

Cinética de oxidación de la pirita, subproducto ácido del drenaje de la mina *La Guitarra*

Miguel Ángel Espinosa Rodríguez^A, Edgar A. Arteaga Balderas^B, Rosa María Zambrano Cárdenas^A, Liborio González Torres^A

^AÁrea de Ciencias Básicas e Ingenierías. Programa Académico de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Nayarit, (UAN).

emiguel@nayar.uan.mx

^BFacultad de Ingeniería Civil, Instituto de Ingeniería Civil, UANL

edgar.arteagabl@uanl.edu.mx



RESUMEN

El drenaje ácido de mina (AMD), es el proceso mediante el cual, algunos minerales sulfurados se oxidan formando ácido sulfúrico (la pirita es el mineral que comúnmente genera este ácido, H_2SO_4). Este estudio, está enfocado a la determinación de la constante de velocidad de oxidación (k), parámetro importante en el diseño de sistemas de tratamiento de drenaje ácido, tal como el de la mina “La Guitarra” ubicada al suroeste del Estado de México. Los resultados obtenidos en las pruebas de velocidad de oxidación, indican que el ion ferroso es oxidado en un tiempo mínimo de 4 minutos. Durante esta reacción de oxidación e hidrólisis, 1 mol de acidez (como H_2SO_4) es formado por cada mol de ion ferroso oxidado.

PALABRAS CLAVE

Drenaje ácido de mina, ácido sulfúrico, pirita, velocidad de oxidación, ion ferroso.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is the process in which some sulfide minerals oxidize forming sulfuric acid (pyrite is the mineral used commonly generates this acid, H_2SO_4). This study is focused in acid drainage occurrence in the mine “La Guitarra” located southeast in Mexico state. The obtained results in the oxidation rate test, indicate that ferrous iron is oxidized in minimum time of 4 minutes. During this oxidation and hydrolysis reaction, 1 mol of acidity (as H_2SO_4) is formed for each mole of ferrous iron that is oxidized.

KEYWORD

Acid mine drainage, sulfuric acid, pyrite, oxidation rate, ferrous ion.

INTRODUCCIÓN

La unidad minera “La Guitarra” se localiza en la porción suroeste del Estado de México, a 6 km de la población de Temascaltepec. Las coordenadas geográficas donde se ubica son: 19° 02’ 14” de latitud norte y 100° 02’ 47” longitud oeste; y se halla a 2200 metros sobre el nivel del mar. Limita al norte con Valle de

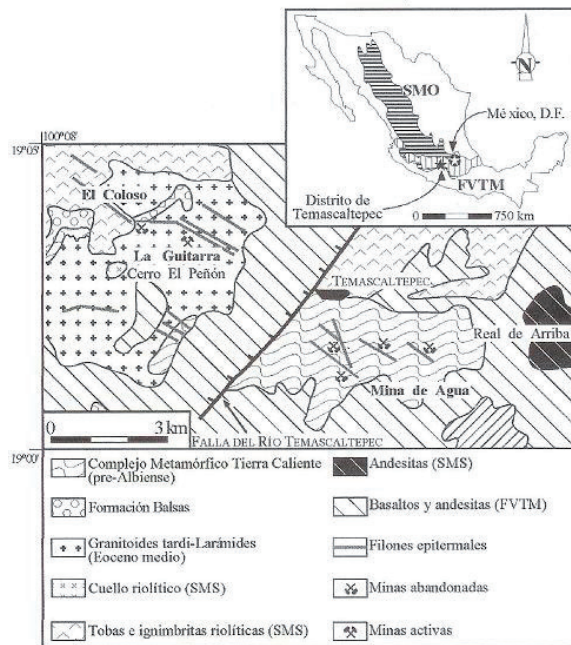


Fig. 1. Mapa geológico del distrito de Temascaltepec:^{2,3} SMO = Sierra Madre Occidental, SMS= Sierra Madre del Sur, FVTM = Faja Volcánica Trans-Mexicana.

