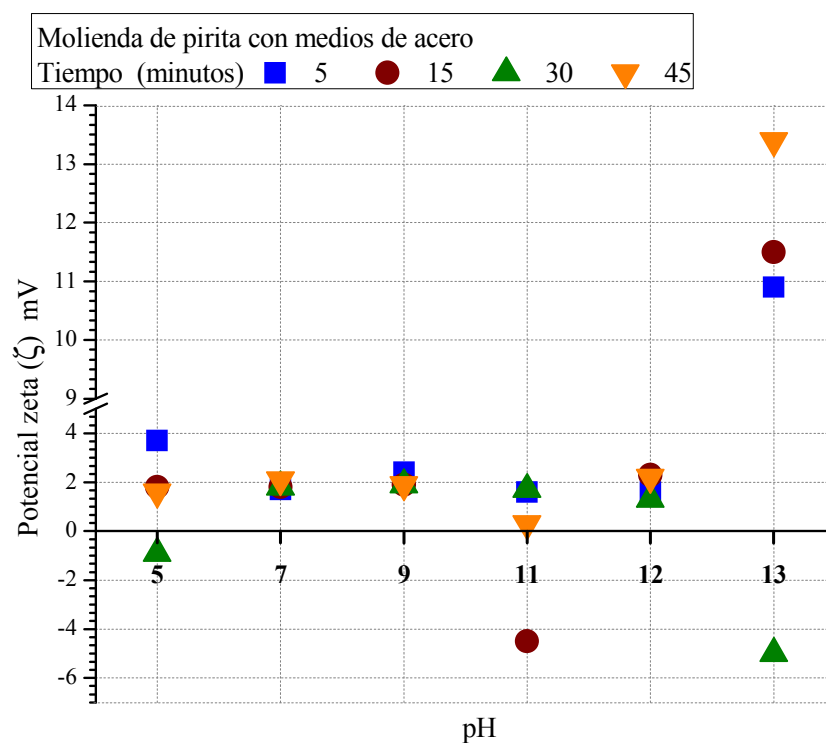


Figura. 4.65 Potencial zeta (ζ) mV en función del pH. Con tiempos de molienda de 5 a 45 minutos.

El espectro de FTIR de las partículas de pirita obtenidas a 30 minutos de molienda, fig 4.66, tiempo, en el cual se da la inversión del signo del ζ de positivo a negativo, presenta en particular la presencia de múltiples bandas de absorción en 1014 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} , 1131 cm^{-1} y 1192 cm^{-1} , correspondientes a la división asimétrica triplemente degenerada del modo de vibración de estiramiento del enlace S – O, donde la presencia de cuatro bandas

de absorción indica una coordinación bidentada del ion sulfato con el hierro en la superficie de la pirita ^[17]. Algunos investigadores han encontrado la presencia de estas bandas de absorción sobre minerales óxidos de hierro tal como la hematita ^[53].

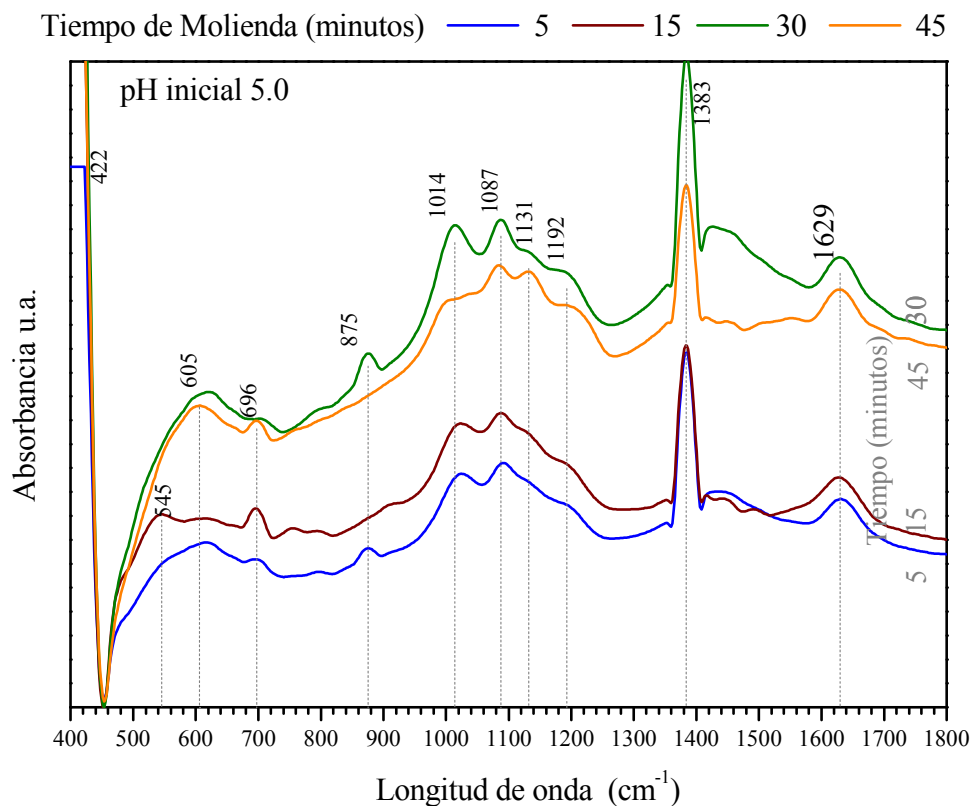


Figura 4.66 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita molida a pH inicial 5.0 con medios de acero.

Además, en este espectro de infrarrojo a 30 minutos de molienda, se observa la disolución de la banda de absorción ubicada en 696 cm^{-1} , la cual se asigna al modo de vibración de los enlaces Fe – O del oxihidrosulfato de hierro $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)$, la disminución de esta banda favorece el crecimiento de la banda de absorción en 1383 cm^{-1} , atribuida al modo de vibración de los enlaces S = O, tal como lo muestra la fig 4.66.

Se observa, además, que este espectro presenta una relativa fuerte banda de absorción en 875 cm^{-1} , asignada al modo de vibración de estiramiento del enlace Fe – O de la goetita

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cabe mencionar que esta fase no se encontró en el espectro de infrarrojo de las partículas de pirita molidas durante 15 y 45 minutos, por lo que la mayor presencia de especies oxidadas de hierro conduce a la inversión de signo y magnitud del potencial zeta, conjuntamente con la presencia de sulfato bidentado en su coordinación con Fe^{3+} , además de otros factores como la química acuosa de la pulpa mineral.

Por otro lado, la inversión del signo y magnitud del potencial zeta de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda a pH inicial 11 y 15 minutos de reacción, está relacionado directamente con la presencia en particular de algunas fases secundarias detectadas sobre la superficie de pirita, la fig 4.67 muestra los espectros de infrarrojo de la pirita obtenida durante la molienda a pH inicial 11 y a tiempos de molienda de 5 a 45 minutos.

En el espectro de infrarrojo correspondiente a 15 minutos de molienda, se observa la presencia de especies tipo carbonato sobre la superficie de la pirita representada con una banda de absorción en 756 cm^{-1} asignada modo de vibración de estiramiento del $\text{Fe} - \text{CO}_3^{2-}$, involucrando la coordinación del carbonato con el hierro en compuestos como la siderita, además las bandas en 1448 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} se atribuyen a la presencia de ion carbonato sobre la superficie oxidada de pirita.

Estas bandas se asignan a los modos de vibración de estiramiento simétrico C – O y asimétricos C – O similares al ion bicarbonato HCO_3^- o ion carboxilato, pero diferentes de una típica molécula de carbonato con una sola banda de absorción en 1430 cm^{-1} [17]. La amplitud de la división de estas bandas se caracteriza por la presencia de un complejo bidentado carboxilato sobre la superficie de la pirita [17, 86].

Estas bandas de absorción encontradas en la superficie de la pirita, se explican de la contaminación del CO_2 atmosférico, el cual se diluye en la solución formando ácido carbónico, asociándose con el hierro superficial de la pirita.

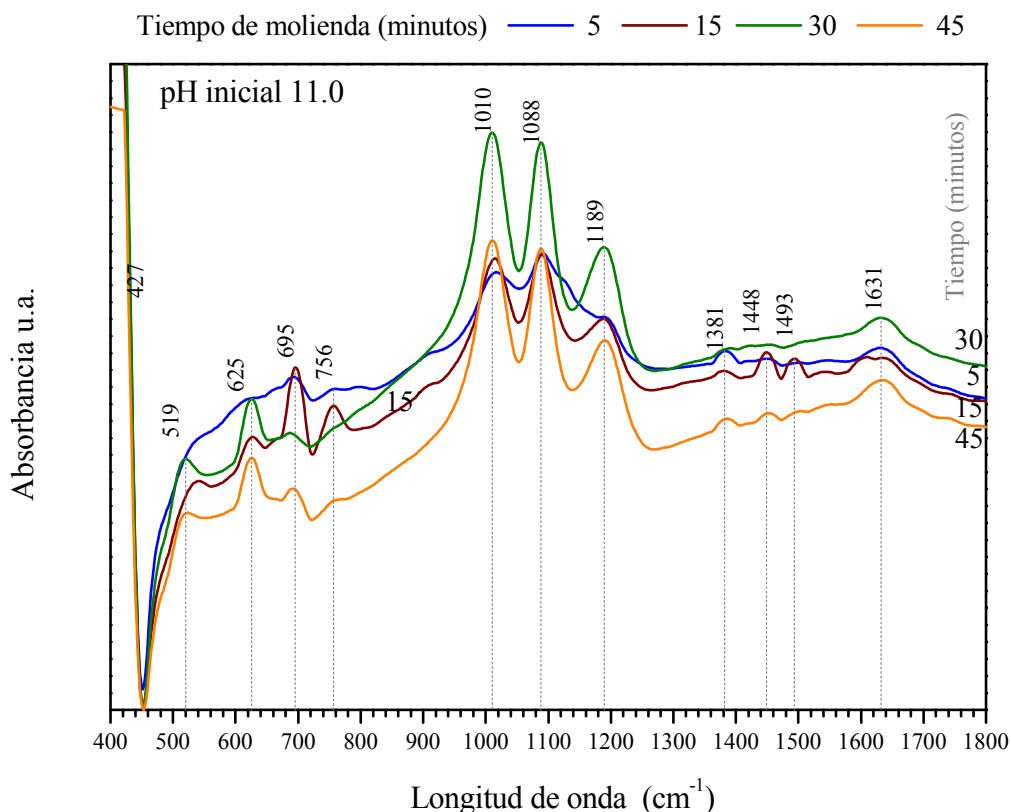


Figura 4.67 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita obtenida durante la molienda con medios de acero a pH inicial 11.0.

4.5.5. Potencial Zeta, DRX y FTIR de los productos de corrosión de los medios de molienda y del molino de laboratorio.

En lo que respecta a los valores del potencial zeta (ζ) de los productos sólidos de hierro provenientes de la corrosión y desgaste de los medios de acero de molienda y del molino, obtenidos en las pruebas de molienda independiente con sólo medios y solución a diferentes valores de pH inicial y tiempos de reacción, se presentan en la fig 4.68, se observa que generalmente tienen un ζ negativo. Por otro lado, el análisis por DRX de estos sólidos de hierro de apariencia oscura (negro) magnético, indicó que se trata principalmente de magnetita Fe_3O_4 , tal como lo muestra la fig 4.69.

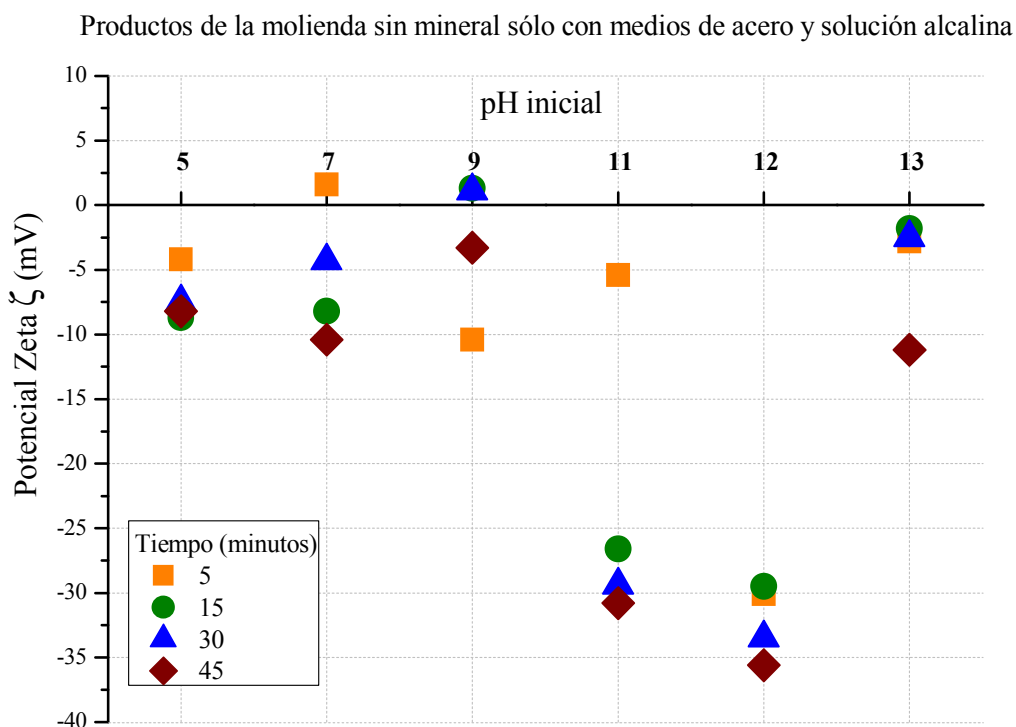


Figura 4.68 Potencial zeta (ζ) mV en función del pH inicial, de los productos de corrosión y fricción de los medios de acero de molienda, obtenidos a 5, 15, 30 y 45 minutos.

De la fig 4.68 se observa además que generalmente, los productos de corrosión y erosión de los medios de acero y del molino identificados principalmente como magnetita tienen un valor de ζ negativo; previos trabajos han reportado resultados similares ^[91].

Por lo tanto, son electrostáticamente atractivos a la superficie de pirita oxidada durante la molienda, tal como se mostró en la fig 4.65, donde la pirita generalmente presenta valores de ζ positivos. No obstante, en algunos valores de pH y tiempos de reacción los productos sólidos generados de la corrosión y fricción de los medios de acero de molienda y el molino presentan valores de ζ positivos, los cuales presentan un comportamiento repulsivo a las partículas de pirita con ζ positivo, tal como se muestra en la fig 4.65 y 4.68.

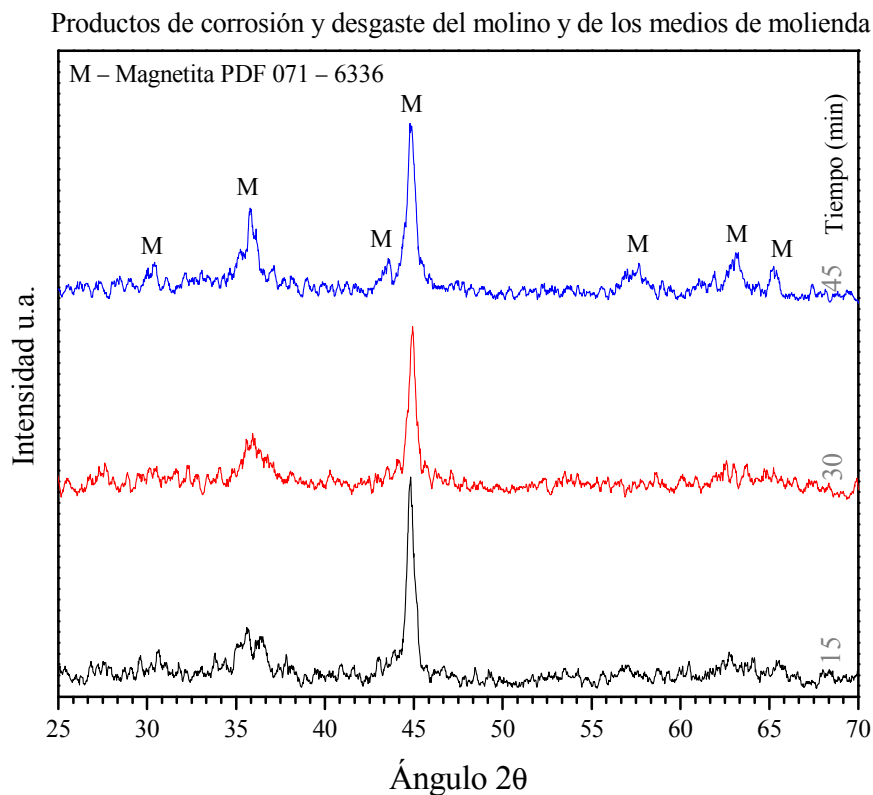


Figura 4.69 Patrones de DRX de los productos de corrosión de los medios de molienda.

Específicamente las partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de acero, que muestran repulsión electrostática a los sólidos obtenidos de la corrosión del hierro de los medios de molienda y el molino, se presentan a valores de pH inicial 5, 7, 9, 11 y 13 en tiempos de molienda de 30, 5, 15 y 30, 15 y 30 minutos, respectivamente, mientras a pH 12 en todo el tiempo de molienda la pirita y la magnetita (producto sólido de la corrosión de los medios de acero y del molino) presentan atracción electrostática.

Los espectros de difracción de rayos X de los productos de corrosión y fricción obtenidos de las pruebas de molienda independiente sin mineral, sólo con medios de acero de molienda, muestran abundante ruido de fondo, lo que sugiere la presencia de especies débilmente cristalinas no detectables por DRX, así como fases en porcentajes por debajo del límite de detección del equipo, por lo tanto, la caracterización de los productos de la corrosión del hierro del acero de los medios de molienda se complementó mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo FTIR.

La fig 4.70, muestra los espectros de infrarrojo de los productos de corrosión y fricción de los medios de molienda y el molino de acero a pH inicial 5.0 y para tiempos de reacción 5, 15, 30 y 45 minutos, se observa que los espectros obtenidos a los diferentes tiempos de reacción, presentan bandas de absorción similares, solamente con diferentes grados de absorción.

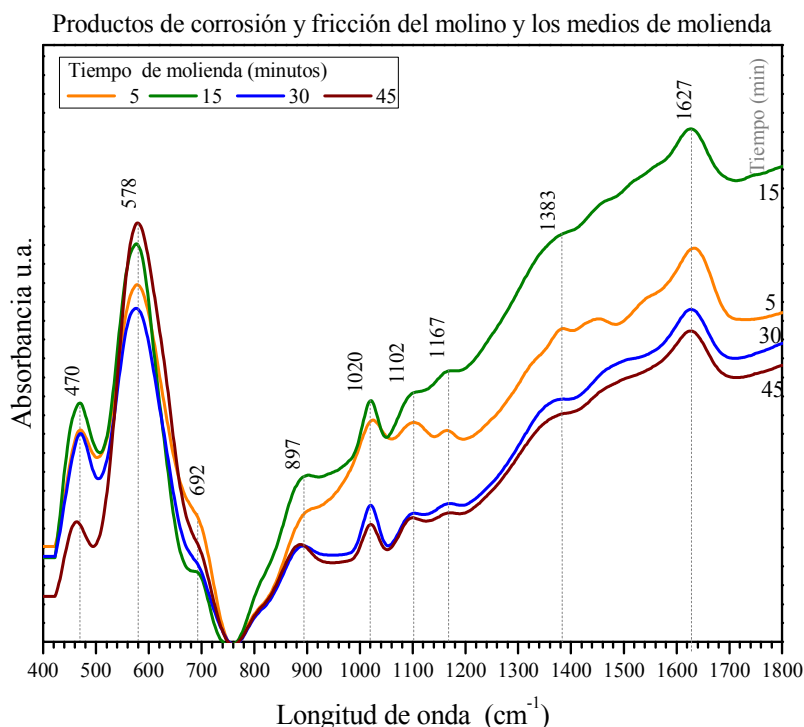


Figura 4.70 Espectros de infrarrojo (FTIR) de los productos de corrosión y fricción de los medios de acero y del molino a pH 5.0.

Los espectros de infrarrojo revelaron que, además de la especie sólida de magnetita con una fuerte y ancha banda de absorción centrada en 578 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración Fe – O de la especie Fe_3O_4 , se presenta una banda de absorción en 470 cm^{-1} asignada al oxi hidróxido de hierro lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, así como un débil hombro de absorción en alrededor de 692 cm^{-1} que indica la formación de un oxihidroxi sulfato de hierro identificado previamente en los espectros de FTIR. La presencia de azufre en algunas de las especies detectadas en el espectro de IR, proviene del azufre contenido en los medios de molienda, los cuales son fabricados de hierro. La banda en alrededor de 897 cm^{-1} se atribuye a la vibración del grupo Fe – O de la goetita.

En la región espectral correspondiente a los sulfatos, se presentan una serie de bandas débiles derivadas de la división asimétrica del modo de vibración ν_3 del sulfato. La banda en 1627 cm^{-1} , se atribuye al modo de flexión del grupo Fe – O, lo cual indica la absorción de moléculas de agua a los productos de corrosión del hierro del medio de molienda.

4.5.6. Susceptibilidad magnética de la pirita obtenida en la molienda con medios de acero.

Por otra parte, se observó que las partículas de pirita, obtenidas durante la molienda con medios de acero y en todo el rango de pH y tiempo estudiado eran atraídas magnéticamente por un imán, por lo cual se decidió realizar algunas mediciones de susceptibilidad magnética (K), usando un susceptibilímetro magnético MS2 Bartington Instruments Ltd.

Donde K o la susceptibilidad magnética volumétrica se obtiene de la ecuación (4.12) y χ o la susceptibilidad magnética específica, de la ecuación (4.13). En estas ecuaciones ^[98], el factor VD es el valor medido por el equipo.

$$K = \frac{VD*10}{\text{Volumen de muestra}}, [10^{-5} SI] \quad (4.12)$$

$$\chi = \frac{VD*10}{\text{peso de muestra}}, [10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}] \quad (4.13)$$

La fig 4.71, muestra los valores de susceptibilidad magnética específica $\chi \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda a valores de pH 5 a 13 y tiempos de molienda de 15 a 45 minutos. Se observa que las partículas de pirita molidas en mortero de ágata presentan un χ de prácticamente cero, mientras las partículas de pirita obtenidas durante la molienda a pH inicial 7 presentan la mayor susceptibilidad magnética específica, los valores χ disminuyen con el incremento del pH y tiempo de molienda.

Sin embargo, continúan presentando una alta susceptibilidad magnética, solamente a pH 12 la susceptibilidad magnética disminuye significativamente, tal como muestra la fig 4.71.

Esta característica superficial de las partículas de pirita obtenidas después de la molienda con medios de acero, se atribuye por un lado al alto grado de absorción de los productos de corrosión y desgaste de los medios de molienda y del molino de acero a la superficie de la pirita, cabe recordar que la especie que predomina en estos sólidos es la magnetita Fe_3O_4 , especie con propiedades magnéticas, las cuales se las confiere a la pirita.