Bravo, Amanalco de Becerra y Zacazonapan; al sur con San Simón de Guerrero, Tejupilco y Texcaltitlán; al oriente con Zacazonapan y Coatepec Harinas y al poniente con Zacazonapan.¹

El distrito minero de Temascaltepec^{2,3} (figura 1), contiene numerosas vetas de Ag-Au del tipo epitermal de baja sulfuración. Estos depósitos epitermales están relacionados con la actividad hidrotermal asociada a manifestaciones volcánicas y subvolcánicas. En esta zona, las rocas volcánicas ácidas, se encuentran parcialmente cubiertas por las rocas de la Faja Volcánica Trans-Mexicana (FVTM).³

Las estructuras existentes en la mina “La Guitarra” son de forma tabular (vetas) con rumbo NW y echado hacia el SW y NW. Existen otros afloramientos de importancia pero es “La Guitarra” la veta principal, la cual aflora a lo largo de 5 km y sus espesores varían de 2 a 15 m. Este yacimiento está constituido por minerales de oro, plata, plomo, fierro, zinc y cobre. En esta zona, en la actualidad se presenta una intensa actividad minera en cuatro niveles (San Rafael, Amelia, San Francisco y la Cruz), por lo cual podría originar una situación crítica respecto a la generación descontrolada e

inevitable de drenaje ácido producido principalmente y de manera natural por el fierro en forma de pirita (FeS_2). El drenaje ácido de mina (AMD) es uno de los más serios y costosos problemas ambientales de la industria minera en el presente.¹

Drenaje ácido de mina

El proceso ARD ocurre en forma natural, el cual es conocido por geólogos desde hace tiempo como un proceso supergénico formado por aguas descendentes o por enriquecimiento descendente como se muestra en la figura 2. En la superficie, trazas de ARD pueden ser percibidas por las manchas rojas de óxido férrico / hidróxido o de ocre (mezcla de arcilla con óxido férrico hidratado) a bajos valores de pH.⁴

Como se indica en la figura 2, el enriquecimiento supergénico se da cuando el hierro es liberado de los sulfuros previamente ocupando la zona lixiviada. El hierro es transportado hacia arriba y precipitado en el gozzan (depósito ferruginoso de relleno de las partes superiores de las vetas o de cubierta superficial sobre masas de pirita, generalmente de óxido de hierro). Otros metales son transportados hacia abajo del nivel freático, en la zona enriquecida. Los principales puntos generadores del AMD son: drenaje debido a obras subterráneas; escurrimiento superficial por explotación a cielo abierto; residuos de mineral depositados en terreros; residuos debidos a la explotación de minas de carbón (alto contenido de azufre); presas de jales; lixiviados de desmontes de minas (terreros, depósitos, etc.); y, exposición natural de las rocas conteniendo sulfuros.⁴

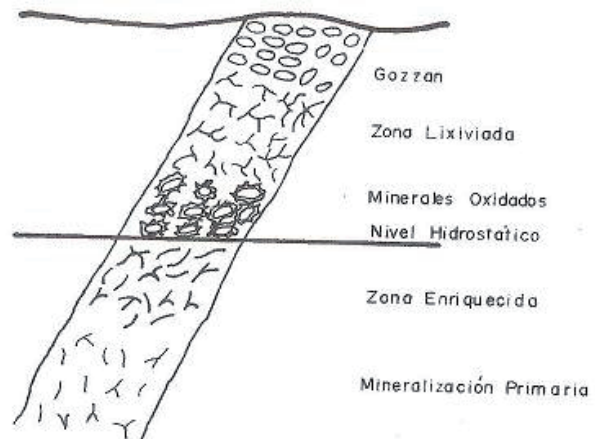


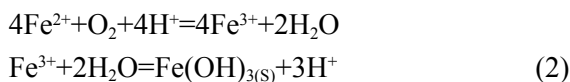
Fig. 2. Proceso de enriquecimiento supergénico.

Oxidación de la pirita

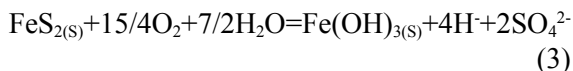
El disulfuro de hierro se presenta en dos formas, pirita y marcasita (FeS₂). La pirita es cristalográficamente isométrica, mientras que la marcasita es ortorrómbica. La marcasita es conocida a la intemperie más fácilmente que la pirita.⁵ Bajo condiciones de intemperismo la pirita se oxida para formar ácido sulfúrico, liberándose el ion ferroso:



El ion ferroso puede aún oxidarse para formar el ion férrico y precipitar como hidróxido férrico (o guetita, jarosita) siguiendo estas reacciones:



La reacción de oxidación total de la pirita puede ser escrita como sigue:



Singer y Stumm,⁶ propusieron el desarrollo de la reacción de oxidación total en cuatro etapas (a, b, c y d) tal como se observa en la figura 3.

Rapidez de oxidación de la pirita

Como se observa en la figura 3, hay dos agentes disponibles conocidos en forma natural para la oxidación de la pirita: ion férrico y oxígeno. Si el pH es menor que 3.5, cantidades significativas de ion férrico (Fe³⁺) pueden existir en solución. A pH más altos, el precipitado de hidróxido férrico se remueve de la solución. Si la concentración de sulfatos es suficientemente alta, el ion férrico puede también ser removido de la solución ácida por precipitación de minerales de hierro sulfatados como la jarosita (sulfato hidratado de hierro y potasio) y coquimbita (sulfato férrico hidratado). Sin embargo, estos minerales sulfatados tienen altas solubilidades.

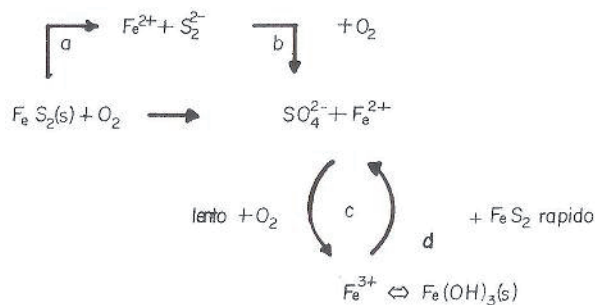


Fig. 3. Oxidación de la pirita.

Hay varios factores que afectan la rapidez de oxidación de la pirita y por tanto el control de la generación ácida:

- Área superficial de exposición. Ésta es una de las variables más importantes que controlan la rapidez de oxidación.⁷ Al disminuir el tamaño de partícula se incrementa la velocidad de reacción. Hay una relación lineal entre el tamaño de partícula y la velocidad de reacción.
- pH y concentración de oxígeno. La concentración de oxígeno afecta la oxidación de la pirita. La siguiente relación empírica muestra la velocidad de oxidación de la pirita en la que se relacionan el pH y la concentración de oxígeno:⁸

$$\text{Velocidad} = 10^{-8.19} [\text{O}_2]^{0.5} / [\text{H}^+]^{0.11}$$
 Donde [O₂] y [H⁺] son las concentraciones de oxígeno e hidrógeno en la solución.
- Concentración del ion férrico. La velocidad de oxidación de la pirita por Fe³⁺ depende de la presencia de oxígeno en la solución. Con una alta relación Fe³⁺/Fe²⁺ y en presencia de oxígeno la velocidad de oxidación se incrementa.⁸ El ion férrico es más efectivo en la oxidación de la pirita que el oxígeno según indica la figura 4. Esto puede ser debido a que el ion férrico puede unirse directamente a la superficie de la pirita realizándose más fácilmente la transferencia de electrones.⁹ Además, las especies intermedias oxidantes del azufre como el ion sulfoxilo (S₂O₃²⁻) es más fácilmente oxidado por el ion férrico que por el oxígeno.⁹
- Temperatura y energía de activación química. Requerida para iniciar la generación ácida. Es importante recordar que la oxidación de la pirita produce una fuerte reacción exotérmica, por lo