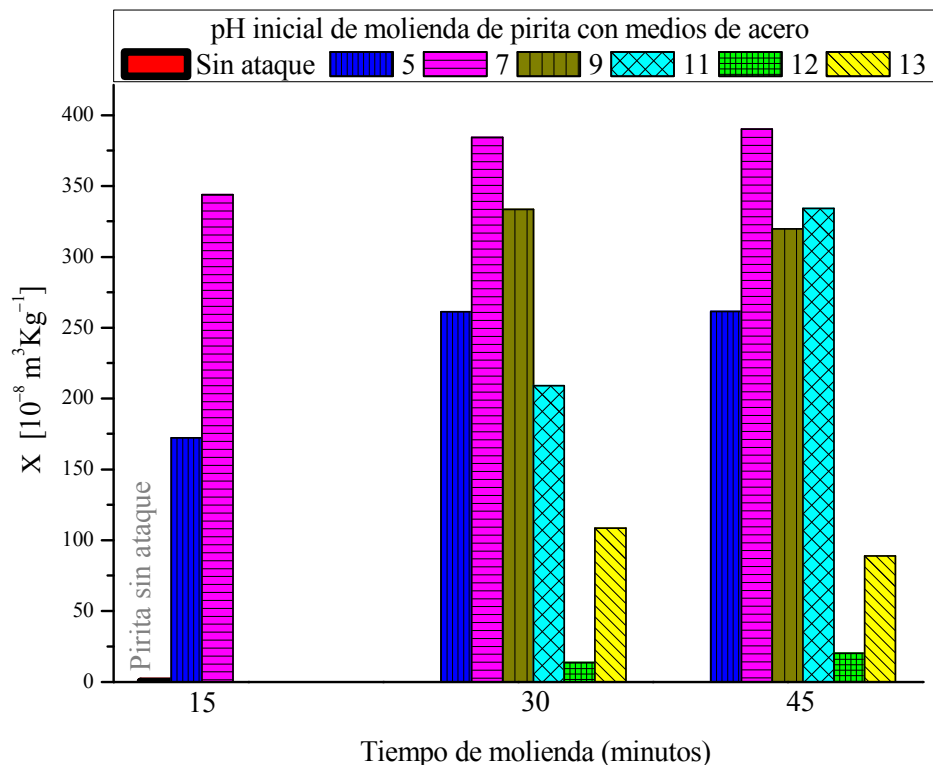


Figura 4.71 Susceptibilidad magnética específica $\chi \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de acero.

Por otro lado, la susceptibilidad magnética de la pirita puede ser debido a la mayor oxidación del azufre superficial de la pirita respecto al hierro, dejando una superficie rica en metal y deficiente en azufre, confiriéndole así propiedades magnéticas a la superficie de pirita.

4.5.7 Caracterización superficial por MEB de la pirita obtenida durante la molienda.

Las partículas de pirita obtenidas de cada valor de pH y tiempo de molienda estudiado, se observaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y se presentan en la fig 4.72 y 4.73. Además, se realizaron análisis químicos semi cuantitativos mediante la técnica de dispersión de electrones EDS, tanto de la superficie matriz de pirita como de las especies adsorbidas superficialmente. De las micrografías presentadas en la fig 4.72 y 4.73, se observa que las partículas de pirita tienen, generalmente, una morfología alargada con superficies planas y lados agudos, característico de la pirita, en algunas de las imágenes se observa la fractura concooidal típica de la pirita.

Los microanálisis marcados como punto 1 en las figuras 4.72 y 4.73 corresponden a una superficie de pirita libre de agrupamientos de hidroxí sulfatos de hierro, mientras los puntos marcados como 2 indican los productos oxidados de hierro sobre la superficie del mineral de pirita y en algunos casos los puntos “3” corresponden a micro partículas de pirita atraídas electrostáticamente.

Además, las partículas de pirita no solo atraen electrostáticamente a los óxidos de hierro y oxi hidróxidos de hierro, sino además atraen partículas de pirita de menor tamaño, junto a esto se observa que se altera su superficie por efecto de la oxidación, esto es más evidente en las partículas obtenidas de la molienda realizada a valores de pH fuertemente alcalinos, principalmente a pH inicial 12.

Las micrografías de la figura 4.71 A) corresponden a las partículas obtenidas durante la molienda con medios de acero a pH inicial 5 y a tiempos de molienda de 5 minutos micrografía de la izquierda y 30 minutos micrografía de la derecha, de los microanálisis se puede observar que, con el aumento del tiempo de molienda la superficie libre de agrupamientos de precipitados marcados con el punto 1 pierde oxígeno y azufre mientras que el % w/w de hierro aumenta, es decir se tiene parcialmente una superficie rica en hierro y pobre en azufre.

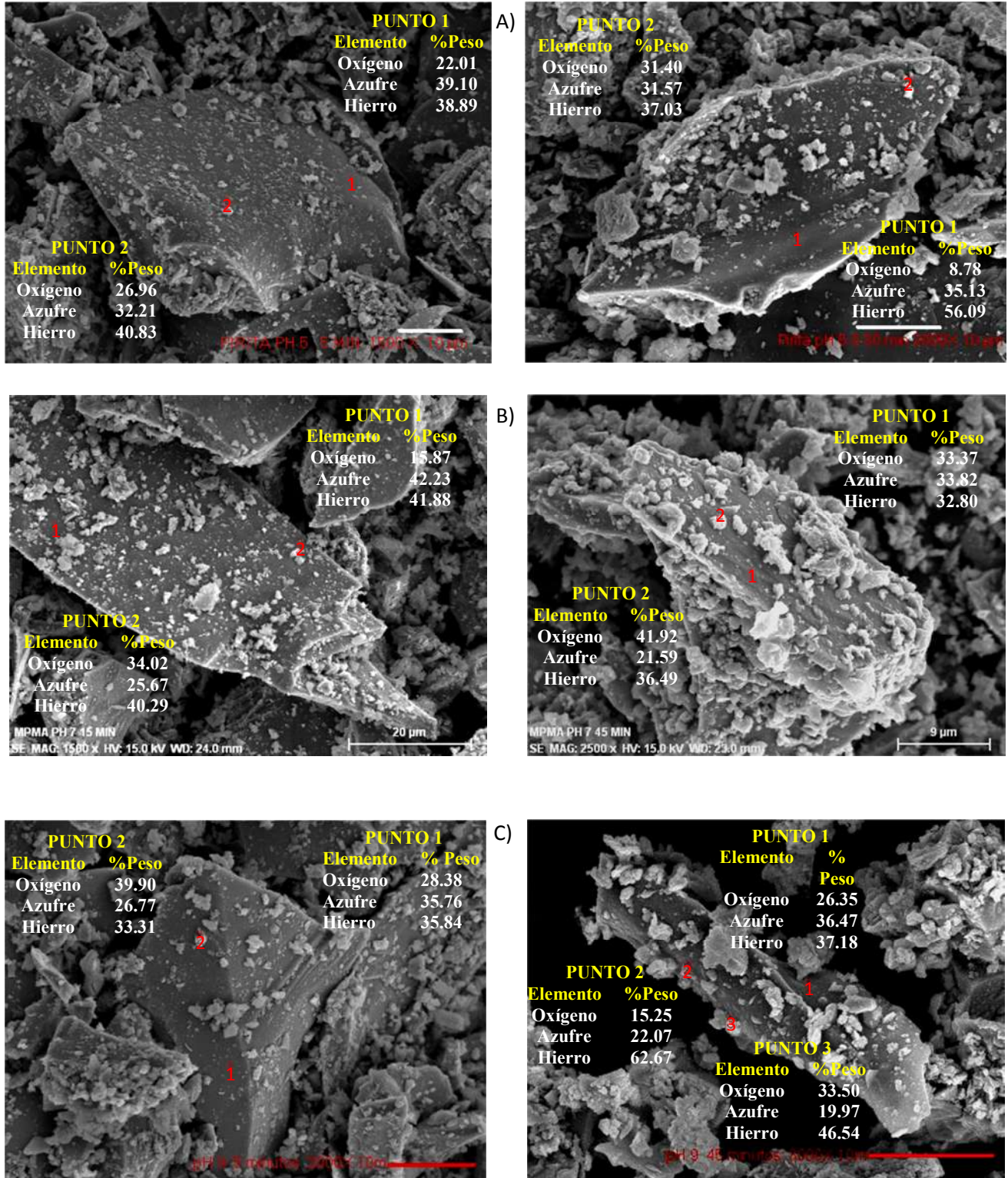


Figura 4.72 Partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de acero a pH inicial 5, 7 y 9 A), B) y C), respectivamente.

Mientras que los óxidos, hidróxidos, sulfatos de hierro marcados con el punto 2 en las micrografías de la figura 4.72 A) aumentan su concentración de oxígeno con el aumento del tiempo de molienda, mientras que el hierro disminuye en el precipitado, y el azufre prácticamente se mantiene sin cambios significativos.

Por otro lado, las micrografías de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda a pH inicial 7 a 15 minutos imagen de la izquierda y 45 minutos imagen de la derecha mostradas en la figura 4.72 B), la superficie matriz de pirita macroscópicamente libre de productos de oxidación de hierro marcada con el punto 1 incrementa significativamente su concentración de oxígeno con el tiempo de molienda mientras, tanto el azufre como el hierro disminuyen proporcionalmente en la superficie de la pirita con el tiempo de molienda.

En lo que respecta a los precipitados marcados con el punto 2 estos incrementan su concentración de oxígeno con el progreso de la molienda, mientras que el azufre y el hierro disminuyen tal como se aprecia en la figura 4.72 B).

En lo que respecta a las partículas de pirita obtenidas en la molienda con medios de acero a pH inicial 9 y tiempos de reacción de 5 y 45 minutos imagen de la izquierda y derecha respectivamente fig 4.72 C) La superficie matriz libre de precipitados de hierro, no presenta cambios considerables respecto del tiempo de molienda, sin embargo; la concentración de oxígeno es significativamente más grande respecto a los pH de molienda de 5 y 7 mientras el hierro y el azufre se encuentra en porcentajes de alrededor de 35 % w/w.

En la fig 4.72 C) el punto 2 en la imagen de la derecha correspondiente a 45 minutos de reacción indica que se trata de micro partículas de pirita atraídas electrostáticamente a la superficie matriz, mientras el punto 3 muestra el análisis semi cuantitativo de los precipitados de hierro absorbidos a la superficie del mineral, se observa que los precipitados de hierro presentes sobre la superficie del mineral no solo disminuyen su concentración de azufre y hierro con el tiempo de molienda sino además pierde oxígeno.

En lo que respecta a la oxidación y modificación superficial de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de acero, a pH fuertemente alcalino 11, 12 y 13 la fig 4.73 A) muestra las micrografías de la pirita, obtenidas durante la molienda con un pH inicial 11, la imagen de la izquierda corresponde a 5 minutos mientras la imagen de la derecha a 15 minutos, se observa que la superficie de la partícula se modifica por la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro.

La superficie libre de precipitados punto 1 absorbe mayor cantidad de oxígeno con el aumento del tiempo de molienda, mientras el azufre prácticamente permanece constante, en tanto el hierro disminuye significativamente. En lo que se refiere al precipitado absorbido a la superficie de la pirita marcado con el punto 3, este aumenta su contenido de oxígeno con el tiempo de molienda y disminuye la presencia tanto de azufre como de hierro, tal como se muestra en la figura 4.72 A). El punto 2 indica el microanálisis por EDS de micro partículas de pirita atraídas electrostáticamente a la matriz de pirita.

La superficie de la pirita adquiere diferentes morfologías conforme incrementa el pH inicial de molienda tal como se aprecia en la figura 4.73 B) a pH inicial 12 y tiempos de molienda de 5 y 45 minutos imagen izquierda y derecha respectivamente, sin embargo la superficie matriz de pirita marcada con el punto 1 libre de precipitados se mantiene prácticamente sin cambios considerables durante toda la molienda, mientras que los precipitados zonas blancas brillantes constituidas de oxígeno, hierro y azufre, donde el oxígeno en el precipitado disminuye con el incremento de tiempo de molienda, mientras la concentración de azufre aumenta y el hierro prácticamente se mantiene constante con el progreso de la molienda tal como se muestra en la figura 4.73 B)

Por otra parte la superficie matriz de pirita obtenida durante toda la molienda a pH inicial 13 presenta el mayor % w/w de oxígeno alrededor del 45 %, mientras el hierro se encuentra en mayor proporción respecto al azufre. Tal como se aprecia en la figura 4.73 C). En lo que respecta a los precipitados nucleados en la superficie de pirita producto de la oxidación de hierro y el azufre, presentan el mayor contenido de oxígeno detectado con % w/w de alrededor del 88 % mientras que el hierro y el azufre se encuentran en porcentajes menores.

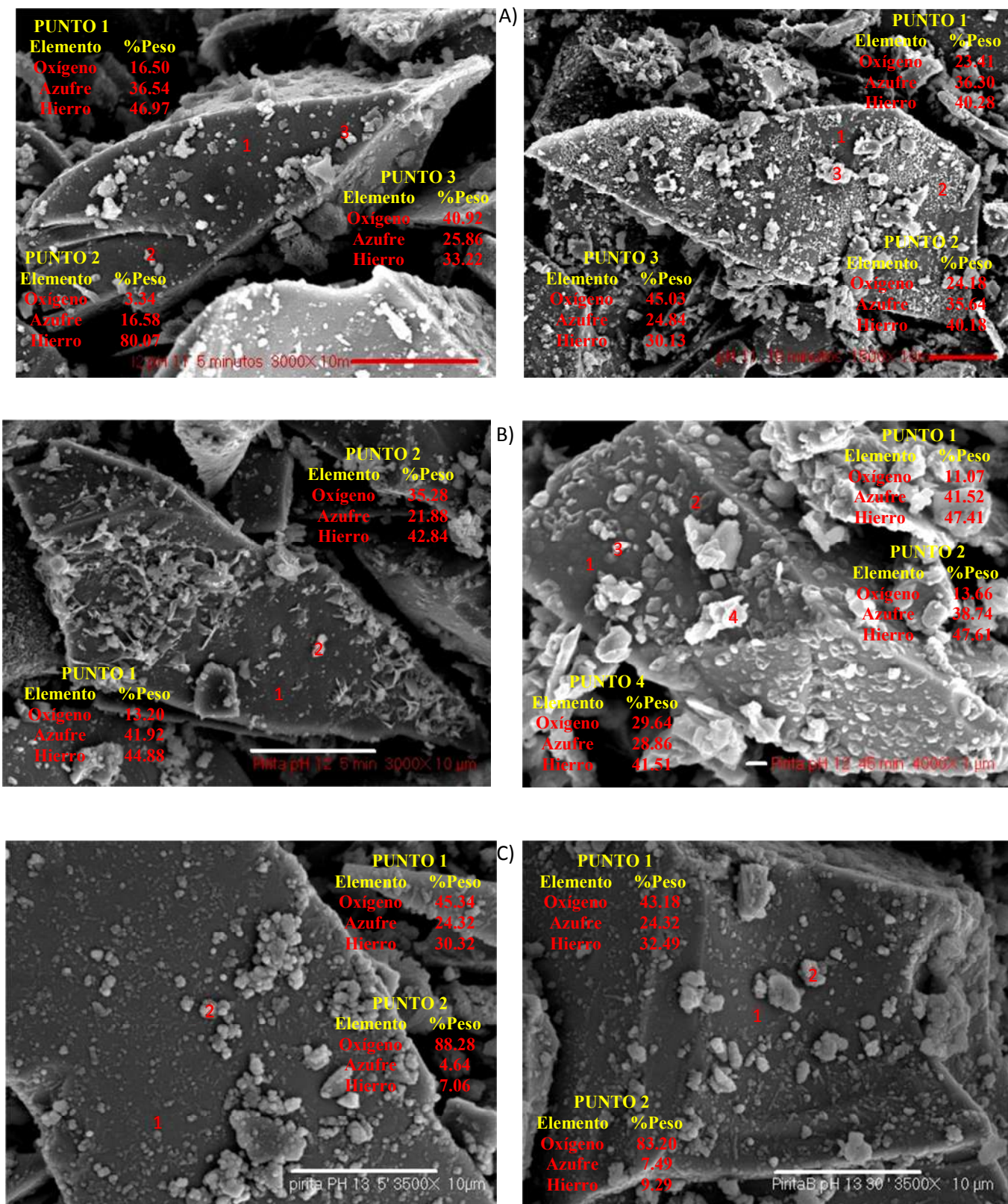


Figura 4.73 Partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de acero a pH 11, 12 y 13 A), B) y C), respectivamente.

Por lo tanto se establece que la superficie de las partículas de pirita después de la molienda con medios de acero y generalmente para todos los valores de pH y a todos los tiempos de reacción, está conformada por una variedad de componentes sobre la superficie de las partículas de pirita:

- 1) Se tiene una superficie libre, sin modificar y sin la adsorción de productos de precipitación de hierro, resultando una superficie parcialmente oxidada solamente por el oxígeno química absorbido, tal situación se ha reportado en la literatura [97]; inclusive después de prolongados tiempos de oxidación, existe sobre la superficie de la partícula de pirita zonas sin oxidar [4, 15], se ha encontrado que esto es debido a que la oxidación de pirita se propaga principalmente en los sitios hierro que se han oxidado a Fe^{3+} [4, 15].

De acuerdo a estos autores, el hierro en el estado férrico Fe^{3+} se propaga en la superficie de la pirita, por efecto de la fractura de los enlaces S – S por medio de un proceso de reducción, resultando la especie superficial S^- propensa a oxidarse a sulfato, la cual se llega a desprender de la superficie sólida pasando a solución. La propagación de los oxihidróxidos de hierro Fe^{3+} a través de la superficie de pirita durante la oxidación, es debido a que los sitios atómicos superficiales Fe^{2+} adyacentes a los sitios Fe^{3+} de los oxihidróxidos de hierro, son preferentemente oxidados respecto a otros sitios Fe^{2+} más alejados, esto es debido a que la transferencia de electrones de Fe^{2+} a Fe^{3+} es mucho más rápida que de Fe^{2+} a O_2 [4, 15].

- 2) Se presenta también una superficie oxidada y modificada, constituida por oxihidróxidos de hierro, tales como la magnetita Fe_3O_4 , la lepidocrocita $\gamma - \text{FeOOH}$, la akaganeita $\beta - \text{FeOOH}$, y los oxihidroxisulfatos de hierro, estas especies presentes superficialmente, derivan tanto de la propia descomposición superficial del mineral, como por efecto de la adsorción de los productos de oxidación de la pirita y del hierro del medio de molienda.

- 3) Además, se presenta una superficie de pirita conteniendo los productos de corrosión y fricción de los medios de molienda y del molino de acero resultado de la atracción electrostática, identificados previamente como magnetita Fe_3O_4 , lepidocrocita γ – FeOOH .
- 4) Así también, la superficie de la partícula de pirita se encuentra constituida por partículas ultra finas de la misma especie mineral, atraídas electrostáticamente, tal como lo muestran las micrografías de la fig 4.73 A) y B) en los microanálisis por dispersión de energías correspondientes al punto 2.

4.5.8 FTIR de la pirita obtenida durante la molienda con medios de acero.

Por otro lado, el análisis de FTIR de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda para todos valores de pH estudiados, confirman lo anteriormente mencionado. En los espectros de FTIR de la fig 4.74 y 4.75 a pH inicial de 7.0 y 11.0, respectivamente, se observa principalmente, que la superficie de pirita se descompone parcialmente y adsorbe los productos de oxidación de hierro provenientes de la oxidación de la misma pirita y de la corrosión de los medios de acero de molienda. Las bandas de absorción de los espectros de infrarrojo de la superficie del mineral de pirita molida a pH 7 fig 4.74, muestran claras diferencias respecto a los obtenidos en condiciones fuertemente alcalinas pH 11 fig 4.75.

Los espectros de FTIR de la pirita obtenida durante la molienda con medios de acero a pH 7 mostrados en la fig 4.74, muestran que debido a la descomposición superficial de pirita, se forma sulfato coordinado con el hierro de manera bidentada con cuatro bandas de absorción ubicadas en 1036 cm^{-1} , 1084 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} , mientras los espectros de IR de la fig 4.75 para un pH inicial 11, el hierro en la superficie de pirita forma un compuesto coordinado con el sulfato en forma monodentado, con tres bandas de absorción en 1010 cm^{-1} , 1088 cm^{-1} y 1189 cm^{-1} .

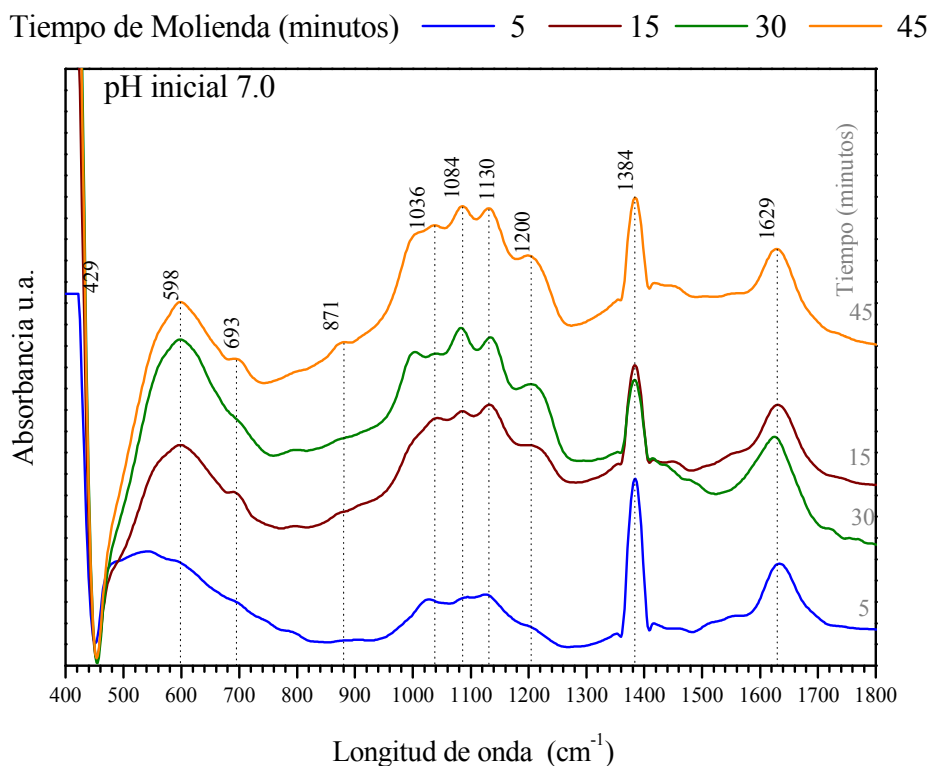


Figura 4.74 FTIR de la pirita molida a pH inicial 7.0, con medios de acero.