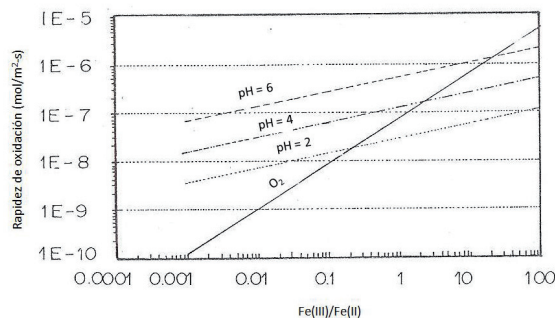


Fig. 4. Rapidez de oxidación y su dependencia con la relación Fe³⁺/Fe²⁺.

que esta velocidad de reacción está vinculada con la ecuación de Arrhenius.

- Actividad bacteriológica. Las bacterias *Thiobacillus ferrooxidans* y *Ferrobacillus ferrooxidans* utilizan la energía de la oxidación de sulfuro a sulfato y del ion ferroso a ion férrico para su metabolismo. En realidad, las bacterias no oxidan la piritita directamente, pero sí remueven las especies reducidas de sulfuros y al ion ferroso para la oxidación.¹⁰ La velocidad de oxidación del ion ferroso es directamente proporcional a la concentración de bacterias.¹¹

METODOLOGÍA

Para este estudio, se efectuó la caracterización del AMD, tomando muestras compuestas durante 24 horas (cada hora), durante un solo día. También, se llevaron a cabo aforos a fin de estimar el gasto medio en la descarga de AMD. Se midió en campo el pH y la temperatura del drenaje ácido.

La precipitación del hidróxido de hierro se efectuó mediante ensayos de prueba de jarras, neutralizadas al pH óptimo y con aireación constante. Para determinar la concentración de sólidos suspendidos (SS) a diferentes pH, se realizaron pruebas de sedimentación con un tiempo de duración de 1 hora.

Todas las pruebas se realizaron con la adición del polímero MAFLOC 900® (CQT900) preparado al 0.01%, y en algunas pruebas se efectuó solamente con la adición de cal.

Para la determinación de la velocidad de oxidación, se tuvo que determinar la constante de velocidad “k” a partir de una gráfica de log Fe vs el tiempo.¹² Para ello se tuvieron que llevar a cabo pruebas con muestras de AMD agregándole álcali hasta alcanzar el pH óptimo (6.5), con aireación constante. Durante el tiempo de la prueba, se estuvieron recogiendo muestras para analizar la concentración del ion ferroso. La oxidación del ion ferroso es una reacción de primer orden con respecto a la concentración del mismo. Entonces la velocidad de reacción puede ser expresada como:

$$-d(\text{Fe}^{2+})/dt=k(\text{Fe}) \quad (4)$$

donde (Fe^{2+}) es la concentración del ion ferroso y “k” es la constante de velocidad de oxidación. La forma integrada de la ecuación es:

$$\text{Fe}=\text{Fe}_0e^{-kt} \quad (5)$$

donde Fe_0 es la concentración inicial del ion ferroso y Fe es la concentración del ion ferroso a un tiempo cualquiera “t”. Estos datos graficados contra al tiempo generan una línea recta cuya pendiente multiplicada por 2.303 da la constante “k”:

Tabla I. Caracterización del AMD.

Parámetros	NORMA (NMX-AA)	pH (sin ajuste)	pH 6	pH 7	pH 8
Sólidos totales (mg/L)	034-1981	5135	3950	4100	3320
Sólidos disueltos totales (mg/L)	020-1981	980	920	1910	1330
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	034-1981	4155	3030	2190	1990
Sólidos sedimentables (mL/L)	004-1981	14	29	33	33
Sulfatos (mg/L)	074-1981	199.6	193.3	196.7	198.7
Arsénico (mg/L)	051-1981	0.0178	0.003	0.0014	0.0006
Bario (mg/L)	051-1981	0.152	0.184	0.221	0.267
Cadmio (mg/L)	051-1981	0.636	N.D	N.D	N.D
Cobre (mg/L)	051-1981	0.634	N.D	N.D	N.D
Fierro (mg/L)	051-1981	72.6	3.40	0.405	N.D
Mercurio (mg/L)	051-1981	0.0036	0.0012	0.0014	0.006
Plata (mg/L)	051-1981	N.D	0.008	N.D	N.D
Plomo (mg/L)	051-1981	1.112	N.D	N.D	N.D
Zinc (mg/L)	051-1981	3.22	5.75	2.22	0.198
N.D (No detectado)					