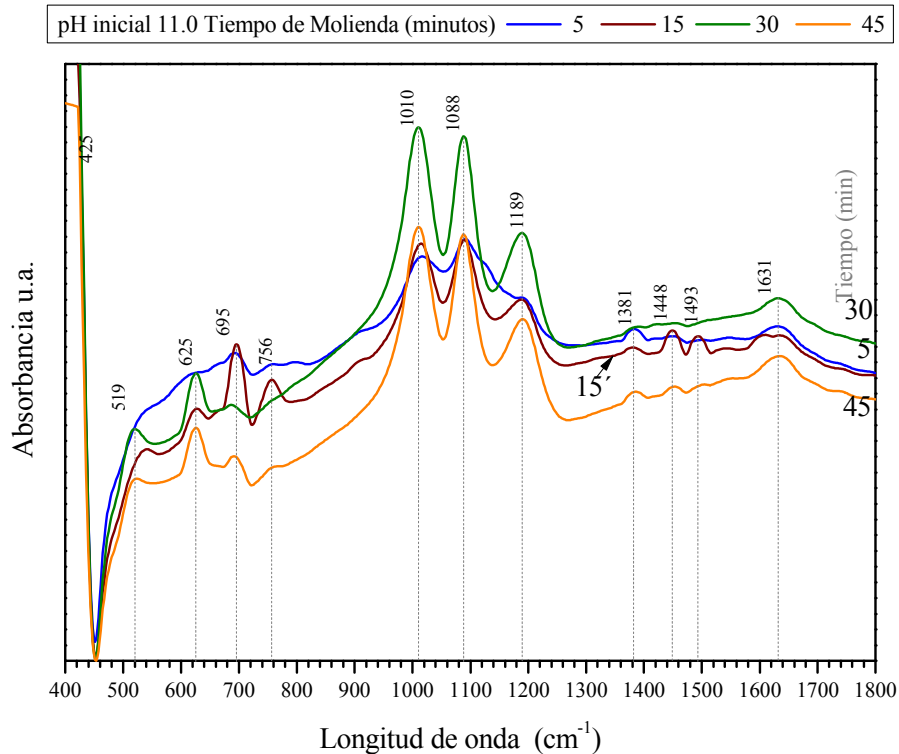


Figura. 4.75. FTIR de la pirita molida a pH inicial 11.0, con medios de acero.

Por otra parte, las bandas de absorción en alrededor de 1385 cm^{-1} y 1629 cm^{-1} asignadas a la química absorción del oxígeno con el azufre $\text{S} = \text{O}$ y a la adsorción de moléculas de agua $\text{Fe} - \text{OH}$, respectivamente, se presentan con mayor intensidad en la superficie de pirita molida con medios de molienda de acero a pH 7 respecto a la obtenida a pH inicial de 11.

Los análisis de IR, indican que el incremento de la alcalinidad del sistema de molienda aumenta la oxidación del azufre superficial de la pirita, formando un oxi hidroxí sulfato de hierro con una banda de enlace ubicada en 695 cm^{-1} , tal como lo muestra la fig 4.75 para un pH de molienda en 11, mientras que a pH 7.0 esta banda se encuentra en menor proporción, fig 4.74.

En lo que respecta a la zona espectral de los oxi hidróxidos de hierro, solamente a pH inicial 7.0 se detectó la presencia del enlace $\text{Fe} - \text{O}$ de la especie sólida akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$ con una banda de absorción en 871 cm^{-1} . Mientras que en todo el rango de pH de molienda estudiado (de 5 a 13), se presenta el enlace $\text{Fe} - \text{O}$ asignado a la magnetita Fe_3O_4 , con una fuerte y ancha banda de absorción en alrededor de 598 cm^{-1} y 625 cm^{-1} .

Por otra parte, sólo en la pirita molida a pH 11 y 12 y con tiempos de molienda de 15 y 45 minutos, se encontró la presencia de una especie tipo carbonato de hierro representada con la banda de absorción en 756 cm^{-1} , así como al ion carbonato coordinado con el hierro, con bandas de absorción en alrededor de 1448 cm^{-1} y 1493 cm^{-1} , la mayor presencia de estas bandas de absorción, coinciden con el cambio del valor del ζ , inclusive se da la inversión de magnitud del ζ de la pirita, de positivo a negativo a pH 11 y 15 minutos de molienda, tal como se mostró en la fig 4.65.

Esto demuestra el efecto de la modificación superficial de la pirita durante la molienda en las propiedades electrocinéticas del mineral de sulfuro de hierro, provocando inclusive la inversión de la magnitud del ζ a pH inicial 11 y 15 minutos de molienda; algunos autores refieren este cambio de ζ al incremento de la adsorción de precipitados de hidróxido de hierro ^[47].

Sin embargo en este trabajo de investigación, estos cambios se deben específicamente a la adsorción de fases específicas, como las especies tipo carbonato de hierro con bandas de absorción en 756 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} y 1493 , y al mayor grado de presencia de la especie de oxo hidroxido sulfato de hierro con una banda de absorción en 695 cm^{-1} .

Por lo tanto, la mayor adsorción, nucleación y crecimiento de especies sulfato y carbonato, coordinadas con el hierro Fe^{3+} oxidado en la superficie de la pirita, provoca cambios importantes en el valor y magnitud del ζ de la pirita.

4.6. Molienda de pirita en molino y con medios de molienda inertes.

Previos trabajos de investigación han establecido que las superficies de los sulfuros minerales se oxidan por efecto del contacto galvánico con los medios de acero y se contaminan superficialmente con los productos de oxidación de hierro provenientes de los medios de molienda ^[10, 23, 25], alterando las propiedades fisicoquímicas del mineral.

En el caso de la pirita, los oxihidróxidos de hierro producto de la oxidación del hierro de los medios de molienda adsorbidos a la última capa atómica del mineral, pueden llegar a cambiar el valor y magnitud del potencial zeta de las partículas ^[10, 13], activando su superficie hacia reactivos colectores aniónicos empleados comúnmente en el proceso de concentración por flotación.

Sin embargo, los trabajos anteriores no consideran la auto modificación superficial del mineral, por efecto de la adsorción, nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro sobre la propia superficie mineral, derivados de la oxidación/liberación de átomos de hierro y azufre de la última capa atómica de la pirita durante la molienda; por tal razón, para esclarecer este fenómeno se llevaron a cabo una serie de pruebas de molienda empleando medios de molienda inertes (alúmina) y un molino fabricado de un material polimérico, esto con la finalidad de evitar el contacto galvánico del mineral con los medios de acero.

Los experimentos se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento experimental descrito en la sección experimental III.3.1. Las superficies de pirita y la pulpa mineral obtenidas después de la molienda fueron ampliamente caracterizadas, tal como se realizó en la molienda de pirita con medios de acero sección IV.4.1.

4.6.1. Físicoquímica de la pulpa durante la molienda de pirita con medios inertes.

Las propiedades físicoquímicas de la pulpa obtenida durante la molienda de pirita con medios de alúmina, tales como, pH, κ , OD, ORP, se modifican continuamente durante todo el tiempo de molienda estudiado, cabe mencionar que se presentó una situación similar durante la molienda con medios de acero.

En lo que respecta a la medición del pH de la pulpa, se encontró que generalmente tiende a disminuir con el incremento del tiempo de molienda (a pH 7, 9 11 y 12), mientras que para el pH inicial 5.0 el potencial de iones hidrógeno de la pulpa aumenta con el tiempo de molienda, tal como se encontró en la molienda de pirita con medios de acero, mientras que a pH 13 éste, prácticamente permanece constante durante toda la molienda.

La disminución del pH con el tiempo de molienda a pH 7, 9, 11 y 12, es debido en parte, al consumo de los iones OH^{-1} por efecto de la hidroxilación superficial de la pirita, así como a la acidez generada por el ion azufre oxidado a sulfato, resultado de la oxidación superficial de pirita, donde no obstante la continua producción de iones OH^{-1} producidos por el proceso catódico de reducción de la concentración de oxígeno, el pH de la pulpa disminuye en todo el tiempo de molienda estudiado.

La fig 4.76 muestra la concentración de oxígeno disuelto $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ en función del tiempo de molienda para los valores de pH inicial de molienda de 5 a 13. Se observa que la disminución del OD es mayor en las pruebas de molienda a valores de pH fuertemente alcalinos; no obstante la mayor reducción del contenido de oxígeno disuelto, el pH de la pulpa disminuye tal como se describió anteriormente, esto significa que los iones hidroxilo

producidos por la reacción catódica no son suficientes para neutralizar la acidez producida por la oxidación de pirita durante la molienda con medios de alúmina.

De la fig 4.76 se observa, además, que la concentración de OD disminuye en mayor proporción para los valores de pH de molienda de 11 a 13. Tal como se vio anteriormente, con el aumento del pH de reacción aumenta el grado de oxidación del mineral de pirita durante la molienda, es decir incrementa la concentración de azufre y hierro en la solución.

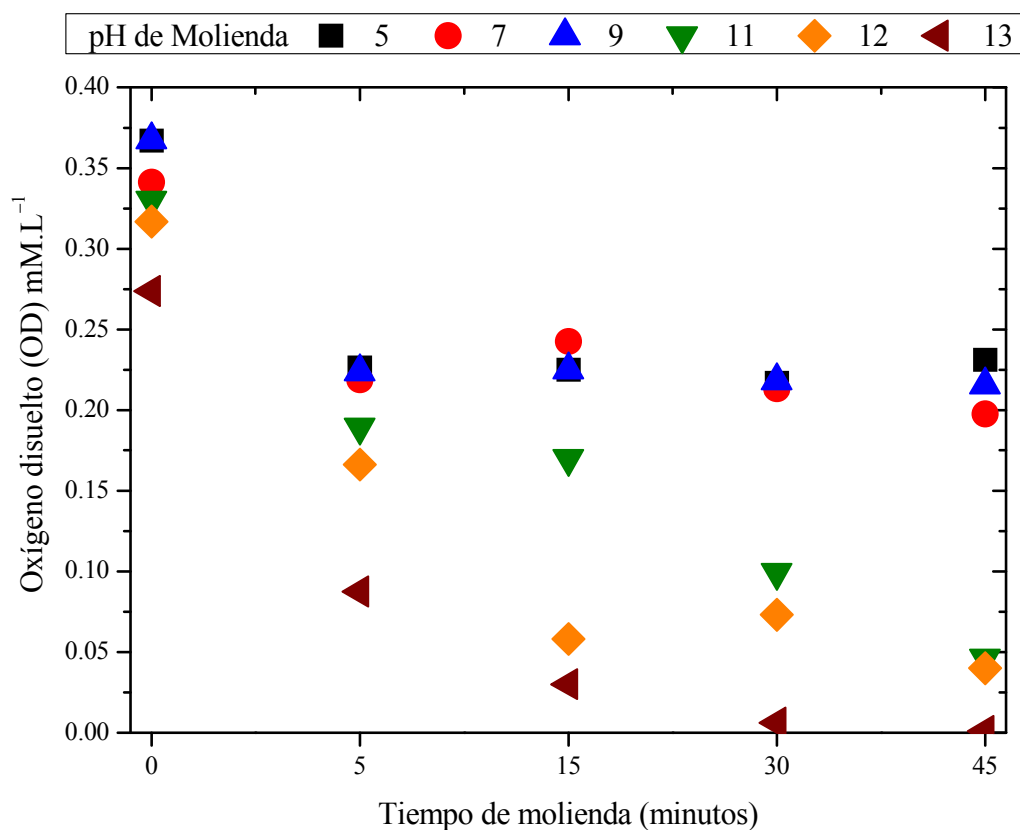


Figura 4.76 Concentración mM.L⁻¹ de oxígeno disuelto en función del tiempo (minutos) de molienda con medios inertes pH 5 a 13.

De hecho, los análisis químicos del ion azufre obtenidos mediante espectrometría de plasma por inducción acoplada (ICP), mostraron que la concentración de S en las pruebas de molienda de pirita con medios de alúmina a pH de 11 a 13 y 45 minutos de molienda,

son en promedio alrededor de 5.8 veces mayor a los obtenidos durante la molienda realizada a pH inicial de 5 a 9. fig 4.77.

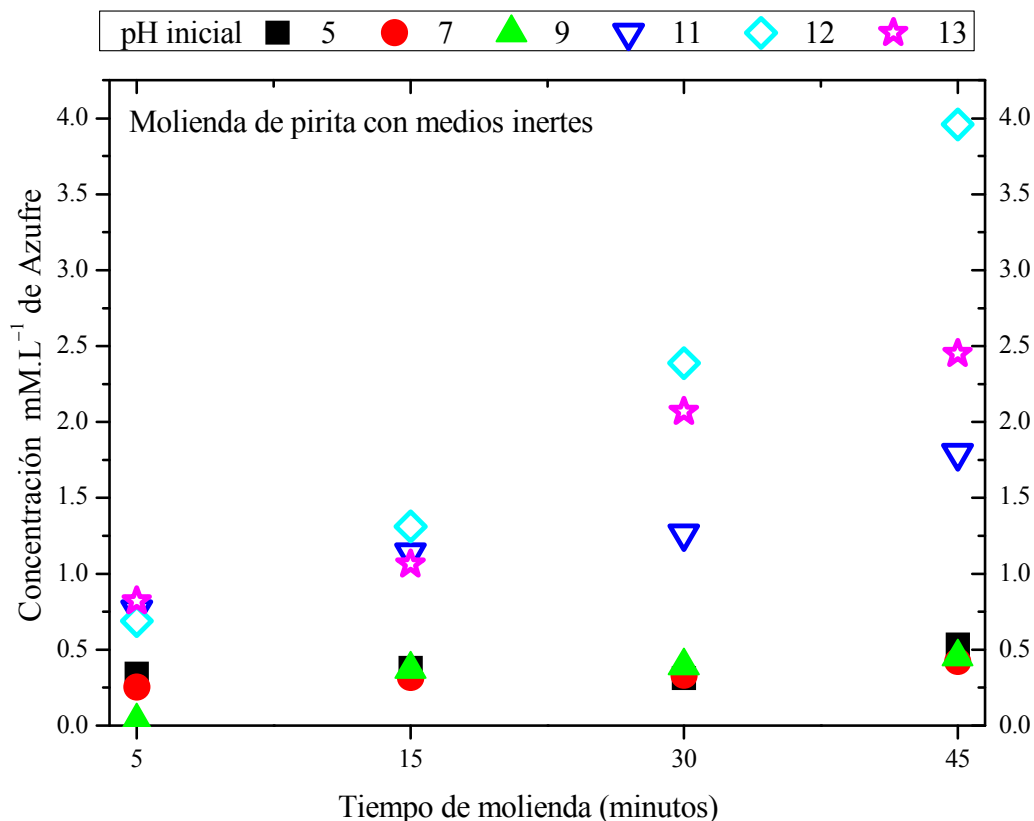


Figura 4.77 Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de azufre en función del tiempo de molienda (minutos) con medios inertes pH 5 a 13.

Mientras que la concentración de hierro ferroso Fe^{2+} , en las pruebas de molienda con medios de alúmina a pH inicial de 11 a 13 y a 45 minutos de molienda, es en promedio alrededor de 6 veces mayor a la obtenida a pH inicial de 5 a 9 fig 4.78. Es decir, se presenta una mayor oxidación de pirita a valores de pH fuertemente alcalinos, debido a la disponibilidad de iones OH^{-1} los cuales atacan la superficie de pirita liberando iones hierro y azufre a la solución.

No obstante de estos resultados, la liberación de iones hierro y azufre a la solución es significativamente mayor durante la molienda con medios de acero, esto en parte debido al potencial óxido reducción generado por las reacciones de oxidación del hierro del acero del medio de molienda y a la mayor oxidación de pirita, liberación de hierro y azufre a solución.

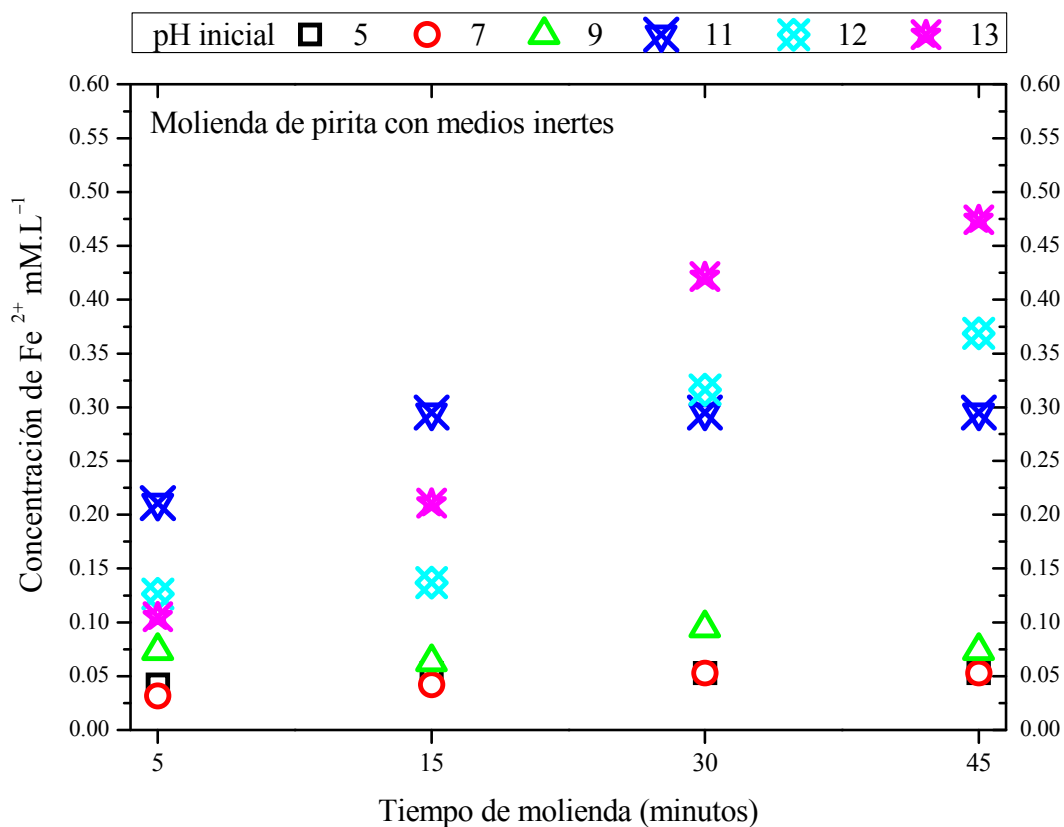


Figura 4.78 Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Hierro Fe^{2+} en función del tiempo de molienda (minutos) con medios inertes pH inicial 5 a 13

Por otro lado, se encontró que durante la molienda de pirita con medios de alúmina y valores de pH inicial de 5 a 9, la conductividad eléctrica κ de la pulpa incrementa gradualmente durante todo el tiempo de molienda, esto como se vio anteriormente, debido al aumento progresivo de la concentración de iones ferrosos y azufre en solución, de manera inversa a pH inicial de 11 a 13, κ disminuye con el aumento del tiempo de molienda, no obstante el mayor contenido de iones Fe^{2+} y S en solución, esto debido, como

anteriormente se mencionó, al consumo de los iones OH^{-1} durante la oxidación de pirita disminuyendo la conductividad eléctrica de la pulpa.

4.6.2 comportamiento del ORP durante la molienda de pirita con medios inertes.

En lo que respecta al potencial de óxido reducción OR, los resultados encontrados muestran que generalmente se tienen potenciales más oxidantes para la molienda realizada con medios de alúmina que la llevada a cabo con medios de acero. La fig 4.79 muestra la variación del potencial de OR, en función del tiempo de molienda con medios inertes a un pH inicial de 5 a 13, inclusive el potencial de OR después de los primeros 5 minutos de molienda y a pH inicial entre 5 y 9, tiende a estabilizarse en aproximadamente 0.44 V, esto indica que la transferencia de electrones entre las especies sólidas y acuosas permanece sin cambios significativos durante todo el tiempo de molienda estudiado.

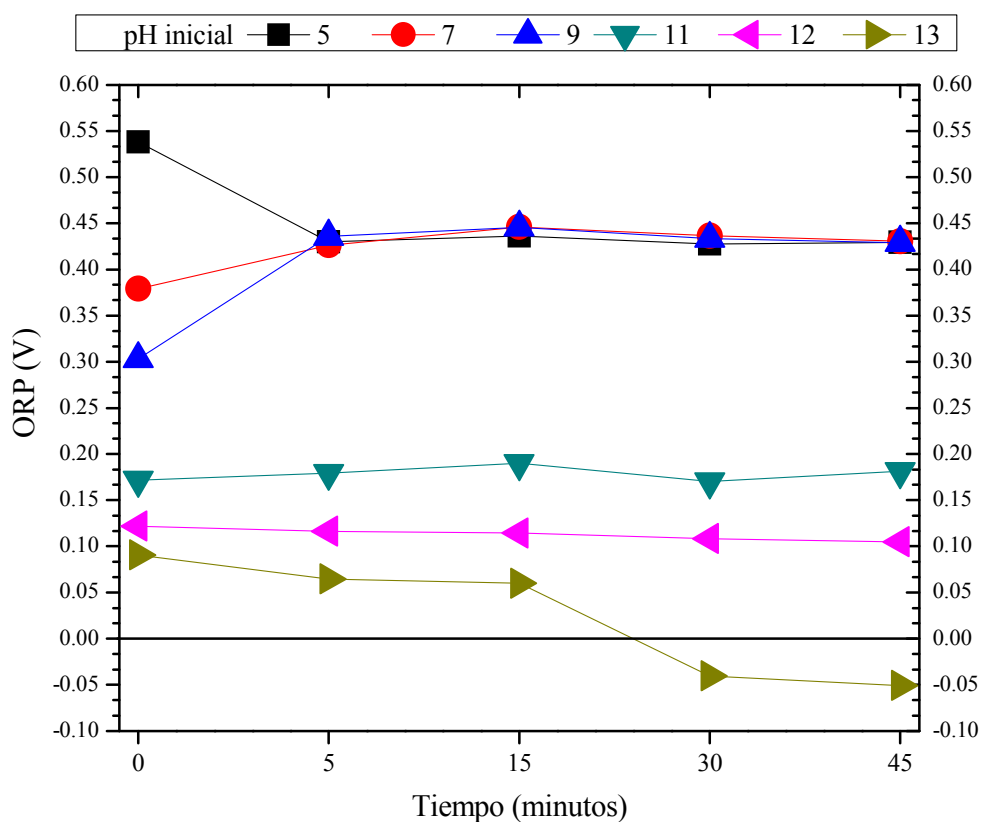


Figura 4.79 Potencial óxido reducción (ORP) en función del tiempo de molienda (minutos) con medios inertes pH inicial de 5 a 13.

Mientras en la molienda de pirita con medios de alúmina realizada a pH inicial de 11 a 13, se tienen valores de potencial de OR menos positivos, resultado de una mayor concentración de iones Na^+ y OH^- empleados para titular el pH deseado (11 a 13). De la fig 4.79 se observa, además, que el potencial de ORP a pH 11 prácticamente permanece sin cambios, mientras que a pH 12 y 13 el ORP disminuye con el incremento del tiempo de molienda inclusive a pH 13 y 30 minutos el ORP de la pulpa es negativo.

Es decir, se comporta como un sistema más reductor, la continua disminución del ORP muestra la participación de reacciones electroquímicas durante toda la molienda, tal como se vio anteriormente a valores de pH fuertemente alcalinos la oxidación de pirita es en mayor grado, por lo tanto mayor transferencia de electrones entre las especies sólidas y acuosas presentes en la pulpa.

Las partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de alúmina no presentan susceptibilidad magnética, comprobada cualitativamente mediante la aproximación de un imán a las partículas de mineral.

Mientras el análisis por difracción de rayos X de la pirita obtenida durante la molienda con medios inertes, mostró a la pirita como la única y mayoritaria fase presente, no obstante se tiene el cambio de intensidad de los picos de difracción más representativos de la pirita, esto es debido a la formación de fases secundarias sobre la superficie de la pirita alterando su cristalinidad.

4.6.3 Potencial zeta de la pirita obtenida en la molienda.

Por otro lado, la oxidación de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda con medios de alúmina, fue monitoreada mediante la determinación de su valor de potencial zeta (ζ). La fig 4.80 muestra los valores de ζ de la pirita, para los diferentes valores de pH inicial y tiempos de reacción estudiados. Se observa que la pirita obtenida durante la molienda a pH inicial de 5.0 y 7.0, generalmente tiene un valor y magnitud de ζ positivo a

5 y 15 minutos de molienda, respectivamente, esto es atribuido a la naturaleza química superficial de la pirita y las condiciones químicas de la pulpa.