$-k = \text{pendiente} \times 2.303$

Una vez determinada la constante “k”, el tiempo requerido para la oxidación del ion ferroso, se define con la siguiente ecuación:

$$t = (1/k) \times 2.303 \text{ Log } (Fe_i)/(Fe_f) \quad (6)$$

donde Fe_i y Fe_f son las concentraciones del ion ferroso inicial y final respectivamente.

RESULTADOS

De acuerdo a los aforos realizados, se obtuvo el gasto medio de descarga de AMD de 4 L/s (345.6 m³/d). El pH y la temperatura del drenaje ácido, estuvieron en un rango de 1.8 a 2.9 y de 17.5°C respectivamente. La caracterización a diferentes pH, se detalla en la tabla I.

Como se observa en la tabla I, los SST (sólidos suspendidos totales) disminuyen al irse neutralizando el agua ácida, también así, la concentración del ion ferroso, el cual se precipita en forma de hidróxido de hierro [Fe(OH)_{3(S)}]. Nótese también la presencia de metales pesados en el AMD, los cuales representan un peligro si se descargan directamente en cuerpos de agua. La planta de beneficio de la unidad minera “La Guitarra” recupera estos metales a través de un sistema de flotación, que requiere un pH de 6 a 7 en el agua de alimentación, adicionando colectores y espumantes, con los cuales se forma una espuma ricamente cargada de compuestos organometálicos, los cuales se concentran por espesamiento en una etapa de filtración, para luego ser secados.

La precipitación del hidróxido de fierro, se optimizó con la prueba de jarras, cuyos resultados promedio de varias pruebas, se detallan en la tabla II, resultados que nos permitieron igual, establecer el pH óptimo para neutralizar el AMD el cual fue de 6.5.

La evolución de pruebas de sedimentación con un tiempo de duración de 1 hora a los diferentes pH, se detallan en la figura 5.

En las curvas de sedimentación mostradas en la figura 5, se observa cómo va disminuyendo la concentración de sólidos a través de las interfases en función del tiempo, lo cual se acentúa mayormente cuando se neutraliza el AMD (pH de 6, 7 y 8). Conforme se aumenta la concentración del agente neutralizante (cal) la concentración de SS y por tanto la de Fe_{total} (el cual se elimina como precipitado) decrecen, llegando este último hasta cero a un pH de 8 (oxidación completa), mientras que los SS se eliminan en un 48%.

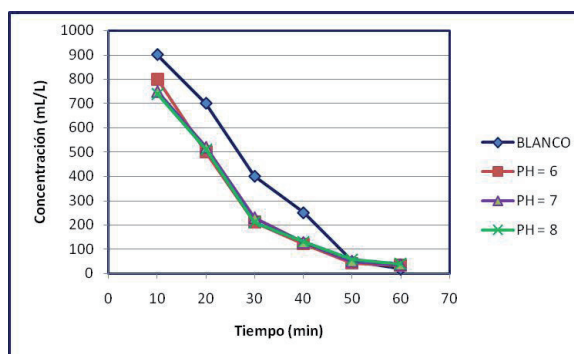


Fig. 5. Curvas de sedimentación en muestras de AMD.

Tabla II. Resultados de prueba de jarras.