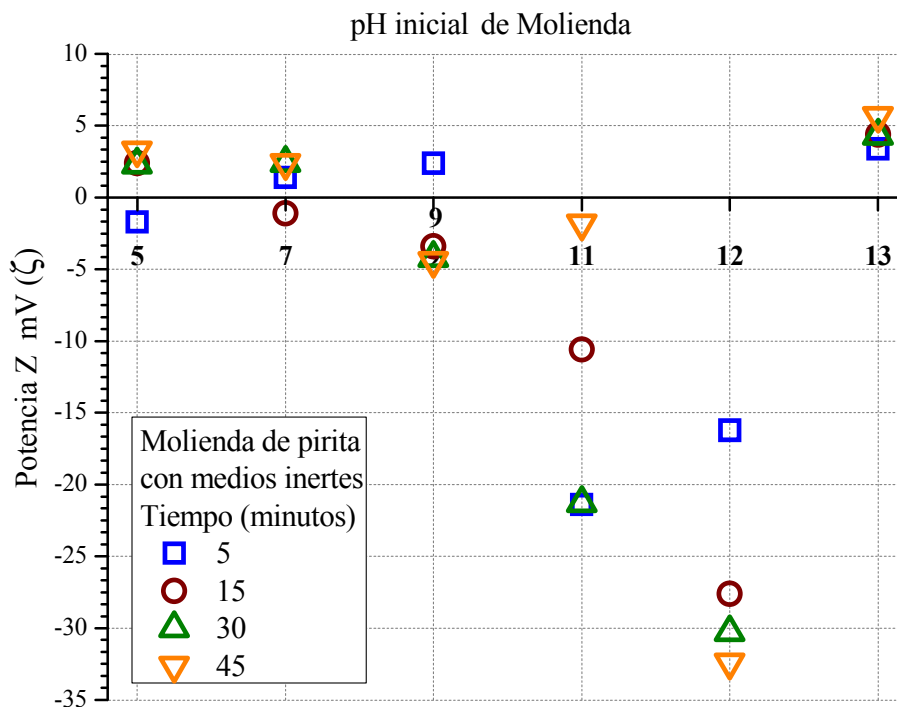


Figura 4.80 Potencial zeta (ζ) mV en función del pH. Tiempos de molienda 5, 15, 30 y 45 minutos.

4.6.4 Espectroscopía de infrarrojo de la pirita obtenida en la molienda con medios inertes.

Por otro lado, la fig 4.81 muestra los espectros de FTIR de la pirita obtenida a pH inicial 7 y a diferentes tiempos de molienda, en el espectro de 15 minutos de molienda, a diferencia del resto de los espectros se presenta principalmente la disolución de la banda de absorción del modo de vibración del grupo S = O, en alrededor de 1383 cm^{-1} asignada a la química absorción del oxígeno molecular a los átomos de azufre del disulfuro que ha sufrido la ruptura de uno de sus enlaces covalentes de azufre S – S, la disolución de esta banda de absorción junto con los factores de la química de la pulpa influyen en el vire de magnitud y

valor de potencial zeta presentado en la fig 4.80 para el pH inicial 7.0 y 15 minutos de molienda.

De la fig 4.81, se observa que no obstante la ausencia de los productos de oxidación del hierro producidos por los medios de acero de molienda y del propio molino, la superficie de pirita está constituida por una variedad de fases secundarias producto de la descomposición y auto modificación superficial que sufre la pirita durante la molienda con medios inertes.

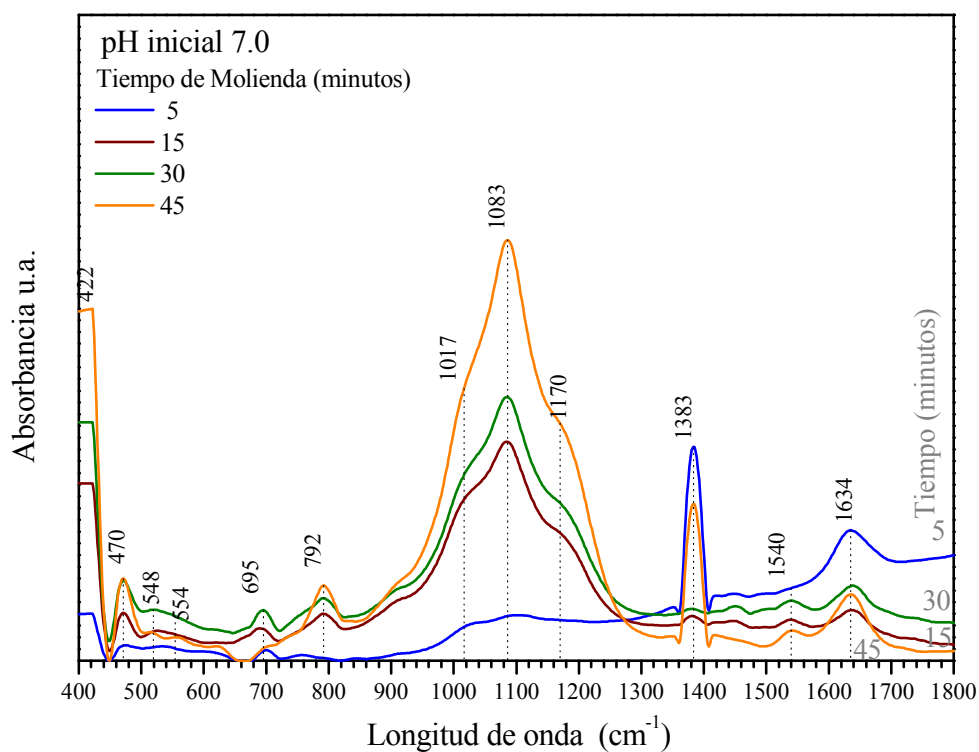


Figura 4.81 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita molida a pH inicial 7.0 con medios inertes.

Tal como se vio anteriormente el ambiente químico de molienda generado por los medios y el molino inerte genera un potencial ORP altamente oxidante, esto produce sobre la superficie de pirita la presencia de un fuerte pico de absorción con una sola banda de enlace en alrededor de 1083 cm^{-1} , indicando una típica molécula de ion sulfato libre, con débiles

hombros de absorción en 1017 cm^{-1} y 1070 cm^{-1} , lo cual indica el inicio de la formación de un complejo de hierro coordinado con el sulfato en forma monodentada con tres bandas de absorción.

Esta fuerte banda de absorción se observó generalmente en todos los espectros de IR de las partículas de pirita obtenidas durante todas las pruebas de molienda con medios inertes y a todos los valores de pH y tiempos de reacción estudiados, excepto en los primeros 5 minutos de molienda y para todos los pH estudiados, se tiene una mínima oxidación de la superficie de pirita con débiles bandas de absorción de los oxi hidróxidos de hierro, oxi hidroxí sulfatos de hierro, carbonatos de hierro, iones sulfato, sólo se presenta un fuerte pico de absorción en 1383 cm^{-1} asignado al grupo $\text{S} = \text{O}$, tal como muestra la fig 4.81.

Por otro lado, la fig 4.82 muestra los espectros de FTIR de la pirita obtenida durante la molienda a un pH inicial 12. Se observa la presencia de una amplia variedad de fases secundarias formadas sobre las partículas de pirita. En la zona espectral de los sulfatos se tiene un fuerte pico en 1083 cm^{-1} que incrementa su absorción con el tiempo de molienda, inclusive con prolongados tiempos de molienda, 45 minutos, se observa la presencia del inicio de la formación de compuesto sulfato, coordinado con el hierro con tres bandas de absorción.

En la zona de los oxi hidróxidos de hierro, la banda de absorción en 475 cm^{-1} se asigna al modo de vibración del enlace $\text{Fe} - \text{O}$ de la lepidocrocita $\gamma - \text{FeOOH}$. La banda en 699 cm^{-1} es atribuida al grupo de enlace $\text{Fe} - \text{O}$ de un oxi hidroxí sulfato de hierro identificado previamente por otros autores ^[12]. Mientras la banda en 795 cm^{-1} indica la presencia de la fase goetita. Para los tiempos de molienda de 30 y 45 minutos, se da la presencia de una muy débil banda de absorción en 620 cm^{-1} , esta banda está asociada con la presencia de akaganeita $\beta - \text{FeOOH}$.

La débil banda de absorción en 1377 cm^{-1} se asigna al modo de vibración de los enlaces $\text{S} = \text{O}$, mientras que las endebles bandas en 1446 cm^{-1} y 1542 cm^{-1} , se asocian con la presencia de especies carbonato coordinadas con el hierro. La presencia de la banda del

modo de vibración Fe – OH en 1639 cm^{-1} se asigna a la absorción de moléculas en la superficie del mineral de pirita.

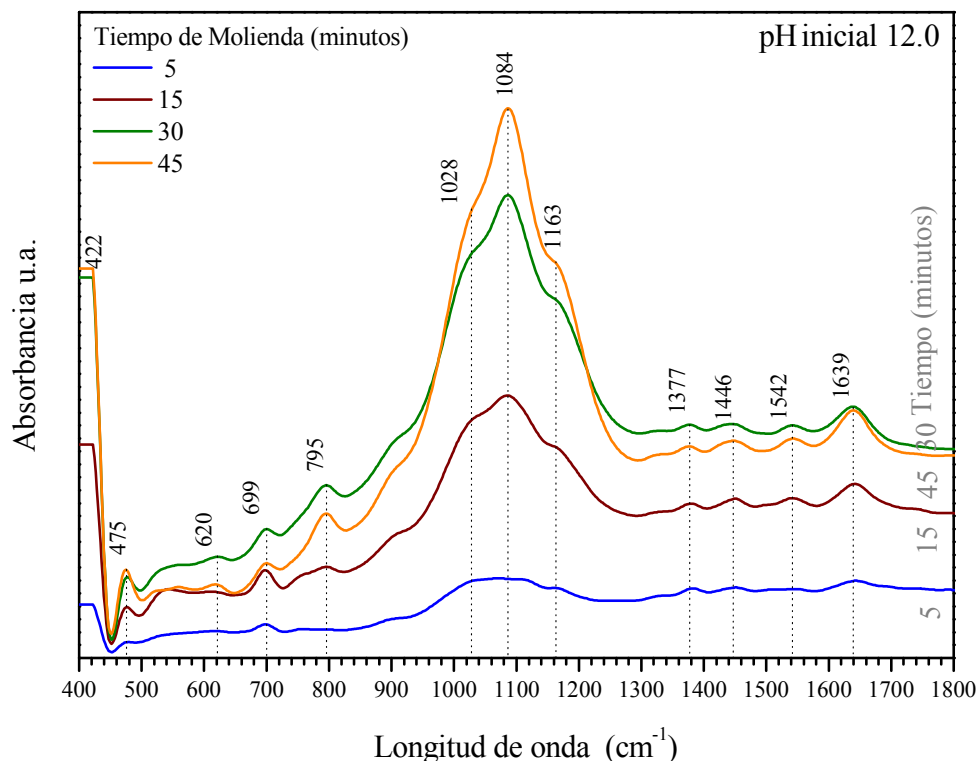


Figura 4.82 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita molida a pH inicial 12.0 con medios inertes.

De los resultados anteriormente presentados se observa claramente que la superficie de la pirita se oxida, modifica y altera superficialmente durante la molienda, no obstante se empleen o no medios de molienda metálicos, sin embargo la molienda con medios de acero produce una mayor y gran cantidad de iones hierro y iones azufre en solución, producto de la mayor oxidación del mineral de pirita y del hierro del acero de los medios de molienda.

Cabe mencionar que el área superficial de pirita obtenida durante la molienda con medios de acero fue significativamente mucho mayor al área superficial lograda durante la molienda con medios inertes, sin embargo este trabajo no pretende simular en sí al proceso

y efectividad de molienda, sino solamente caracterizar el efecto sobre las fases secundarias presentes sobre las superficies del mineral de pirita durante la molienda en ausencia de medios de molienda de hierro metálico.

Durante las pruebas de molienda con medios de alúmina, sólo a pH inicial de molienda 12 y 13 fue posible la ubicación visual de los productos de oxidación de hierro, tipo oxihidróxidos de hierro.

4.7. Molienda autógena de pirita.

Debido a la necesidad industrial de mejorar el grado de liberación de los sulfuros, la distribución de tamaños de partícula y la química de la pulpa durante la molienda de los minerales, se han implementado procesos como la molienda autógena, en la cual los medios de acero esféricos son reemplazados por mineral de mayor tamaño ^[16]. En la molienda autógena el principal mecanismo de conminución del mineral es la abrasión, mientras que en el molino de bolas el mecanismo de ruptura de las partículas minerales es de impacto producido por los medios de acero ^[16].

En algunas plantas metalúrgicas la molienda con medios de acero se ha sustituido por la molienda autógena, con el principal objetivo de disminuir la contaminación de las superficies de las partículas minerales con los productos de oxidación de hierro provenientes de los medios de acero de molienda, además, se ha establecido que la molienda autógena permite mejores grados y altas recuperaciones de las especies deseadas que la molienda convencional ^[16].

Los trabajos anteriormente mencionados evitan el contacto del hierro de los medios de acero de molienda y por tal la contaminación de las partículas minerales con los productos provenientes de la oxidación del hierro del acero, sin embargo, no toma en cuenta el efecto de la auto modificación superficial de los sulfuros por efecto de la oxidación superficial del mineral durante la molienda autógena y por tal la modificación superficial de los sulfuros minerales

Por lo tanto, se decidió estudiar el efecto de la molienda autógena sobre la fisicoquímica de la pulpa y la naturaleza superficial del mineral de pirita, la molienda se llevó a cabo tanto en un molino de acero, como en un molino inerte además se monitoreó la oxidación del mineral mediante mediciones del potencial zeta, análisis por MEB, FTIR y DRX, siguiendo el procedimiento experimental y análisis de resultados realizado en la sección de molienda de pirita con medios de acero anteriormente presentada.

4.7.1 Molienda autógena en molino de acero.

La molienda autógena de pirita en molino de acero se llevó a cabo empleando 200 gramos de mineral d_{80} 1.27 cm y 200 gramos de partículas d_{80} 0.23 cm, un litro de solución a diferentes valores de pH desde 5 hasta 13, empleando tiempos de molienda de 5, 15, 30 y 45 minutos, al concluir cada tiempo de molienda se retiró del molino una alícuota de la pulpa, para posteriormente continuar con el siguiente tiempo de molienda, así sucesivamente hasta concluir el tiempo final deseado, tal como se describió en la sección experimental 3.4.3.

4.7.2. Fisicoquímica de la pulpa de molienda.

La muestra de pulpa de mineral de pirita obtenida en cada tiempo de molienda, se caracterizó respecto a sus propiedades fisicoquímicas más significativas, tal como el pH, κ , ORP, OD, y el PTZ (ζ), la solución de la pulpa fue analizada en su concentración de hierro y azufre en un espectrómetro de masas (ICP), los sólidos fueron analizados mediante técnicas instrumentales sensibles al estado superficial del mineral como espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Los resultados encontrados muestran que independientemente del contacto galvánico entre los sulfuros minerales y el hierro de los medios de molienda, las características fisicoquímicas de la pulpa durante la molienda autógena se modifican continuamente con el incremento del tiempo de molienda; la presencia y oxidación de los sulfuros minerales en la

molienda, influyen considerablemente en el estado químico final de la pulpa, es decir, el sulfuro mineral no sólo se modifica superficialmente así mismo, sino también altera las propiedades fisicoquímicas de la pulpa, afectando el éxito de la siguiente etapa en el beneficio del mineral.

Se encontró que el potencial de iones hidrógeno de la pulpa durante la molienda autógena de pirita en molino de acero en la zona de pH de 5, 7 y 9 disminuye, alcanzando su valor mínimo en los primeros 5 minutos de molienda, inclusive llega hasta la zona ácida (pH de alrededor 4.8 y 5.0) y posteriormente el pH incrementa ligeramente. Los iones OH^- agregados a la solución para titular el pH de inicio, son rápidamente consumidos y adsorbidos por la superficie de pirita, esta adsorción va acompañada con la transferencia de electrones en la interfase sólido – líquido.

Mientras para la zona de pH inicial de 11, 12 y 13, el pH de la pulpa sufre un ligero incremento en los 5 minutos iniciales de molienda, para después disminuir progresivamente con el aumento del tiempo de molienda. Solamente a pH inicial 11 se detectó un consumo abundante de iones OH^- , al final del tiempo de molienda (45 minutos) la pulpa queda con pH de 10.3. Los iones OH^- de la solución son consumidos por la superficie de pirita oxidándola y formando complejos superficiales con el hierro.

Durante la molienda autógena de pirita se lleva a cabo no sólo la modificación superficial por el crecimiento de los productos oxidados de hierro, sino además por la oxidación – liberación de átomos de hierro y azufre de la superficie mineral a la solución, el análisis en ICP de la concentración de estos elementos indicó que tiende a incrementar con el tiempo de molienda y se encuentran en mayor proporción en soluciones fuertemente alcalinas (11, 12 y 13).

El azufre en solución después de 45 minutos de molienda, es en promedio hasta 6 veces mayor en soluciones a pH de 11 a 13 respecto del obtenido en la zona de pH de 5 a 9. Mientras que el hierro ferroso determinado por permanganometría, se encontró que en promedio al final del tiempo de molienda es hasta 88 veces mayor a valores de pH

fuertemente alcalinos, inclusive el Fe^{2+} se encuentra en mayor proporción respecto al azufre en solución a pH inicial 13 con una concentración de $7.3 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ respecto de la del azufre $7.2 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$, tal como lo muestra la fig 4.83 y 4.84, en las cuales se grafica la concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de hierro y azufre, respectivamente, en función del tiempo de molienda autógena de pirita en molino de acero, a pH inicial de 11, 12 y 13.

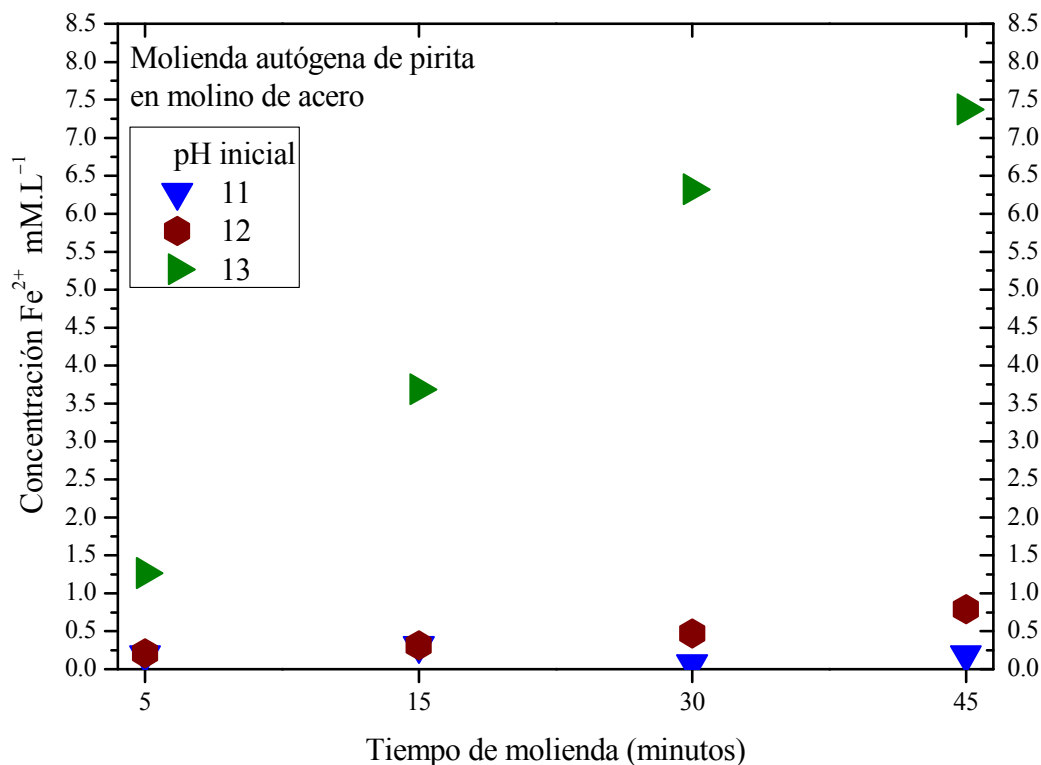


Figura 4.83 Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} en función del tiempo de molienda (minutos) pH inicial 11,12 y 13.

Por otro lado, las mediciones de la conductividad eléctrica κ realizadas, indican que en la zona de pH inicial de 5 a 9 incrementa continuamente con el tiempo de molienda, no obstante la disminución del pH y por tal el consumo de los iones OH^- por la reacción superficial con pirita, donde los átomos de hierro y azufre oxidados o liberados a la solución contribuyen al incremento de κ con el tiempo de molienda, aunado a esto se encontró que el pH de la pulpa después de los minutos iniciales de reacción tiende a

incrementar ligeramente favoreciendo el incremento de la conductividad eléctrica de la pulpa.

Mientras en la zona de pH 11, 12 y 13, y a pesar del continuo incremento de la concentración de iones hierro y azufre en solución producto de la oxidación de pirita, la conductividad eléctrica κ de la pulpa disminuye gradualmente con el tiempo de molienda, esto indica el continuo consumo de los iones OH^- por reacción superficial con la pirita y, por lo tanto, mayor oxidación y modificación superficial de pirita a valores de pH mas alcalinos.

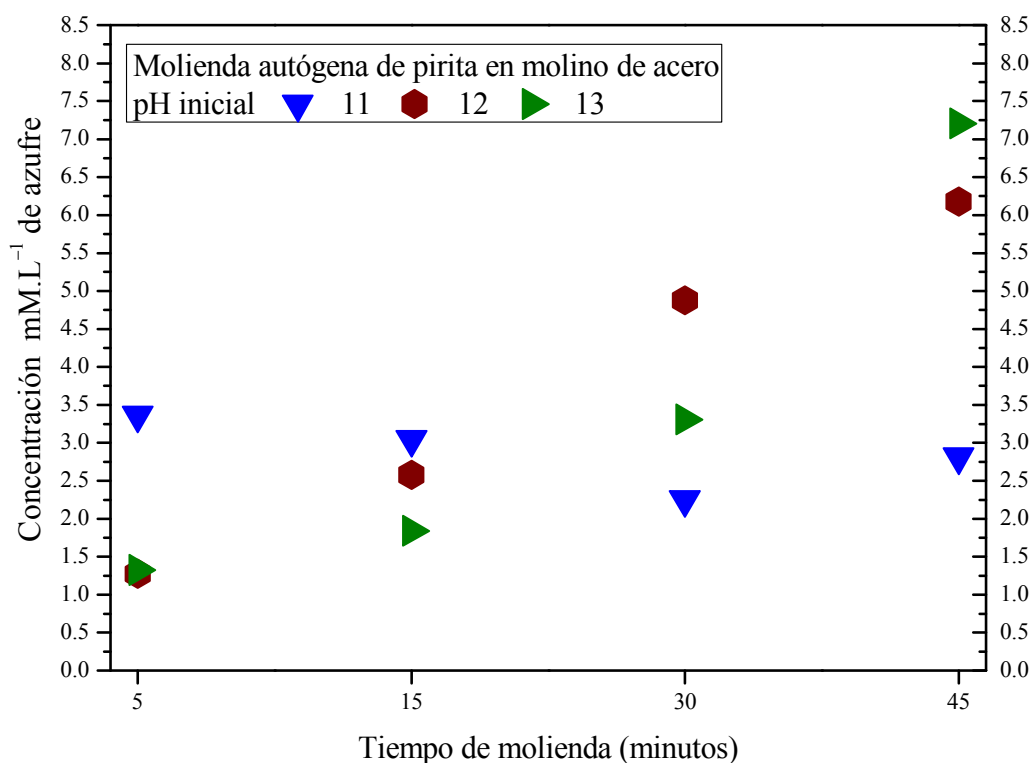


Figura 4.84 Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de azufre en función del tiempo de molienda (minutos) pH inicial 11,12 y 13.