Vaso	Cal (mg/L)	Polímero (mg/L)	Tiempo de formación de floculos (seg)	Velocidad de sedimentación (min)	Resistencia	Turbiedad (UTN)	pH
1	0	1	62	>20	Se rompe	10	3.5
2	0	2	40	>20	Se rompe	4	3.5
3	0	3	35	>20	Se rompe	4	3.6
4	0	4	29	>20	Se rompe	3	3.6
5	0	5	25	>20	Se rompe	0.5	3.6
6	0	6	20	>20	Se rompe	0.5	3.7
7	50	1	5	5	Se rompe	0.4	6.0
8	52	1	1	3	No se rompe	0.3	6.5
9	56	1	1	3	No se rompe	0.3	7.0
10	100	1	1	2	No se rompe	0.2	8.0

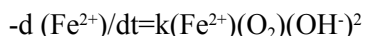
Considerando entonces que no hay una oxidación completa del ion ferroso sino de sólo el 70% para el pH óptimo de 6.5, se calculó el oxígeno requerido en base a este porcentaje de oxidación, el cual fue de 0.105 kg O₂/h.

Por último, el tiempo requerido para la oxidación del ion ferroso se calculó en aproximadamente 4 minutos con base en la velocidad de reacción y la determinación de la constante de velocidad “k” la cual fue de 1.01. La constante “k” fue calculada con base a la pendiente de la recta (-0.44) mostrada en la figura 6, y el tiempo de oxidación con base a la ecuación 6.

En la figura 6 se observan los resultados de la concentración del ion ferroso con respecto al tiempo desde el pH inicial del AMD de 2 hasta el pH de neutralización óptimo de 6.5. La concentración inicial del ion ferroso fue de 72.6 mg/L (pH=2) y la concentración final fue de 1.86 mg/L (pH =6.5).

CONCLUSIONES

El ion ferroso cuando es expuesto al oxígeno, se oxida a ion férrico a una velocidad determinada por la concentración del ion ferroso, la concentración de oxígeno disuelto y el pH del AMD. A pH mayor de 6, la reacción ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación:



El tiempo de 4 minutos requerido para la oxidación del ion ferroso, con base en la velocidad de reacción y la determinación de la constante de velocidad “k” la cual fue de 1.01, fue observado durante las pruebas de jarras, en las que para alcanzar la neutralización a un pH de 6, el tiempo fue de 3 minutos y para un pH de 7 fue de 4 minutos.

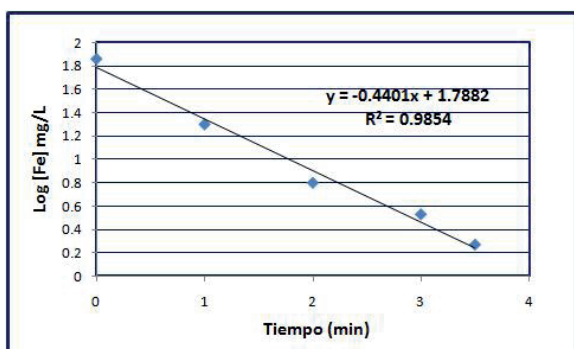


Fig. 6. Gráfico para la determinación de la constante de velocidad “k”.

La reacción es de primer orden con respecto a las concentraciones del ion ferroso y el oxígeno disuelto; esto indica, que la velocidad de oxidación disminuye al disminuir cualquier concentración. También, la reacción es de segundo orden con respecto al ión hidróxido para pH mayores de 6. Así, la velocidad de oxidación del ion ferroso puede ser clasificada como extremadamente lenta a pH menor de 3, lenta en el intervalo de 3 a 6, moderadamente rápida a cualquier pH entre los valores de 6 y 8, y rápida arriba de 8. La relación estequiométrica de la oxidación de la pirita mostró que 1 kg de oxígeno oxida 7 kg de ion ferroso. Durante esta oxidación e hidrólisis, 1 mol de acidez (como ácido sulfúrico) es formado por cada mol de ion ferroso oxidado.

Según los resultados obtenidos, el proceso de neutralización convencional puede ser una opción viable para el AMD, el cual ya neutralizado, puede ser utilizado en la planta de beneficio de la unidad minera “La Guitarra”, ya que para el proceso de flotación primaria se requiere un pH de 6 a 7 en el agua de alimentación.