El incremento del pH detectado principalmente en la zona de pH de 5 a 9 y después de los 5 minutos iniciales de molienda, es atribuido a la reducción de la concentración de oxígeno disuelto mediante el proceso de reducción catódica del OD, produciendo iones OH^- y electrones tal como se describió anteriormente, la generación de iones hidroxilo no sólo incrementa el pH en la región de pH ligeramente alcalina (7 – 9), sino además contribuye en la neutralización en cierta medida del ácido formado por la oxidación del ion azufre liberado de la superficie de la pirita.

La fig 4.85 muestra el comportamiento de la concentración del OD en función del tiempo de molienda autógena de pirita en todo el rango de pH estudiado. Se observa la continua y gradual disminución de la concentración de OD en la pulpa mineral. La oxidación de pirita durante la molienda autógena no sólo libera átomos de hierro ferroso y azufre en solución, sino además electrones, por lo que la reacción de oxidación de pirita es una reacción electroquímica, redox, esto indica la continua transferencia de electrones entre las especies acuosas y sólidas contenidas en la pulpa mineral.

La medición del potencial de óxido reducción ORP en la pulpa mineral obtenida después de cada tiempo de molienda, muestra que éste tiende a disminuir con el incremento del tiempo de molienda, la disminución del ORP positivo indica que el sistema se encuentra en transición hacia un sistema con condiciones químicas reductoras.

4.7.3. Análisis de la modificación superficial de la pirita obtenida en la molienda autógena en molino de acero.

Las partículas de pirita obtenidas durante la molienda autógena en molino de acero fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido. Cabe mencionar que estas adquieren la propiedad de ser atraídas por imán. La fig 4.86 A) y B) muestran la morfología de las partículas de pirita obtenidas de la molienda a pH inicial 7 y 11, respectivamente. Se presenta, además, el microanálisis por dispersión de energías de la superficie de pirita libre de los productos de oxidación de hierro (punto 1) y el EDS de los precipitados de hierro (punto 2).

Se observa generalmente, que tanto las superficies nucleadas (oxi hidroxí sulfatos de hierro) como la matriz de pirita contienen cantidades variables de oxígeno, azufre y hierro. El EDS de los productos de oxidación del hierro superficial de la pirita (punto 2) tienen un mayor contenido de oxígeno, mientras la superficie matriz de pirita se encuentra parcialmente oxidada con una fina capa de oxígeno química absorbido a la superficie (punto 1) y generalmente tienen mayor contenido de azufre y hierro.

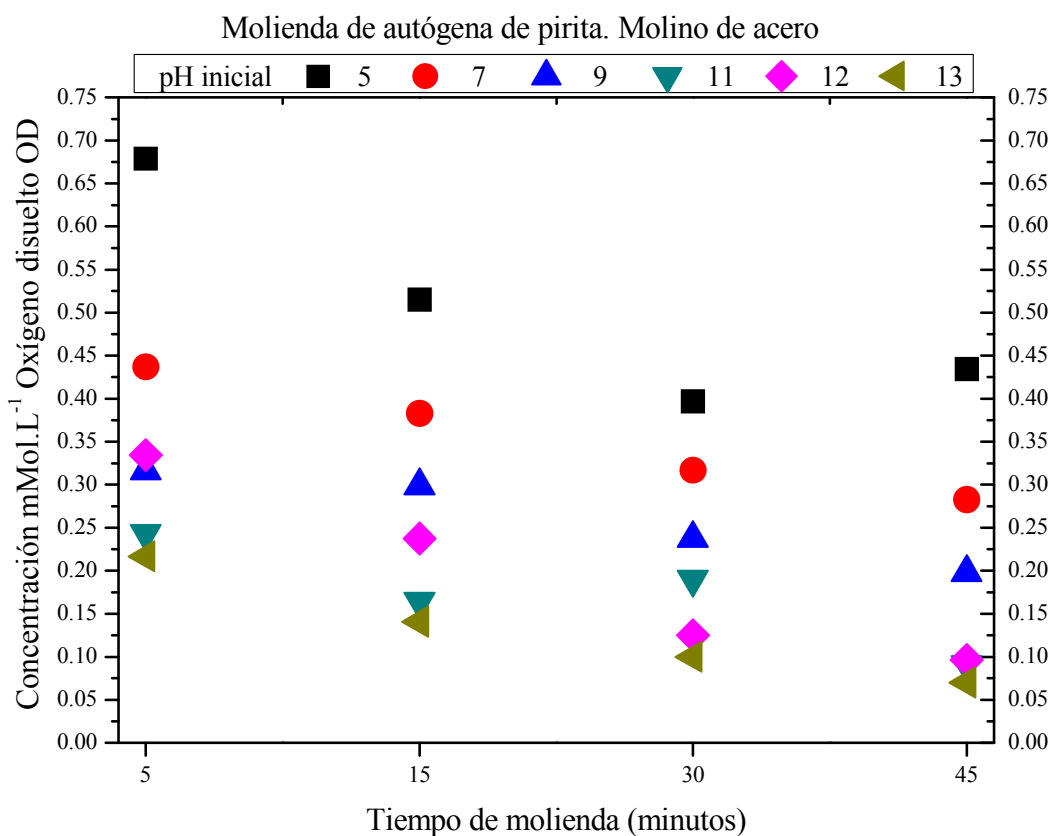


Figura. 4.85 Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de OD en función del tiempo (minutos) pH 5 a 13.

De la fig 4.86 A) y B), se observa que aun después de un tiempo prolongado de molienda (30 o 45 minutos), aún se presentan ciertas zonas de la superficie matriz de pirita libre de los productos de oxidación de hierro, esto es debido a que la oxidación del hierro ferroso a férrico ocurre preferentemente en las zonas adjuntas a los productos oxidados de hierro. Aunado a esto, la ultra fina capa de oxígeno molecular quimi absorbido puede actuar como

capa protectora evitando oxidación de la superficie matriz del mineral de pirita. Los productos de oxidación de hierro que nuclearon y crecieron sobre la superficie de la pirita o fueron absorbidos tienen una apariencia como esponja tal como se observa en la fig 4.86 A) y B)

Mientras del análisis por difracción de rayos X de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda autógena se detectó como especie mayoritaria y cristalina a la pirita y no se encontró ninguna otra fase, por tal razón el análisis superficial de la pirita se complementó mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.

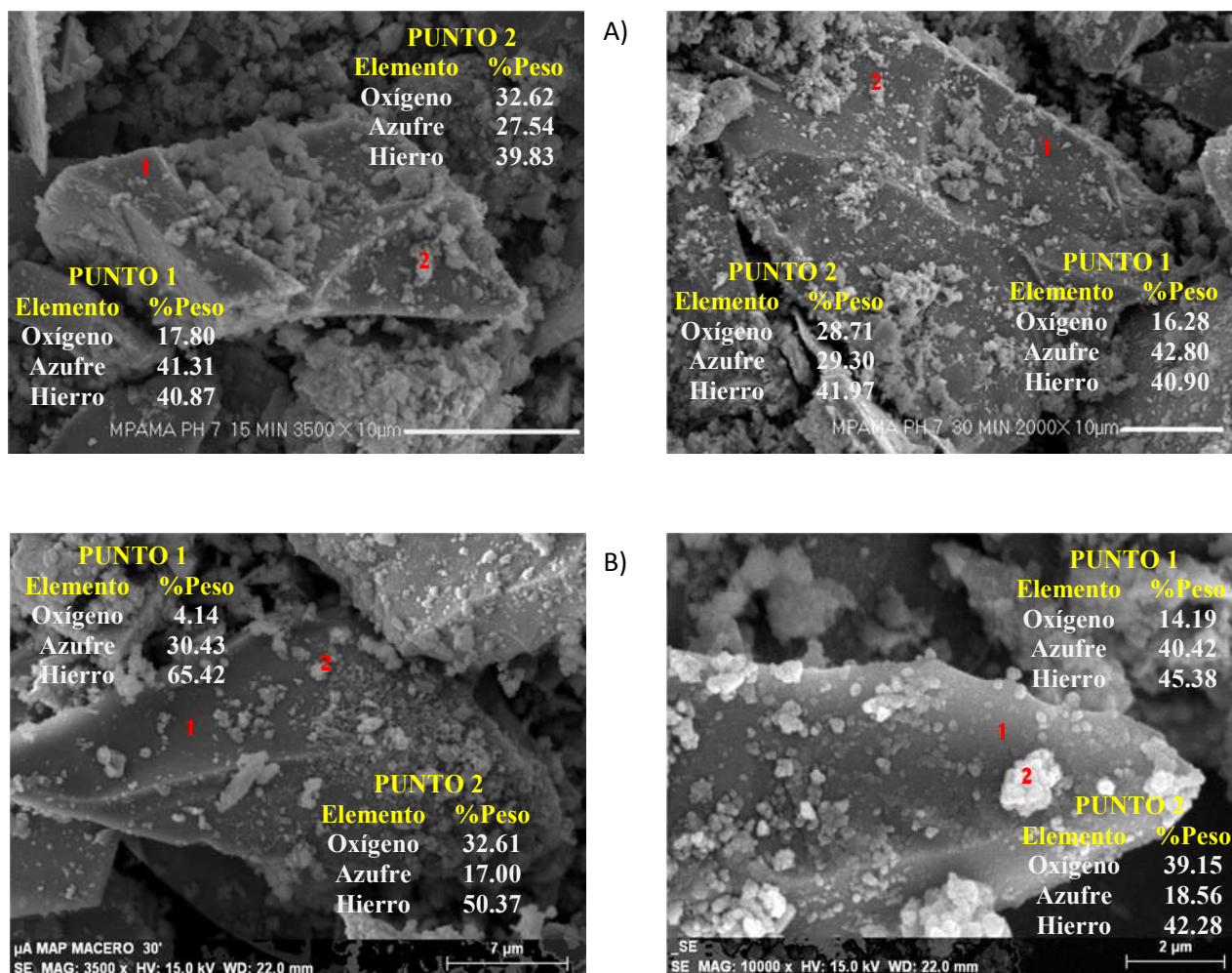


Figura 4.86 A) y B) Partículas de pirita obtenidas durante la molienda autógena en molino de acero a pH inicial 7 y 11, respectivamente.

En lo que respecta a la caracterización por espectroscopía de infrarrojo, la fig 4.87 y 4.88 muestran los espectros de infrarrojo de la pirita obtenida durante la molienda autógena a pH inicial 9.0 y 13.0, respectivamente y un tiempo de molienda de 15, 30 y 45 minutos. De estas figuras se observa que no obstante la ausencia de los medios de acero de molienda durante las pruebas de molienda autógena en molino de acero, la superficie de la pirita se descompone formando numerosas especies secundarias.

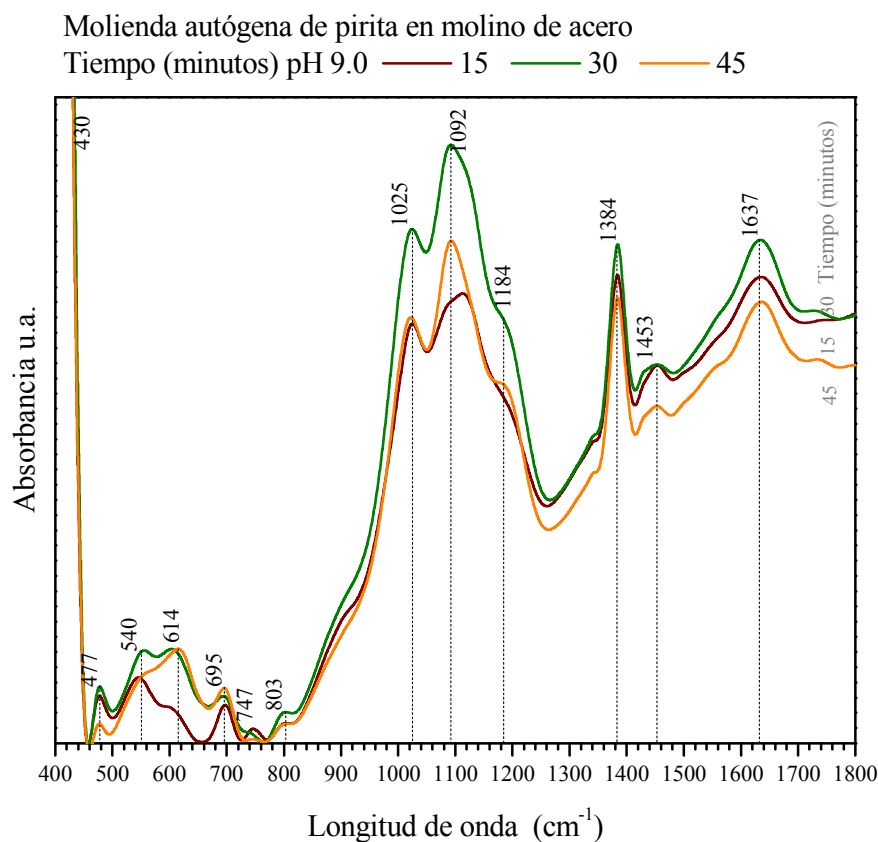


Figura 4.87 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita obtenida durante la molienda autógena a pH inicial 9.0 y tiempos de 15, 30 y 45 minutos.

La técnica de FTIR es una herramienta poderosa en la identificación de especies absorbidas o formadas sobre la superficie del mineral de pirita, especies no detectadas por DRX ni microscopía de barrido, por ejemplo los EDS de microscopía no detectan la presencia de oxihidróxidos de hierro, los EDS realizados indican que los productos formados en la

superficie de pirita corresponden a algún tipo de oxi sulfato de hierro, debido a su composición química oxígeno, hierro y azufre.

Los espectros de FTIR de la fig 4.87 y 4.88, muestran similitud en la presencia de algunas de las fases sobre la superficie del mineral de pirita, por ejemplo la fuerte banda de absorción en alrededor de 430 cm^{-1} se asigna al grupo disulfuro S – S en la red de pirita [17, 86]. Mientras la banda de absorción en alrededor de 1635 cm^{-1} , se asigna al modo de flexión de las moléculas de agua absorbidas, formando el grupo Fe – OH [17, 86], por lo que, en todos los tiempos de molienda de pirita se encuentran moléculas de agua asociadas al hierro ferroso en la superficie de la pirita.

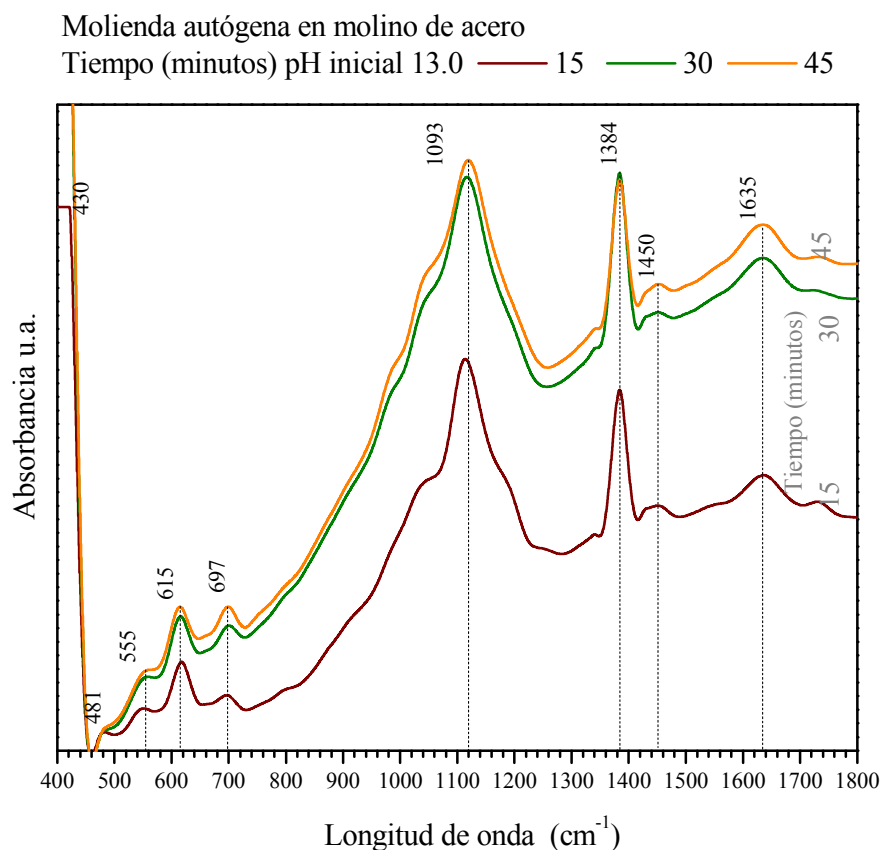


Figura 4.88 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita obtenida durante la molienda autógena a pH inicial 13.0 y tiempos de 15, 30, 45 minutos.

La presencia de una débil banda en 1452 cm^{-1} , se puede explicar por la contaminación de la solución con CO_2 atmosférico, esta banda se asigna a la típica molécula de carbonato con una sola banda de absorción, la división de esta banda caracteriza un complejo bidentado carboxilato y puede involucrar la coordinación del carbonato con el hierro en compuestos como la siderita, de hecho la banda en 747 cm^{-1} en los espectros de IR de la fig 4.88 se asigna al modo de vibración del grupo $\text{Fe} - \text{CO}_3^{2-}$ de la siderita ^[17, 86].

La zona espectral debajo de 1000 cm^{-1} , muestran bandas bien definidas, las cuales se asignan a los oxi hidróxidos de hierro como la lepidocrocita en 477 cm^{-1} , en los espectros de IR de la pirita molida a pH inicial 13, esta banda se encuentra en menor presencia respecto al pH inicial 9.

Las bandas en alrededor de 555 cm^{-1} y 615 cm^{-1} , se asocian con la presencia de akaganeita $\beta - \text{FeOOH}$ presentes en los espectros de la pirita molida a pH 9 y 13. Así mismo la banda presente en 697 cm^{-1} se asigna al modo de vibración de los enlaces $\text{Fe} - \text{O}$ presentes en compuesto de oxi hidroxí sulfato de hierro ^[17, 86]. La banda de absorción en alrededor de 803 cm^{-1} , se atribuye al enlace $\text{Fe} - \text{O}$ de la goetita.

Las múltiples bandas de absorción en 1025 cm^{-1} , 1092 cm^{-1} y 1184 cm^{-1} encontradas en el espectro de IR de la pirita obtenida durante la molienda autógena a pH inicial 9, fig 4.87, corresponden a la división asimétrica triplemente degenerada del estiramiento de vibración $\text{S} - \text{O}$, el número de escisiones sugiere que el sulfato se encuentra coordinado de manera mono dentada con el Fe^{3+} , estas bandas de absorción difieren significativamente de una sola banda en 1093 cm^{-1} encontrada en el espectro de IR de la pirita molida a pH inicial 13, fig 4.88, esto indica que el ion sulfato se encuentra principalmente como molécula libre sobre la superficie del mineral de pirita.

4.7.4 Potencial zeta de la pirita obtenida en la molienda autógena.

Por otra parte, se monitoreó, la oxidación superficial de las partículas de pirita durante la molienda autógena en molino de acero, mediante la medición del valor del potencial zeta (ζ) mV, la fig 4.89 muestra el comportamiento del ζ en función del pH y a diferentes tiempos de molienda. Se observa generalmente que la pirita obtenida durante la molienda autógena en molino de acero a pH inicial 5 y 7 presenta valores de ζ negativos. Mientras en la zona de pH de 9 a 13 la pirita presenta un valor de ζ positivo.

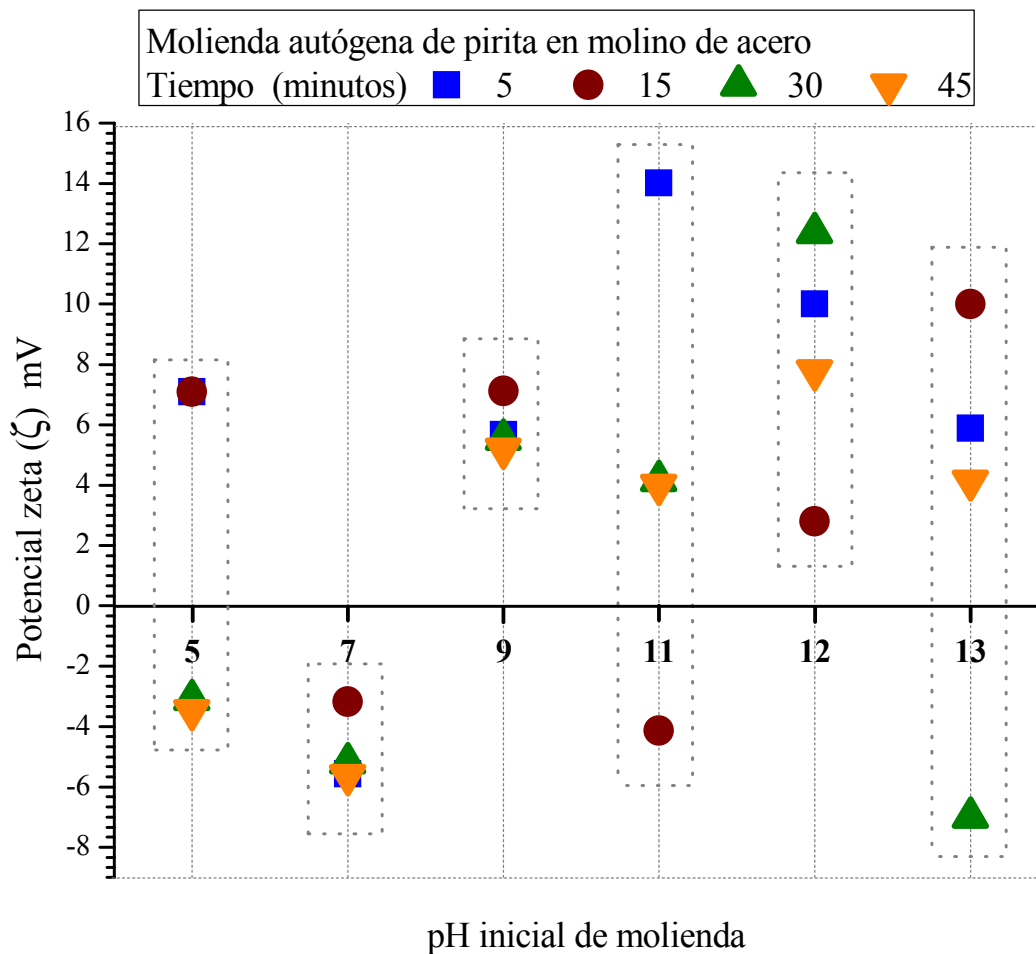


Figura 4.89 Potencial zeta ζ en función del pH inicial de molienda autógena de pirita en molino de acero.

De la fig 4.89 se observa que a ciertos valores de pH y tiempos de molienda, se presenta la inversión del valor y magnitud del ζ , esto se atribuye a la disolución de algunas de las especies de oxidación de hierro presentes en la superficie de pirita.

En la fig mencionada se observa, además, que el ζ de la pirita a pH 5 y a tiempos de molienda de 30 y 45 minutos cambia de positivo a negativo, este cambio de ζ se atribuye en cierta medida a la disolución de la banda de absorción en 697 cm^{-1} asignada al grupo de Fe – O de los oxi hidroxí sulfatos de hierro influyendo directamente en el cambio de magnitud del potencial zeta. Tal como se muestra en la fig 4.90 la cual presenta los espectros de infrarrojo de la pirita obtenida durante la molienda autógena en molino de acero a pH inicial 5.0 y tiempos de molienda de 15, 30 y 45 minutos.

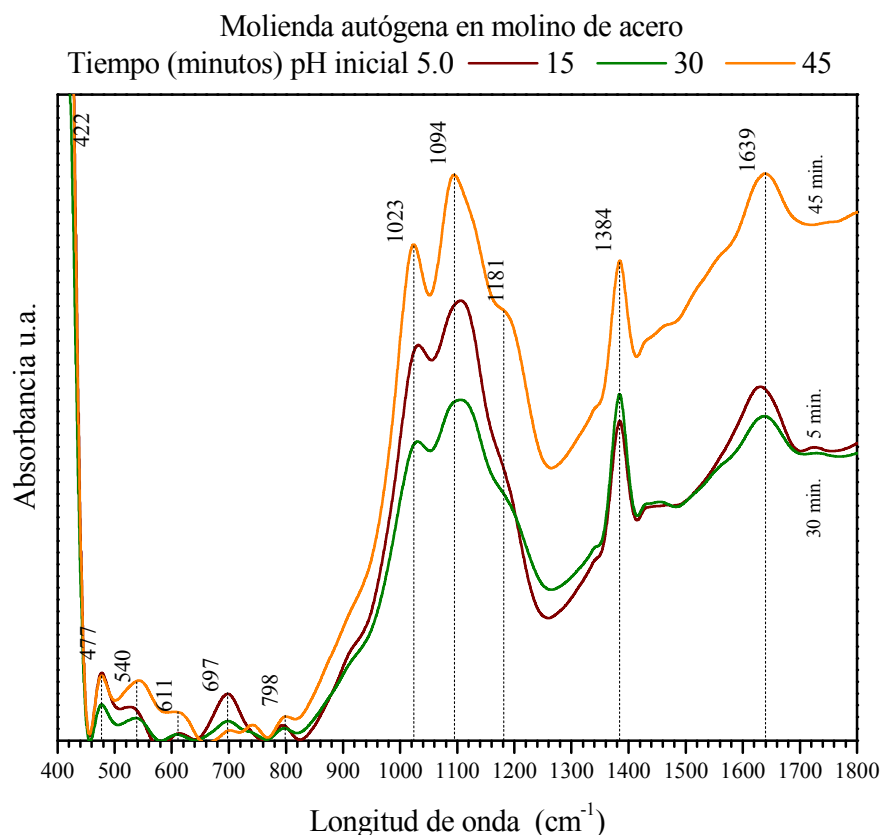


Figura 4.90 Espectros de infrarrojo (FTIR), molienda autógena de pirita en molino de acero a pH inicial 5.0 y tiempos de 15, 30, 45 minutos.

4.8. Molienda autógena de pirita en molino inerte.

Los resultados encontrados del monitoreo de las propiedades fisicoquímicas de la pulpa durante la molienda autógena de pirita en molino inerte, muestran un comportamiento muy similar a los resultados obtenidos en la molienda autógena en molino de acero.

4.8.1 Influencia de la molienda de pirita en la química de la pulpa.

La oxidación de pirita (liberación de hierro ferroso y azufre a la solución) en la zona de pH de 5 a 9 afecta considerablemente la química de la pulpa mineral, disminuyendo significativamente el pH, inclusive llegando hasta la región ácida (pH de 4.4, 3.4 y 5 para los valores de pH inicial 5, 7 y 9, respectivamente), esto, en los primeros 5 minutos de molienda, posteriormente el pH de la pulpa tiende a incrementar ligeramente, se ha descrito previamente que la disminución del pH de la pulpa es debido al consumo de los iones OH^- por efecto de la hidroxilación superficial de pirita.

Mientras el incremento del pH es el resultado del proceso de reducción catódica del oxígeno disuelto produciendo iones OH^- e incrementando el pH de la pulpa. En lo que respecta a la zona de pH de 11 a 13, el potencial de iones hidrógeno prácticamente permanece constante, sin cambios considerables; se esperaría la nula oxidación de pirita, sin embargo, los análisis químicos realizados por volumetría y en ICP para la cuantificación del hierro ferroso y el azufre en solución indican lo contrario, la pirita se oxida continuamente con el incremento del tiempo de molienda, sin embargo, el consumo de iones OH^- es tan despreciable que el potenciómetro no detecta cambios en el valor de pH.

Del constante monitoreo de la conductividad eléctrica κ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) de la pulpa, durante la molienda autógena de pirita en molino inerte, es posible detectar la disminución de la concentración de iones conductores tal como el ion OH^- . En la zona de pH de molienda 5, 7 y 9, κ sigue un comportamiento contrario al pH, donde la disminución del pH en los minutos iniciales de molienda produce un incremento considerable de κ , debido al aumento de la concentración de ion azufre y ion ferroso en solución producto de la oxidación de la

pirita, posteriormente κ disminuye con el tiempo de molienda tal como lo muestra la fig 4.91, mientras el pH tiende ligeramente a incrementar. No obstante el aumento de la concentración de iones ferrosos y azufre en la solución con el tiempo de molienda, κ disminuye por efecto de la disminución de la concentración de iones OH^- .

Mientras los valores monitoreados de κ durante la molienda a valores de pH inicial 11, 12 y 13 indican que la conductividad eléctrica de la pulpa disminuye gradualmente con el incremento del tiempo de molienda, esto debido a la disminución de la concentración de iones hidroxilo OH^- los cuales reaccionan con la superficie del mineral de pirita. Cabe mencionar que los valores de κ de inicio para estos valores de pH 11, 12 y 13, son significativamente elevados, debido al aumento de la concentración de iones OH^- y iones Na^+ necesarios para titular los valores de pH fuertemente alcalinos.

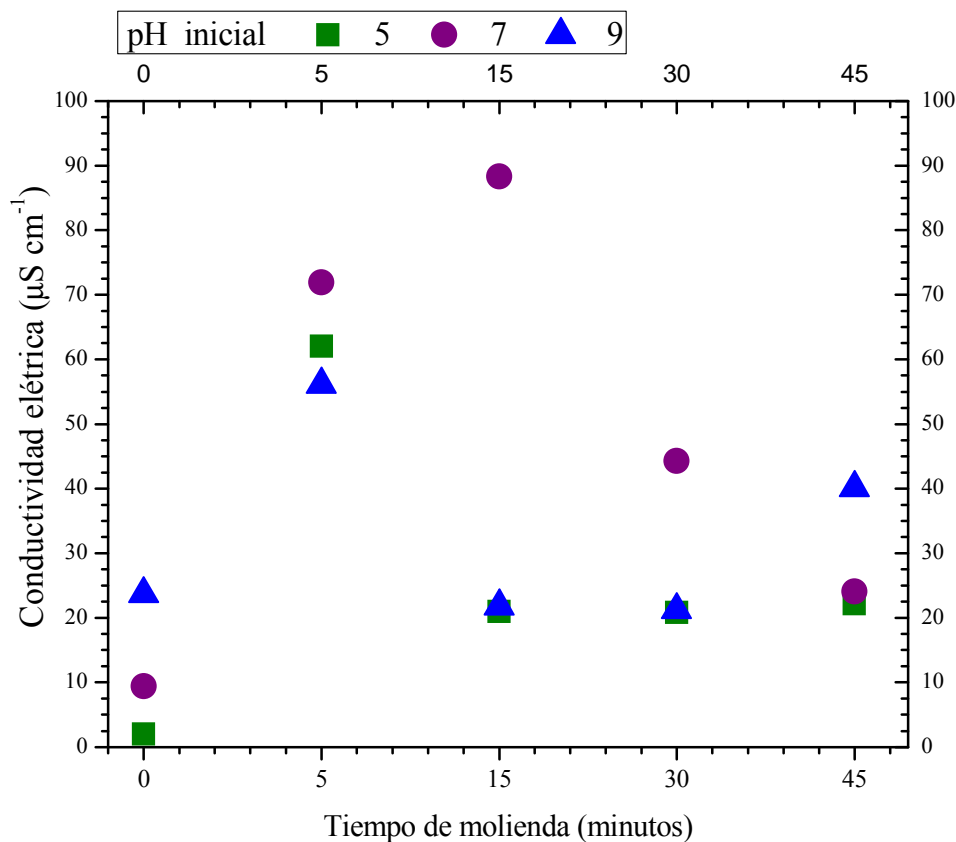


Figura 4.91 Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) en función del tiempo de molienda autógena en molino inerte. pH inicial 5 a 9.

Por otra parte, la fig 4.92 muestra la concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ del ion ferroso Fe^{2+} en función del tiempo de molienda, se observa generalmente que en todos los valores de pH estudiados, la concentración de hierro Fe^{2+} incrementa con el tiempo de molienda, sin embargo, a 45 minutos de molienda y en promedio, la concentración de hierro en solución es tres veces mayor en los valores de pH 9, 11, 12 y 13 respecto a los obtenidos a pH 5 y 7.

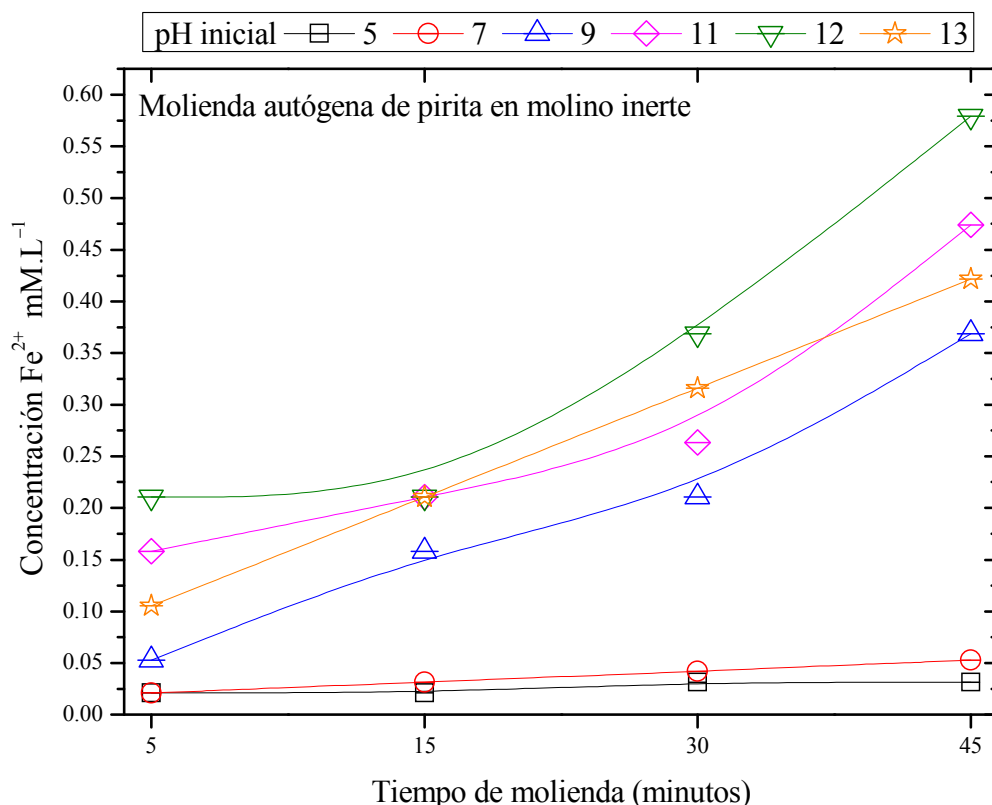


Figura 4.92 Concentración $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} en función del tiempo (minutos) de molienda autógena en molino inerte pH de 5 a 13.

En lo que respecta a la concentración de azufre en solución, ésta no presentó un patrón claro de comportamiento, siendo sinusoidal, sin embargo, en promedio a 45 minutos de molienda el contenido de azufre es alrededor de 3 veces mayor en la zona de pH inicial de 5 a 9 respecto del encontrado a valores de pH fuertemente alcalinos (de 11 a 13).

4.8.2. Comportamiento del ORP y OD en la molienda autógena de pirita en molino inerte.

La constante oxidación de pirita, con el tiempo de molienda como se ha visto anteriormente libera hierro y azufre a la solución, además, la reacción oxidativa de la pirita produce electrones, mientras la reducción catódica del oxígeno disuelto capta estos electrones disminuyendo la concentración de oxígeno disuelto en solución, tal como se encontró en las mediciones de la concentración del OD en la pulpa mineral obtenida después de la molienda autógena en molino inerte.

La continua transferencia de electrones entre las especies sólidas y acuosas formadas durante la molienda oxidativa de pirita, conduce a la disminución del valor positivo del potencial de óxido – reducción (ORP). De hecho el valor positivo del ORP disminuye durante la titulación del pH inicial, así se tiene un valor del ORP menos positivo con el incremento del pH, por ejemplo a pH inicial 13 el ORP es alrededor de +0.074 V, mientras a pH 5.0 el ORP es de + 0.541 V, tal como lo muestra la fig 4.93 la cual presenta la variación del ORP de la pulpa obtenida en la molienda autógena de pirita en molino inerte para los valores de pH inicial de 5 a 13.

4.8.3 Caracterización superficial de las partículas de pirita obtenidas de la molienda autógena en molino inerte.

Las partículas de pirita obtenidas durante la molienda fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, los resultados encontrados no detectan a otra especie presente sino solamente a la pirita, sin embargo, se presenta la inversión de la intensidad de algunos de los picos más representativos de los planos cristalinos de la pirita, esto se atribuye a la presencia y contaminación por los productos de oxidación de hierro débilmente cristalinos y la relativa menor abundancia respecto a la pirita, los cuales no fueron detectados por DRX.

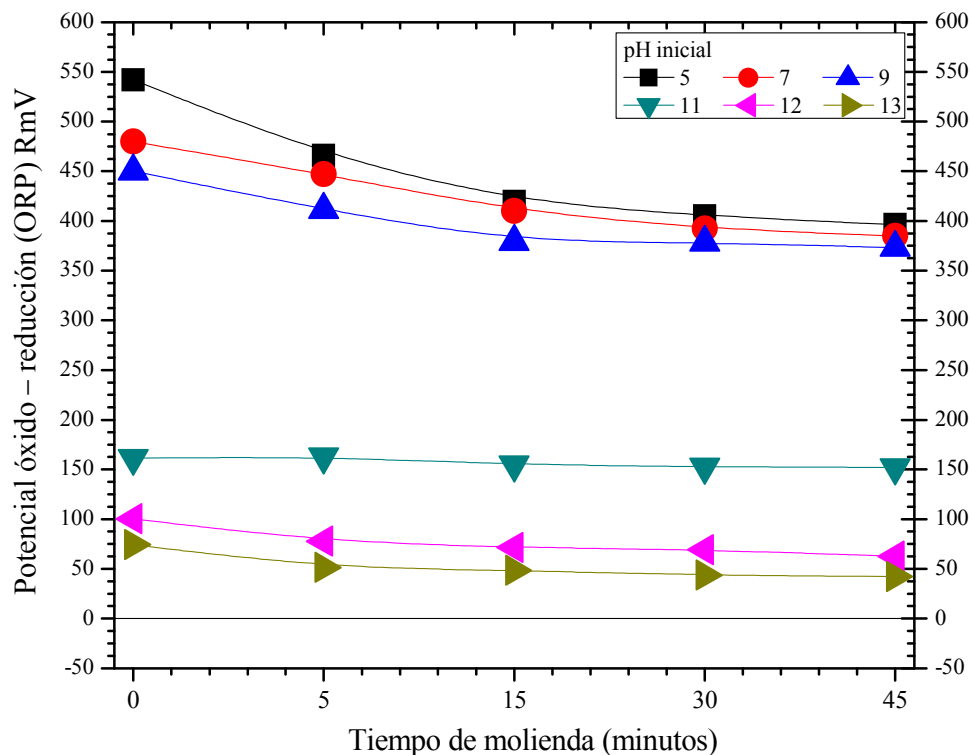


Figura 4.93 Potencial óxido reducción en función del tiempo de molienda autógena en molino inerte, pH inicial de 5 a 13

Por otro lado, las partículas de pirita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte, fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido, la fig 4.94 A) y B) muestra las micrografías de las partículas de pirita obtenidas a un pH 9 para los tiempos de molienda 5 y 15 minutos, respectivamente. Las micrografías de la pirita oxidada muestran tanto superficies lisas como bordes afilados.

En las micrografías de las partículas de pirita obtenidas a 5 minutos de molienda, se observa la presencia de zonas superficiales (punto 1) libres de los productos de oxidación de hierro, así como pequeñas secciones cubiertas con finas partículas (punto 2) sobre la superficie de pirita, resultado de la nucleación y crecimiento superficial de especies tipo oxi hidroxí sulfato hierro, de los microanálisis por dispersión de energías, se observa que el producto de oxidación de hierro (punto 2) presenta un mayor contenido de oxígeno y menor concentración de azufre y hierro, en ese orden.

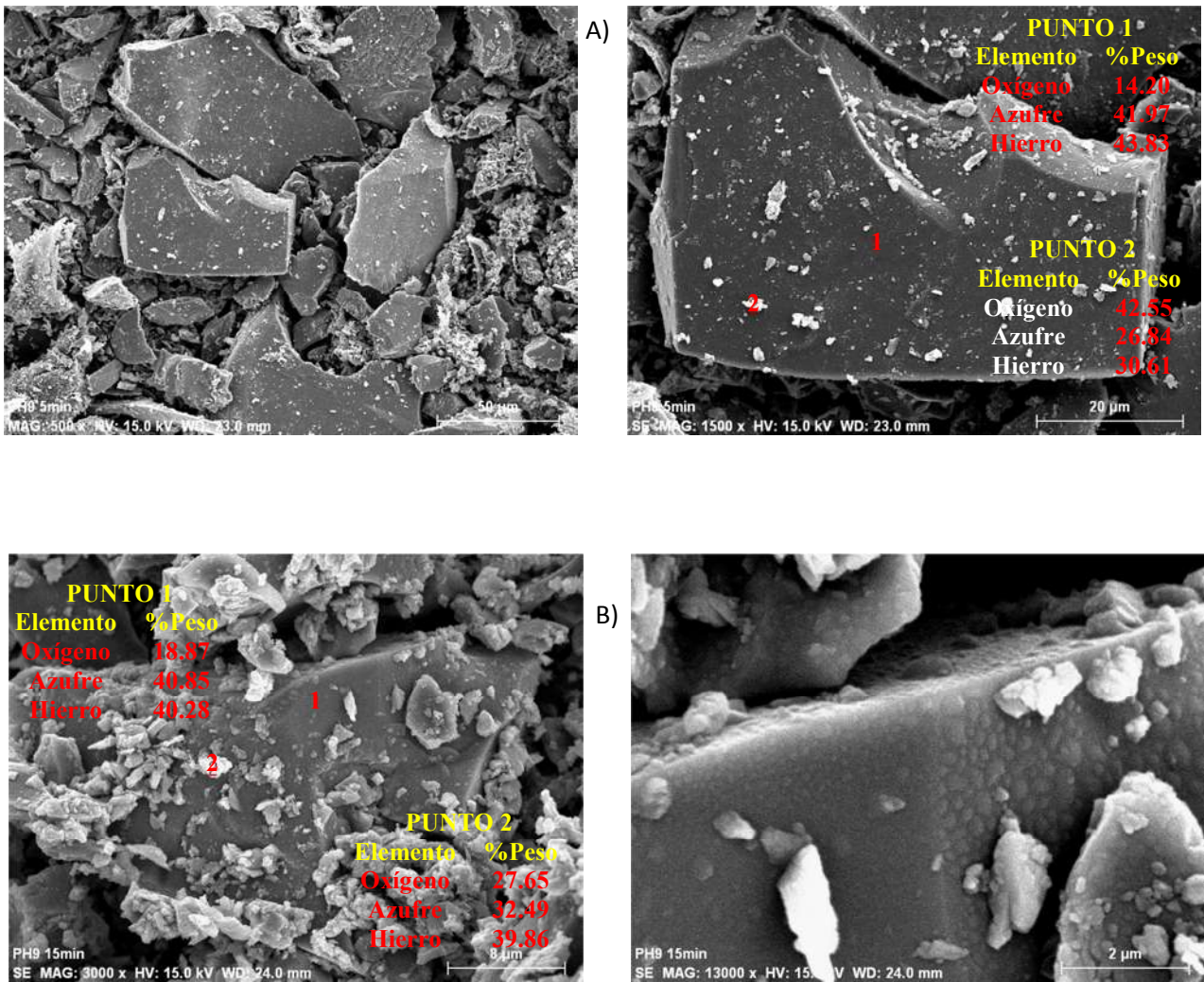


Figura 4.94 Partículas de pirita obtenidas de la molienda autógena en molino inerte a pH inicial 9, 5 y 15 minutos A) y B), respectivamente.

Por otro lado, el análisis por EDS de la superficie matriz de pirita (punto 1), libre de productos oxidados de hierro, mostró que se encuentra formada por oxígeno, azufre y hierro, no obstante la menor concentración de azufre respecto a la del precipitado de hierro, fig 4.94 A), la superficie del mineral de pirita quimi absorbe oxígeno molecular, formando una finísima capa de oxígeno, lo cual puede conducir a la protección en cierto grado de la superficie del mineral pasivando la superficie

De los análisis por microscopía electrónica de barrido en conjunto con microanálisis por dispersión de energías (EDS), no fue posible la detección de los oxi hidróxidos de hierro, es decir, compuestos sin la incorporación de azufre en su estructura.

Las micrografías de las partículas de pirita a pH inicial 9 y 15 minutos de molienda, fig 4.94 B), muestran no sólo el incremento de la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro, sino además la alteración superficial de la pirita por efecto de la oxidación (liberación de hierro y azufre a solución), micrografía de la derecha, confirmado de los análisis por EDS para el punto 1 se observa la disminución de la concentración hierro y azufre de la superficie de la pirita a 15 minutos de molienda, fig 4.94 B), respecto de la superficie de pirita obtenida a 5 minutos de molienda, fig 4.94 A).

El cambio en el estado superficial de las partículas de pirita obtenidas de la molienda autógena en molino inerte a pH inicial 9 y 15 minutos de molienda, repercute directamente en la inversión del valor y la magnitud del potencial zeta de las partículas de pirita, tal como lo muestra la fig 4.95, la cual presenta el comportamiento del ζ en función del pH a diversos tiempos de molienda autógena en molino inerte.

De la fig 4.95 se observa que generalmente las partículas de pirita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte tienen un ζ positivo, excepto a pH inicial 5, donde para todos los tiempos de molienda él ζ es negativo. Las partículas de pirita a pH inicial 13 y 30 minutos de molienda presentan un comportamiento similar al obtenido a pH 9.0 y 15 minutos de molienda, tiempo y pH en el cual se da la inversión del valor y del signo del ζ .

Además, de la fig 4.95 se tiene que los valores de ζ cambian continuamente con el tiempo de molienda, esto es claramente debido a la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro y a la adsorción o desorción de fases secundarias específicas, formadas sobre las partículas de mineral de pirita durante la molienda autógena, esto confirmado mediante los análisis llevados a cabo por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.

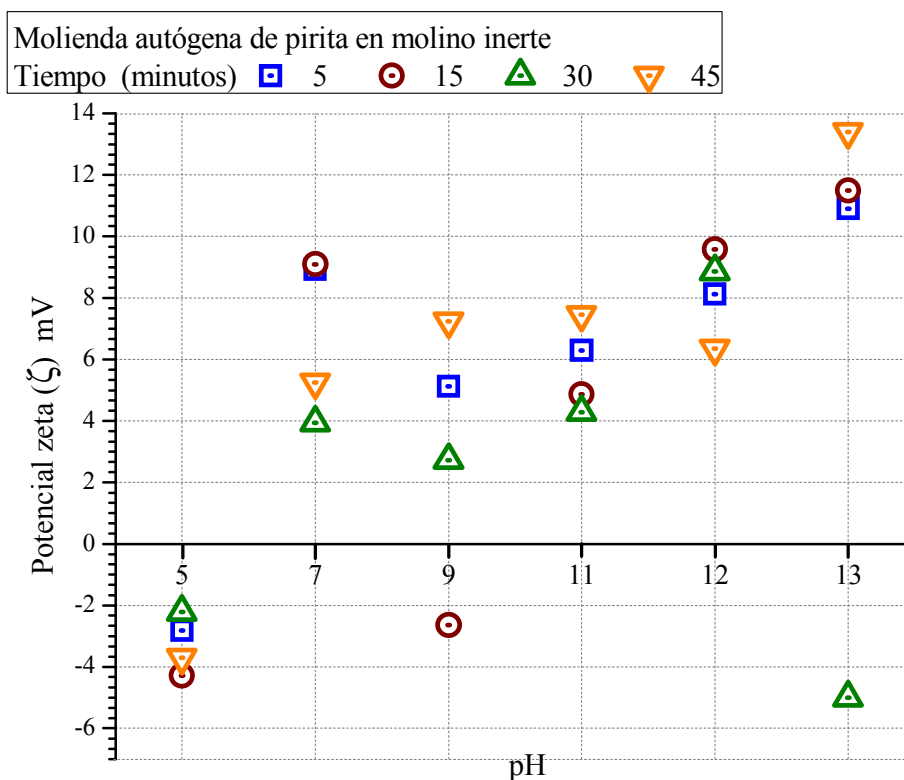


Figura 4.95 Potencial zeta ζ en función del pH inicial de molienda autógena de pirita en molino inerte.

La fig 4.96, muestra los espectros de infrarrojo de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda a pH inicial 5.0 y a tiempos de reacción de 5, 15, 30 y 45 minutos, se observa que la superficie de las partículas de pirita está constituida por una amplia variedad de fases secundarias; cabe mencionar que a este valor de pH las partículas de pirita tienen un valor de ζ negativo, estos valores están relacionados con la naturaleza química superficial de la pirita.

De los espectros de IR de la fig 4.95, resalta la zona espectral correspondiente a los sulfatos de 1000 a 1200 cm^{-1} , generalmente se observa la presencia de múltiples bandas de absorción en 1028 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} , 1171 cm^{-1} y 1236 cm^{-1} , las cuales corresponden a la división asimétrica del modo de vibración de estiramiento del enlace S – O, el número de escisiones (cuatro bandas de absorción) indica que el ion sulfato se encuentra principalmente bidentado en su coordinación con Fe^{3+} .

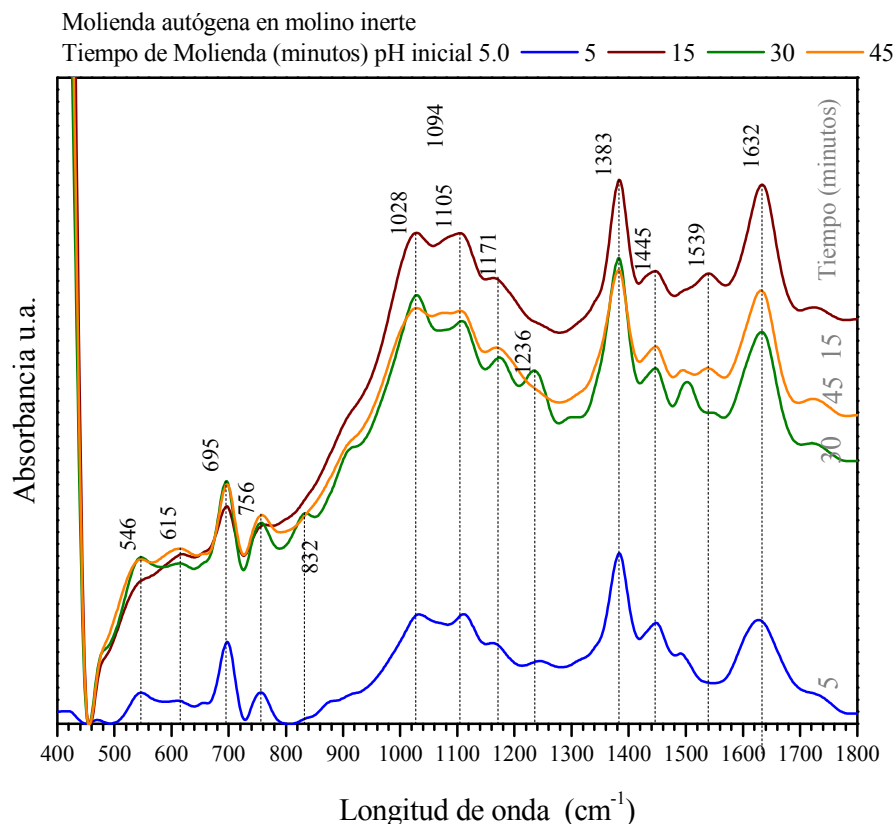


Figura 4.96 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita obtenida durante la molienda autógena en molino inerte a pH 5.0 con tiempos de reacción de 5,15, 30 y 45 minutos.

El modo de vibración de estiramiento de estos grupos funcionales, le provee a la partícula de pirita un potencial zeta negativo. Por otro lado, la región espectral debajo de 1000 cm^{-1} corresponde a los oxi hidróxidos de hierro. La débil banda de absorción en alrededor de 477 cm^{-1} se asigna al enlace Fe – O de la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$. Las amplias bandas de enlace centradas en alrededor de 545 cm^{-1} y 615 cm^{-1} se atribuyen al enlace Fe – O del oxi hidróxido de hierro, akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$.

La banda de absorción en 695 cm^{-1} , se atribuye al enlace Fe – O de un tipo de oxi hidroxí sulfato de hierro, además, esta banda de enlace se presenta en todos los espectros de IR de la pirita obtenida durante la molienda autógena en molino inerte; las condiciones químicas generadas en este proceso de molienda propician la reacción del CO_2 atmosférico con la

superficie de pirita, formando grupos de enlace $\text{Fe} - \text{CO}_3^{2-}$ presentes en especies como la siderita FeCO_3 , identificados con una banda de absorción en 756 cm^{-1} .

Además, los espectros de IR de la fig 4.96 de las partículas de pirita obtenidas durante molienda autógena realizada a pH 5, muestran la presencia de bandas de absorción en la región espectral correspondiente a los carbonatos, en 1445 cm^{-1} y en alrededor de $1505\text{--}1539 \text{ cm}^{-1}$, estas bandas asignadas a los modos de vibración de estiramiento simétrico C – O y asimétrico C – O son similares a las del ion bicarbonato HCO_3^- o al ion carboxilato, pero diferentes de la típica molécula de carbonato con una sola banda de absorción en 1430 cm^{-1} .

La división de la banda principal del ion carbonato, caracteriza un complejo bidentado carboxilato sobre la superficie de las partículas de mineral de pirita ^[17, 86], este complejo involucra la coordinación del carbonato con el hierro en compuestos como la siderita o sobre los oxi hidróxidos de hierro débilmente cristalinos ^[17, 86].

Cabe mencionar la presencia de estas bandas de absorción de los grupos $\text{Fe} - \text{CO}_3^{2-}$, generalmente en todos los espectros de IR de las partículas de pirita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte a pH de 5 a 13 y para todos los tiempos de molienda. Similarmente, las bandas de absorción en alrededor de 1378 cm^{-1} y 1635 cm^{-1} se presentan en todos los espectros de IR, y se asignan al modo de vibración del grupo S = O, correspondiente a la quimi absorción del oxígeno molecular a la superficie matriz del mineral de pirita tal como se encontró en los análisis de microscopía electrónica de barrido, mientras la banda en 1635 cm^{-1} se asigna al modo de flexión del agua absorbida a la pirita representada con el grupo $\text{Fe} - \text{OH}$ ^[17, 86].

Por otro lado, la fig 4.97 muestra los espectros de IR de la pirita obtenida durante la molienda autógena en molino inerte a pH 9 y tiempos de molienda 5, 15, 30 y 45 minutos, mientras, tal como se presentó anteriormente en la fig 4.95, el ζ de la pirita a pH 9 y 15 minutos de reacción invierte su valor y magnitud, esto se debe a la oxidación y alteración superficial de las partículas de pirita, tal como se mostró en los análisis por microscopía

electrónica de barrido, un análisis más detallado de las fases secundarias presentes sobre la superficie de pirita se discute a continuación en función de la fig 4.97.

La inversión del potencial zeta de las partículas de pirita, está relacionado con la disminución de la absorción de las múltiples bandas de absorción del espectro de IR a 15 minutos de molienda encontradas en la sección espectral correspondiente a los sulfatos, en alrededor de 1030 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} , 1179 cm^{-1} y 1239 cm^{-1} , la presencia de cuatro bandas de absorción se caracteriza por un complejo sulfato bidentado, coordinado principalmente con el Fe^{3+} .

La fig 4.97 además, muestra que sobre la superficie de la pirita se encuentra una variedad de fases secundarias. El débil pico de absorción en 477 cm^{-1} se asigna al grupo Fe – O de la especie sólida lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ ^[12]. La fuerte y ancha banda de absorción en 546 cm^{-1} corresponde al grupo Fe – O, de la akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$, además en la fig 4.97 se observa un fuerte pico de absorción en 696 cm^{-1} del enlace Fe – O, presente en los oxihidroxi sulfatos de hierro ^[12].

Por otra parte, la reacción atmosférica del CO_2 con la solución de la pulpa permite la formación de ion bicarbonato HCO_3^- , el cual reacciona con la superficie de la pirita formando complejos tipo carbonato con bandas de absorción en 1447 cm^{-1} y $1492\text{--}1506\text{ cm}^{-1}$. La escisión de la banda de absorción principal de la típica molécula de ion carbonato se caracteriza por un complejo bidentado carboxilato sobre la superficie del mineral de pirita. La abundante presencia de especies carbonatas puede estar influenciada por las paredes del molino inerte fabricado de material polimérico, el cual puede actuar como precursor en la formación de carbonatos provenientes del CO_2 atmosférico.

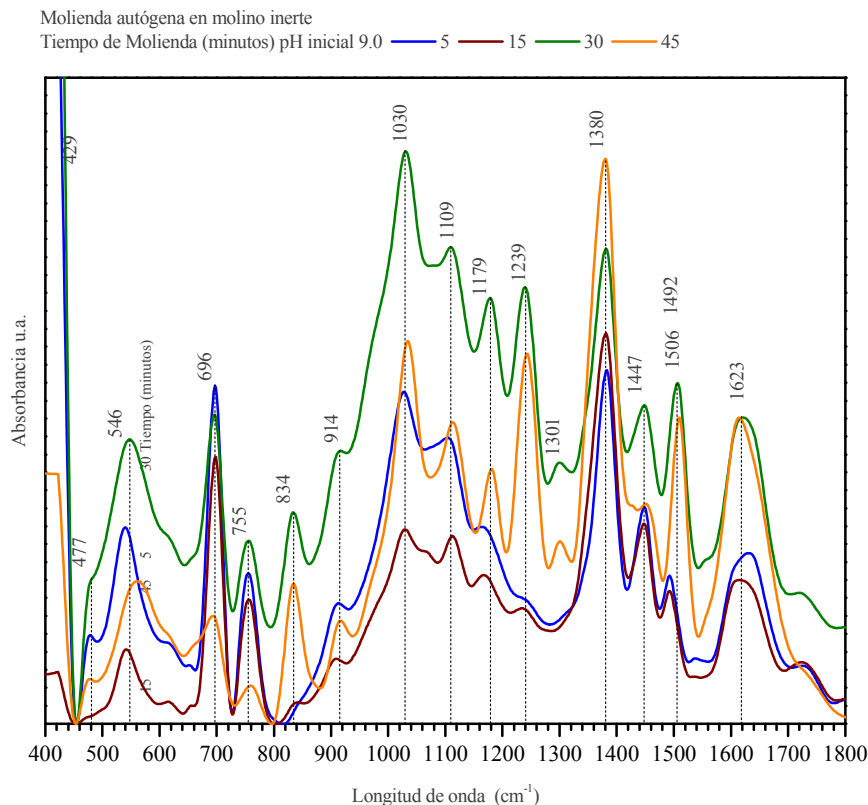


Figura 4.97 Espectros de infrarrojo (FTIR) de la pirita obtenida durante molienda autógena en molino inerte a pH inicial 9.0 con tiempos de 5,15, 30 y 45 minutos.

Este complejo implica la coordinación del carbonato con el hierro en compuestos como la siderita FeCO_3 , identificada con la banda de absorción en 755 cm^{-1} , asignada al modo de vibración del grupo $\text{Fe} - \text{CO}_3^{2-}$. Por otra parte, la banda de absorción en 834 cm^{-1} , presente sólo a 30 y 45 minutos de molienda, se atribuye al modo de vibración del grupo $\text{Fe} - \text{O}$ de la fase goetita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Inclusive los espectros de IR de la pirita obtenidos en la molienda autógena en molino inerte presentan la banda de absorción ν_1 en 914 cm^{-1} del sulfato anteriormente suprimida, indicando que la simetría del sulfato se ve reducida por su coordinación con cationes ^[17, 86].

Las bandas de absorción en 1380 cm^{-1} y 1623 cm^{-1} , muestran la quimisorción del oxígeno a la superficie de pirita $\text{S} = \text{O}$ y la presencia de moléculas de agua representadas por el grupo $\text{Fe} - \text{OH}$, respectivamente.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones.

Precipitación de hierro.

- La eliminación de hierro III de soluciones acuosas diluidas en un rango de concentración de 0.09 a 2.86 mM en presencia de sulfatos, con NaOH 1 m, genera un precipitado sólido coloidal formado de polimorfos de hierro, lepidocrocita γ -FeOOH, akaganeita β -FeOOH, así como un hidroxí sulfato de hierro Fe(OH)SO₄.
- Los precipitados formados a pH de 3 a 6 absorben iones sulfato, coordinados con el hierro III en forma bidentada con cuatro bandas de absorción, esta estructura junto con la nula incorporación de iones carbonato a la estructura del precipitado, le proveen a los precipitados de hierro una carga aparente superficial positiva determinada por mediciones de PTZ.
- El incremento del pH de precipitación disminuye la coordinación de los iones sulfato con el Fe³⁺ de una estructura bidentada a monodentada.
- El punto isoeléctrico PIE de los precipitados de hierro formados de diferentes concentraciones de hierro Fe³⁺, está en función de la dilución o desorción de los iones sulfatos de los precipitados de hierro, paralelamente con la incorporación de iones carbonato a la estructura del precipitado.
- El ion sulfato coordinado con el Fe³⁺ de manera bidentada con cuatro bandas de absorción o monodentada con tres bandas características de absorción, junto con el ion carbonato, son las especies que influyen significativamente en la carga superficial de los precipitados de hierro nucleados de soluciones conteniendo Fe³⁺.

- Las amplitudes espectrales de los espectros de IR de los precipitados sólidos coloidales de Fe^{3+} varían con la concentración de hierro y sulfato inicial y con el pH de precipitación.
- El punto isoeléctrico o punto de carga cero cambia con las concentraciones inicial de hierro Fe^{3+} , el hierro precipitado de soluciones conteniendo concentraciones de: 0.89, 1.79, 3.31, 7.52, 15.4 y 28.6 E-4 molal, tiene un punto isoeléctrico en los valores de pH: 7.0, 5.0, 5.2, 9.0, 7.8 y 3.0, respectivamente.

Oxidación de pirita en medios acuosos

- La reacción de oxidación de pirita contenida en diferentes ambientes acuosos a pH inicial entre 5 y 9, afecta en mayor proporción la fisicoquímica de la pulpa.
- El potencial zeta de las partículas de pirita es dependiente de la naturaleza química del medio acuoso conteniendo al mineral.
- Las partículas de pirita, son electrostáticamente repulsivas a los sólidos coloidales de hierro $3+$ precipitados de soluciones diluidas conteniendo $0.09 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ y $4.9 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de ion sulfato, procesos I y II.
- Las superficies de las partículas de pirita en la pulpa mineral conteniendo concentraciones de ion sulfato del orden de 4.9 mM , proceso IV, son electrostáticamente repulsivas a los sólidos coloidales de hierro precipitados de soluciones con 0.09 y 2.86 mM de Fe^{3+} .
- Las partículas de pirita en soluciones conteniendo concentraciones diluidas de ion sulfato, proceso III, son electrostáticamente atractivas a los sólidos de hierro precipitados de soluciones conteniendo 2.86 mM de Fe^{3+} , en un rango de pH de 5 a 9.

Molienda de pirita con medios de acero.

- La molienda de pirita con medios de acero, libera átomos de hierro y azufre a solución (oxidación) y es en mucha mayor proporción a valores de pH arriba de 11, el azufre se encontró en solución en mucha mayor proporción respecto al hierro.
- El inicio de la disolución de pirita durante la molienda consume iones OH^{-1} , efecto contrarrestado por la producción de OH^{-1} de la reacción catódica del oxígeno disuelto.
- La superficie de la pirita se modifica por efecto de la adsorción de los productos de oxidación de hierro derivados de los medios de molienda, magnetita, lo cual le provee susceptibilidad magnética a la pirita.
- El potencial zeta de la pirita ζ obtenida durante la molienda con medios de acero generalmente presenta valores positivos y llega a virar de positivo a negativo por efecto de la modificación de las especies químicas sobre la superficie de la pirita.
- El cambio del ζ de positivo a negativo a pH menor a 9.0 está relacionado junto con otros factores de la química de la solución, con la adsorción de especies oxidadas de hierro goetita y la formación de un compuesto de hierro coordinado con el ion sulfato, de manera bidentada con cuatro bandas de absorción especie identificada con los espectros de infrarrojo.
- La inversión del ζ de positivo a negativo en la zona de pH básica pH 11, se atribuye a la presencia de especies tipo carbonato de hierro, como la siderita FeCO_3 , con una banda de absorción centrada en 756 cm^{-1} y a los enlaces $\text{Fe} - \text{CO}_3^{2-}$ con bandas de absorción en 1448 cm^{-1} y 1493 cm^{-1} .

- Las propiedades fisicoquímicas de la pulpa son ampliamente dependientes del pH, por lo que es preciso el control del pH de la pulpa mineral durante la molienda, para evitar activación superficial de la pirita durante la molienda.

Molienda de pirita con medios inertes.

- Aunque se lleve a cabo la molienda de pirita, libre de superficies de hierro en la molienda con medios inertes, las partículas de pirita se contaminan superficialmente, principalmente por la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro en sitios activos u oxidados, donde se presenta la ruptura de los enlaces superficiales Fe – S y S –S propiciando el crecimiento de oxihidróxidos de hierro como la lepidocrocita γ – FeOOH, oxi hidroxí sulfatos de hierro Fe(OH)SO₄ y complejos de hierro coordinados con el sulfato en forma monodentada, especies identificadas mediante espectroscopía de infrarrojo.

Molienda autógena de pirita.

- La reacción oxidativa de la pirita durante la molienda autógena en molino de acero e inerte, altera tanto las propiedades fisicoquímicas de la pulpa mineral como la superficie del mineral, causando incluso la inversión del valor y magnitud del potencial zeta de la pirita.
- La oxidación, liberación de hierro y azufre de la superficie mineral a la solución de la pulpa, durante la molienda autógena en molino de acero y molino inerte, es significativamente menor a la encontrada durante la molienda con medios de acero.
- Aun cuando se evita el contacto galvánico durante la molienda, la superficie del mineral de pirita se modifica por efecto de la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro, provocando inclusive en algunos casos la inversión del valor y magnitud del potencial zeta.

5.2 Recomendaciones.

De los resultados obtenidos y de la experiencia adquirida durante los estudios de doctorado, se establece que, independientemente de las condiciones químicas del medio acuoso en reactor agitado y durante la molienda la pirita se oxida, liberando iones azufre y ferrosos a la solución afectando la naturaleza química de la pulpa, además la pirita se modifica y altera superficialmente cambiando las propiedades fisicoquímicas de la última capa atómica del mineral.

La pirita en un medio acuoso conteniendo concentraciones de azufre del orden de $2.8 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ como ion sulfato y en soluciones conteniendo sólidos de Fe^{3+} precipitados de concentraciones iniciales de $2.86 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ en condiciones ácidas o muy alcalinas, la pirita adquiere un potencial zeta positivo, superficie electrostáticamente atractiva a colectores aniónicos (xantatos) comúnmente empleados en el procesamiento de minerales, situación que promueve la recuperación y concentración de minerales de pirita aurífera.

Por otro lado, la eliminación de la pirita de los concentrados minerales de valor o bien la repulsión electrostática de los reactivos químicos orgánicos aniónicos se cataliza en medios químicos acuosos conteniendo de ion sulfato en concentración de $4.49 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$, así como precipitados de hierro férrico formados de concentraciones iniciales de Fe^{3+} de $0.09 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$.

En lo que respecta a la molienda en húmedo en molino y con medios de acero y en todo el rango de pH analizado, las partículas de pirita generalmente adquieren un potencial zeta positivo, lo cual les provee superficialmente la habilidad de ser atractivas a los colectores aniónicos. En procesos de flotación bulk esto resulta favorable sin embargo; en el caso donde la pirita es la especie indeseable los concentrados se contaminan con la pirita.

La oxidación de las partículas de pirita durante la molienda con medios de acero en un amplio rango de pH de 5 a 13, genera una pulpa con las siguientes condiciones químicas, valores de ORP $+0.450$ a -0.40 V concentraciones de azufre de $0.42 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ a 119

mM·L⁻¹, hierro ferroso en proporciones desde 0.31 mM·L⁻¹ hasta 5.9 mM·L⁻¹ y concentraciones de oxígeno disuelto prácticamente cero desde los primeros minutos de molienda.

Las partículas de pirita obtenidas durante la molienda en húmedo en molino y con medios de acero es posible separarlas o eliminarlas de los concentrados de minerales valiosos mediante una concentración magnética, ya que la pirita, debido a la absorción de los productos de precipitación de hierro como la magnetita Fe₃O₄ y por la oxidación y modificación superficial por efecto de la nucleación y crecimiento de fases secundarias tipo oxi hidróxido de hierro, oxihidróxido sulfato de hierro y complejos de sulfato coordinados con el hierro de manera mono o bidentada, adquieren susceptibilidad magnética, cumpliendo las características para ser separada magnéticamente.

No obstante la ausencia del contacto con superficies de acero del molino y de los medios de molienda en las pruebas de molienda en molino y con medios inertes la pirita muestra un comportamiento de oxidación similar pero a menor velocidad y grado de oxidación al obtenido en la molienda de pirita con medios de acero.

La desorción o disolución de las principales especies secundarias formadas sobre la pirita le provén propiedades superficiales electrostáticamente atractivas o repulsivas dependiendo del pH de molienda, así, a pH inicial ácido y neutro (5 y 7) la pirita presenta un potencial zeta positivo, mientras a pH 9, 11 y 12 la pirita tiene propiedades repulsivas a los colectores aniónicos usados en la flotación, estos cambios de polaridad son debidos a desorción o disolución de las principales especies presentes en la superficie de pirita. Con elevados valores de pH (13) es susceptible a la atracción con los xantatos.

Las partículas de pirita obtenidas en la molienda autógena en molino de acero presentan susceptibilidad magnética similarmente a la pirita molida con medios de acero. Se oxida modifica su superficie con el tiempo de molienda y generalmente presenta un potencial zeta positivo, es decir partículas de pirita susceptibles superficialmente a los colectores

aniónicos usados en la flotación de sulfuros minerales, solamente a pH inicial de molienda 5 y 7 la pirita presenta repulsión electrostática a los xantatos.

Similarmente las partículas de pirita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte presenten generalmente un potencial zeta positivo por efecto de la presencia de las fases de sulfato coordinado con el hierro de manera monodentada o bidentada así como sulfo óxidos.

Por lo que la eliminación de pirita de los concentrados de flotación es favorecida por la molienda con medios inertes en molino inerte y a pH de 9 11 y 12, ya que a estos valores de pH el potencial zeta de las partículas de pirita es positivo.

En resumen la presencia superficial de la molécula de ion sulfato libre sobre la partícula de pirita durante la molienda contribuye abundantemente en la repulsión electrostática hacia colectores aniónicos.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1. Jiang, C.L., et al., *The surface and solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. 136(1-2): p. 51-62.
2. Murphy, R. and D.R. Strongin, *Surface reactivity of pyrite and related sulfides*. Surface Science Reports, 2009. 64(1): p. 1-45.
3. Sasaki, K., *Effect of grinding on the rate of oxidation of pyrite by oxygen in acid solutions*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. 58(21): p. 4649-4655.
4. Schaufuß, A.G., et al., *Reactivity of surface chemical states on fractured pyrite*. Surface Science, 1998. 411(3): p. 321-328.
5. Wei, D. and K. Osseo-Asare, *Formation of Iron Monosulfide: A Spectrophotometric Study of the Reaction between Ferrous and Sulfide Ions in Aqueous Solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1995. 174(2): p. 273-282.
6. Ralston, J., *Eh and its consequences in sulphide mineral flotation*. Minerals Engineering, 1991. 4(7-11): p. 859-878.
7. Hu, G., et al., *Decomposition and oxidation of pyrite*. Progress in Energy and Combustion Science, 2006. 32(3): p. 295-314.
8. Adam, K., K.A. Natarajan, and I. Iwasaki, *Grinding media wear and its effect on the flotation of sulfide minerals*. International Journal of Mineral Processing, 1984. 12(1-3): p. 39-54.
9. Woods, Y.R.D.F.K.a.R., *The interaction of iron species with pyrite surfaces*. Journal of Applied electrochemistry, 1991. 21: p. 531 - 536.
10. Huang, G. and S. Grano, *Galvanic interaction of grinding media with pyrite and its effect on floatation*. Minerals Engineering, 2005. 18(12): p. 1152-1163.
11. Peng, Y. and S. Grano, *Inferring the distribution of iron oxidation species on mineral surfaces during grinding of base metal sulphides*. Electrochimica Acta, 2010. 55(19): p. 5470-5477.
12. Michael Descostes, C., Beaucaire, Florence Mercie, Sebastien Savaoy, Joachim Sow and Pierpaolo Zuddas, *Effect of carbonate ions on pyrite (FeS₂) dissolution*. Bull. Soc. géol. France, 2002. 173(3): p. 265 - 270.
13. Peng, Y. and S. Grano, *Effect of grinding media on the activation of pyrite flotation*. Minerals Engineering, 2010. 23(8): p. 600-605.
14. Peng, Y.G., Stephen, *Effect of iron contamination from grinding media on the flotation of sulphide minerals of different particle size*. International Journal of Mineral Processing, 2010. 97(1-4): p. 1-6.
15. Schaufuß, A.G., et al., *Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998. 96(1-3): p. 69-82.
16. Forssberg, E., S. Sundberg, and Z. Hongxin, *Influence of different grinding methods on floatability*. International Journal of Mineral Processing, 1988. 22(1-4): p. 183-192.
17. Caldeira, C.L., et al., *Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer*. International Journal of Mineral Processing, 2003. 72(1-4): p. 373-386.
18. Urrutia, M.G., J.; Garcia,-Rodeja, R.; Macias, F., *Pyrite oxidation processes in surface systems: acidifying potential and its interest in minesoils reclamation*. Cuaderno do Laboratorio Xeolóxico de Laxe, 1987. 11: p. 131 -145.

19. Rimstidt, J.D. and D.J. Vaughan, *Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003. 67(5): p. 873-880.
20. Bruckard, W.J., G.J. Sparrow, and J.T. Woodcock, *A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides*. *International Journal of Mineral Processing*, 2011. 100(1-2): p. 1-13.
21. Caldeira, C.L., V.S.T. Ciminelli, and K. Osseo-Asare, *The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010. 74(6): p. 1777-1789.
22. E. Ahlberg, K.S.E.F., X. Wang, *The surface oxidation of pyrite in alkaline solution*. *Journal of Applied electrochemistry*, 1990. 20: p. 1033 -1039.
23. Huang, G., S. Grano, and W. Skinner, *Galvanic interaction between grinding media and arsenopyrite and its effect on flotation: Part II. Effect of grinding on flotation*. *International Journal of Mineral Processing*, 2006. 78(3): p. 198-213.
24. Fornasiero, D. and J. Ralston, *Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper-activated sphalerite*. *International Journal of Mineral Processing*, 2006. 78(4): p. 231-237.
25. Huang, G. and S. Grano, *Galvanic interaction between grinding media and arsenopyrite and its effect on flotation: Part I. Quantifying galvanic interaction during grinding*. *International Journal of Mineral Processing*, 2006. 78(3): p. 182-197.
26. Martin, C.J., et al., *Review of the effect of grinding media on flotation of sulphide minerals*. *Minerals Engineering*, 1991. 4(2): p. 121-132.
27. Posey-Dowty, J., et al., *Iron oxide and hydroxide precipitation from ferrous solutions and its relevance to Martian surface mineralogy*. *Icarus*, 1986. 66(1): p. 105-116.
28. R. M. Cornell, U.S., *The iron oxides*. Vol. 1. 2003: WILEY - VCH.
29. J. M. Bigham, L.C., E. Murad, *Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy sulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities*. *Mineralogical Magazine*, 1994. 58: p. 641 - 648.
30. Jolivet, J.-P., E. Tronc, and C. Chanéac, *Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility*. *Comptes Rendus Geoscience*, 2006. 338(6-7): p. 488-497.
31. Peacock, C.L. and D.M. Sherman, *Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004. 68(12): p. 2623-2637.
32. Liu, H., et al., *Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007. 180(7): p. 2121-2128.
33. Taylor, U.S.a.R.M., *The transformation of lepidocrocite to goethite*. *Clays and Clay Minerals*, 1972. 20: p. 151 -158.
34. F. Burriel Marti, F.L.c., S. Arribas Jimeno y J. Hernández Méndez, *Química analítica cualitativa*. 2006: Thomson.
35. D.J. Vaughan, J.R.C., *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*. 1978: Cambridge University Press.

36. Peng, Y., et al., *Control of grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite*. International Journal of Mineral Processing, 2003. 70(1–4): p. 67-82.
37. Natarajan, K.A., S.C. Riemer, and I. Iwasaki, *Influence of pyrrhotite on the corrosive wear of grinding balls in magnetite ore grinding*. International Journal of Mineral Processing, 1984. 13(1): p. 73-81.
38. Bayliss, P., *Crystal chemistry and crystallography of some minerals within the pyrite group*. American Mineralogist, 1989. 74: p. 1168 -1176.
39. Senior, G.D. and W.J. Trahar, *The influence of metal hydroxides and collector on the flotation of chalcopyrite*. International Journal of Mineral Processing, 1991. 33(1–4): p. 321-341.
40. Trahar, W.J., G.D. Senior, and L.K. Shannon, *Interactions between sulphide minerals — the collectorless flotation of pyrite*. International Journal of Mineral Processing, 1994. 40(3–4): p. 287-321.
41. Sui, C.C., et al., *Metal ion production and transfer between sulphide minerals*. Minerals Engineering, 1995. 8(12): p. 1523-1539.
42. Perales Perez, O. and Y. Umetsu, *ORP-monitored magnetite formation from aqueous solutions at low temperatures*. Hydrometallurgy, 2000. 55(1): p. 35-56.
43. Ye, X., et al., *Regrinding sulphide minerals — Breakage mechanisms in milling and their influence on surface properties and flotation behaviour*. Powder Technology, 2010. 203(2): p. 133-147.
44. Forssberg, K.S.E.a.H., Z., *Shape and surface properties of particles liberated by autogenous grinding*. Scand. J. MetaU, 1985. 14(1): p. 25 -32
45. Carlson, J.J. and S.K. Kawatra, *Effects of CO₂ on the zeta potential of hematite*. International Journal of Mineral Processing, 2011. 98(1–2): p. 8-14.
46. Fornasiero, D., V. Eijt, and J. Ralston, *An electrokinetic study of pyrite oxidation*. Colloids and Surfaces, 1992. 62(1–2): p. 63-73.
47. Fullston, D., D. Fornasiero, and J. Ralston, *Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. 146(1–3): p. 113-121.
48. Shen, W.Z., D. Fornasiero, and J. Ralston, *Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite*. Minerals Engineering, 1998. 11(2): p. 145-158.
49. Weerasooriya, R. and H.J. Tobschall, *Pyrite–water interactions: Effects of pH and pFe on surface charge*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. 264(1–3): p. 68-74.
50. Clarke, P., et al., *A study of the removal of oxidation products from sulfide mineral surfaces*. Minerals Engineering, 1995. 8(11): p. 1347-1357.
51. D. Fornasiero., V.E., and J. Ralston, *An electrokinetic study of pyrite oxidation*. Colloids Surfaces, 1992. 62(63 - 73).
52. Brion, D., *Etude par spectroscopie de Photoelectrons de la d-gradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS Fair et dans l'eau*. Appl Surface Sci., 1980. 5: p. 133 - 152.
53. Hug, S.J., *In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. 188(2): p. 415-422.

54. Music, S., Gotic, M., Popovic, S., *X-ray diffraction and Fourier transform-infrared analysis of the rust formed by corrosion of steel in aqueous solutions*. Journal of Materials Science, 1993. 28: p. 5744 - 5752.
55. Evangelou, V.B.P., *Pyrite oxidation and its control*. 1995: CRC press.
56. de Donato, P., et al., *Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite*. Applied Surface Science, 1993. 68(1): p. 81-93.
57. Nauer G., S.P., Brinda, Konopik N. & Liptay G., *Spectroscopic and thermoanalytical characterization of standard substances for the identification of reaction products on iron electrodes*. J. Thermal Analysis, 1985. 30: p. 813 - 830.
58. L. Simon, P.R.a.J.M.G., *Transformation of Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphite into hydroxysulphate green rusts*. Hyperfine Interactions, 1998. 112: p. 217 - 220.
59. Cruz, R., et al., *An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates*. Hydrometallurgy, 2005. 78(3-4): p. 198-208.
60. Peng, Y., et al., *Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite*. International Journal of Mineral Processing, 2003. 69(1-4): p. 87-100.
61. R. L. Pozzo, A.S.M., I. Iwasaki., *Pyrite-pyrrhotite-grinding media contact and its effect on flotation*. Minerals and Metallurgical Processing, 1990. 2: p. 16 -21.
62. Ahn, J.H. and J.E. Gebhardt, *Effect of grinding media-chalcopyrite interaction on the self-induced flotation of chalcopyrite*. International Journal of Mineral Processing, 1991. 33(1-4): p. 243-262.
63. Peters, L.K.B.a.E., *Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for electrochemical mechanism*. Can. Metall. Q. , 1976. 15: p. 333 - 344.
64. Williamson, M.A. and J.D. Rimstidt, *The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. 58(24): p. 5443-5454.
65. K., W.D.a.O.-A., *Semiconductor electrochemistry of particulate pyrite: mechanisms and products of dissolution*. J. Electrochem. Soc., 1997. 144: p. 546 - 553.
66. C.O. Moses, D.K.N., J.S. Herman, A.L. Mills, *Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron*. Geochim. Cosmochim. Acta, 1987. 51: p. 1561.
67. Usher C. R., C., Jr., C. A., Strongin D. R. and Schoonen M. A. , *Origin of oxygen in sulfate during pyrite oxidation with water and dissolved oxygen: an in situ total reflectance infrared-spectroscopy isotope study*. Environ. Sci. Technol., 2004. 38: p. 5604-5606.
68. Taylor B. E., W.M.C.a.N.D.K., *Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite*. Geochim. Cosmochim. Acta 1984. 48: p. 2669 - 2678.
69. Reedy B. J., B.J.K.a.L.R.T., *A vibrational spectroscopic ¹⁸O tracer study of pyrite oxidation*. Geochim. Cosmochim. Acta 1991. 55: p. 1609 - 1614.
70. K., M.K.K.a.O.-A., *Aspects of the interfacial electrochemistry of semiconductor pyrite (FeS₂)*. J. Electrochem. Soc., 1988. 135: p. 2502 - 2509.
71. G. W., L., *Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations*. Geochim. Cosmochim. Acta. Geochim. Cosmochim. Acta 1987. 51: p. 3193 - 3199.

72. Crundwell, F.K., *The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals*. Hydrometallurgy, 1988. 21(2): p. 155-190.
73. Wells, A.F., *Structural Inorganic Chemistry*. Vol. fourth ed. 1975: Oxford University Press.
74. Borda M. J., E.A.R., Strongin D. R. and Schoonen M. A., *A mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite*. Geochim. Cosmochim. Acta, 2003. 67: p. 935 - 939.
75. W., S.P.C.a.S., *Acidic mine drainage: the rate determining step*. Science 1970. 167: p. 1121 - 1123.
76. C.M. Eggleston, J.J.E., and W. Stumm., *Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study*. Am. Mineral., 1996. 81: p. 1036 - 1056.
77. Israel, V.A., *Quantitative Chemical Analysis*. 1989: Longman Scientific and technical.
78. Bale C, C.P., Degterov S, Eriksson G, Hack K, Ben Mahfoud R, et al., *FactSage thermochemical software and databases*. Calphad. Vol. 26. 2002.
79. Ali, M.A., and Dzombak, D. A., , *Competitive Sorption of Simple Organic Acids and Sulfate on Goethite*. Environ. Sci. Technol. , 1996. 30: p. 1061 -1071.
80. Francisco Patiño, I.A.R., Mizraim U. Flores, Thangarasu Pandiyan, Antonio Roca, Martín Reyes, Juan Hernández., *Kinetic modeling and experimental design of the sodium arsenojarsite decomposition in alkaline media: Implications*. Hydrometallurgy, 2013. 137: p. 115-125.
81. Barnes, A., et al., *Heterogeneous Fe(II) oxidation and zeta potential*. Journal of Geochemical Exploration, 2009. 100(2–3): p. 192-198.
82. O. Benali, M.A., P. Refait, J. M.R. Genin., *Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)– Fe(III) hydroxycarbonate: the transformation of green rust to ferrihydrite*. . Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001. 65(11): p. 1715 . 1726.
83. Alexandra Navrotsky, L.M., Juraj Majzlan, *Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides*. Science 2008. 319: p. 1635 -1638.
84. Vaughan, D.J., U. Becker, and K. Wright, *Sulphide mineral surfaces: theory and experiment*. International Journal of Mineral Processing, 1997. 51(1–4): p. 1-14.
85. Nicholson, R.V., R.W. Gillham, and E.J. Reardon, *Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988. 52(5): p. 1077-1085.
86. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, . Vol. 3rd ed. . 1978: Wiley, New York.
87. Bargar, J.R., et al., *ATR-FTIR spectroscopic characterization of coexisting carbonate surface complexes on hematite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005. 69(6): p. 1527-1542.
88. W. Stumm, J.J.M., *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Systems*. Vol. Third edition. 1996: John Willey and Sons, Chichester.
89. Hiemenz, P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. . 1986: Marcel and Decker, New York.
90. Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., *Surface Complexation Modelling — Hydrous Ferric Oxide*. . 1990: John Wiley and Sons, London.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

91. Erdemoğlu, M. and M. Sarıkaya, *Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. 300(2): p. 795-804.
92. V, S., T. Ciminelli, K. Osseo-Asare., *Kinetics of pyrite oxidation in sodium carbonate solutions*. 26, 209–218. Metallurgical and Materials Transactions. B, 1995. 26: p. 209 - 218.
93. Brown, A.B., Jurinak, J.J., *Mechanism of pyrite oxidation in aqueous mixtures*. Journal of Environmental Quality 1989. 18: p. 545 - 550.
94. Evangelou, V.P., Seta, A.K., Holt, A.,, *Potential role of bicarbonate during pyrite oxidation*. . Environmental Science and Technology, 1998. 32(14): p. 2084 - 2091.
95. K., H.P.R.a.C.F., *The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study*. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000. 64: p. 263 - 274.
96. Ciminelli., V.S.T., *Oxidation of pyrite in alkaline solutions and heterogeneous equilibria of sulfur- and arsenic-containing minerals in cyanide solutions*. 1987, The Pennsylvania State University.: Pennsylvania USA.
97. Moore, J.J., *Chemical Metallurgy*. 1990, Great Britian: Butter Worth - Heine mann.
98. Burgardt, P. and M.S. Seehra, *Magnetic susceptibility of iron pyrite (FeS₂) between 4.2 and 620 K*. Solid State Communications, 1977. 22(2): p. 153-156.

APENDICE 1

Tabla A.1 Reacciones químicas experimentales propuestas.

ΔG (Kcal)	K	Log K	pH	E°	e^-	Eh (V)	
Líneas verticales							
-7.51	32666.20	5.508	2.75				
$8\gamma\text{-FeOOH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$							(4.1)
-0.844	4.1612	0.619	1.2				
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+$							(4.2)
17.101	2.90 E-13	-12.53	4.18				
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \rightarrow \beta\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+$							(4.3)
9.782	6.745E-8	-7.170	3.59				
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$							(4.4)
9.277	15.8 E-8	-6.8	6.8				
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$							(4.5)
41.931	1.824 E-31	-30.73	10.2				
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HFeO}_2^- + 3\text{H}^+$							(4.6)
32.264	2.227 E-24	-23.65	11.8				
$\text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HFeO}_2^- + 2\text{H}^+$							(4.7)
Líneas Diagonales							
ΔG (Kcal)	K	Log K	pH	E°	e^-	Eh (V)	
-23.08				0.500	2	0.500	Para pH cero
						-0.119	Para pH 7.0
						-0.738	Para pH 14.0
$\text{HFeO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^\circ + 2\text{H}_2\text{O}$							(4.8)
9.574				0.207	2	0.207	Para pH cero
						0.006	Para pH 7.0
						-0.205	Para pH 14.0
$\text{FeOH}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^\circ + \text{H}_2\text{O}$							(4.9)

Líneas Horizontales							
ΔG (Kcal)	K	Log K	pH	E°	e^-	Eh (V)	
17.749				0.769	1	0.769	
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$							(4.10)
-18.851				-0.408	2	-0.498	
$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$							(4.11)
Líneas Verticales							
ΔG (Kcal)	K	Log K	pH	E°	e^-	Eh (V)	
9.474	1.134 E-7	-6.94	6.94				
$H_2S \rightarrow HS^- + H^+$							(4.12)
17.716	1.029 E-13	-12.98	12.9				
$HS^- \rightarrow S^{2-} + H^+$							(4.13)
2.813	0.008	-2.06	2.06				
$(HSO_4)^- \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$							(4.14)
Líneas diagonales							
ΔG (Kcal)	K	Log K	pH	E°	e^-	Eh (V)	
45.538				0.329	6	0.329	Para pH cero
						0.187	Para pH 2.06
$S^0 + 4H_2O \rightarrow (HSO_4)^- + 7H^+ + 6e^-$							(4.15)
48.35				0.349	6	0.187	Para pH 2.06
						-0.202	Para pH 6.94
$S^0 + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^-$							(4.16)
54.908				0.297	8	-0.214	Para pH 6.94
						-0.659	Para pH 12.98
$H_2S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$							(4.17)
ΔG (Kcal)	K	Log K	pH	E°	e^-	Eh (V)	
45.534				0.246	8	-0.214	Para pH 6.94
						-0.649	Para pH 13.5
						0.246	Para pH cero
$HS^- + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^-$							(4.18)

Tabla A.2 Selección de energías libres de formación ΔG° a 25 °C para las especies hierro, azufre FactStage versión. 8.0 [78].

Especies	ΔG° (Kcal)
S^{2-}	20.632
HS^-	2.916
$H_2S(aq)$	-6.558
SO_4^{2-}	-177.842
HSO_4^-	-180.655
Fe^{2+}	-18.851
Fe^{3+}	-1.102
FeO_2^{2-}	-70.578
$FeOH^+$	-66.264
$FeOH^{2+}$	-54.866
$HFeO_2^-$	-90.3
$Fe(OH)_2^+$	-104.7
$Fe(OH)_3$	-157.6
$Fe_2(OH)_2^{4+}$	-111.663
$FeSO_4^+$	-184.66
$Fe(SO_4)_2^-$	-364.4
sólidos Fe, S	
$S_{(s)}$	-0.001
$Fe_{(s)}$	0
$Fe_2O_{3(s)}$	-177.815
$Fe_3O_{4(s)}$	-242.424
$Fe(OH)_{2(s)}$	-117.602
$Fe(OH)_{3(s)}$	-168.637
$Fe_2O_3(H_2O)_{(s)}$	-233.253
$FeS_{(s)}$	-23.839
$FeS_{2(s)}$	-38.258
$FeSO_{4(s)}$	-197.169
$Fe_2(SO_4)_{3(s)}$	-540.858
$FeSO_4(H_2O)_{7(s)}$	-599.94
$\gamma\text{-FeOOH}^b$	-115.33
$\beta\text{-FeOOH}^b$	-115.13
$Fe_8O_8(OH)_6SO_4^b$	-994.59

Otras especies Acuosas

	ΔG° (Kcal)
H^+	0
$H_{2(aq)}$	4.19
$O_{2(aq)}$	3.91
OH^-	-37.583
HO_2^-	-16.084
$HOOH_{(aq)}$	-32.041
$e^-_{(aq)}$	0

^a Energía libre estándar de formación tomadas de la base datos de FactStage V. 8.0 ^[78].

^b ΔG° Tomados de la literatura ^[83].