REFERENCIAS

- Espinosa, M. A., (1997). Diseño de una planta de tratamiento para el drenaje ácido de una mina en el Estado de México. Tesis de maestría en ingeniería ambiental. IIC-UANL.
- Bernal, F., Díaz, R., García, P. (1980). Informe del proyecto Reserva Minera Nacional Temascaltepec (Au, Ag, Pb, Zn); Municipio de Temascaltepec (1a etapa): México, Consejo de Recursos Minerales, Reporte Interno.
- Camprubi, A. (2003). Geoquímica de fluidos de los depósitos epitermales del sureste del Distrito de Temascaltepec, Edo. de México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 20(2), 107-123.
- Glader, C., Asmund, G., Stjl, F v.d., (1996): Natural zinc elevations in Arctic water bodies. In Ciccu, R. (De.) proceedings, SWEMP 96, Environmental Issues and Waste management in Energy and Mineral Production. Grafiche Galeati, Imola, Italy, 811-817.
- Mason, B. and Berry, L.G., (1968): Elements of mineralogy. W.H. Freeman and Company, San Francisco. 550 pp.

6. Singer, P.C and Stumm, W., (1970): Acid mine drainage: the rate determining step. *Science* 167, 1121-1123.
7. Nicholson, R.V. and Scharer, J.M., (1994): Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. In Alpers, C.N. and Blowes, D.W. (Eds) *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 550, 14-30.
8. Williamson, M. and Rimstidt, J. D., 1992. Thye kinetics of aqueous pyrite oxidation by ferric iron and dissolved oxygen. Poster, Am. Chem. Soc. 204th National Meeting, Washington, D.C.
9. Luther, G.W. III, (1987): Pyrite oxidation and reduction. Molecular orbital theory consideration. *Geochim Cosmochim. Acta* 51, 31-93.
10. Stumm, W. and Morgan, J.J., (1981): *Aquatic chemistry*. 2nd. edition. John Wiley & sons, New York. 780 pp.
11. Pesci, B.D., Oliver, J. and Wichalcz, P., (1989): An electrochemical method of measuring rate of ferrous to ferric iron with oxygen in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotech and Bioengr.* 33, 428.
12. Wilmoth, R. C., Kennedy, J. L., and Hill, R. D., (1975). Observations on iron oxidation rates in acid mine drainage treatment plants. Fifth symposium on coal mine drainage treatment research. Louisville, Kentucky. USA 19

2ª. REUNIÓN PANAMERICANA E IBÉRICA DE ACÚSTICA

160th ASA meeting
7° Congreso FIA
17° Congreso IMA

15 - 19 de Noviembre 2010
CANCÚN - MÉXICO

ÁREAS TÉCNICAS

1. Acústica Oceanográfica
2. Bioacústica Animal
3. Acústica Arquitectónica
4. Ultrasonido y Vibraciones Biomédicas
5. Ingeniería Acústica
6. Acústica Musical
7. Ruido y su Control
8. Acústica Física
9. Acústica Fisiológica y Psicológica
10. Comunicación Hablada
11. Acústica y Vibraciones Estructurales
12. Acústica Submarina
13. Proceso de Señales Acústicas
14. Acústica en Educación
15. Audio-Acústica, etc.

COMITÉ ORGANIZADOR

James West (ASA), Co-Chair
Sergio Beristain (IMA) Co-Chair
Samir Gerges (FIA) Co-Chair
Charles Schmid, Vice-Chair
Rebeca de la Fuente, Programa Cultural

ACOUSTICAL SOCIETY OF AMERICA

Suite INOI, 2 Huntington Quadrangle
Melville, NY 11747-4502, USA
Tel. 516-576-2360 - FAX 516-576-2377
asa@aip.org
<http://asa.aip.org>

FEDERACIÓN IBEROAMERICANA DE ACÚSTICA

Universidad Federal de Sta. Catarina
Cx Postal 476 Florianópolis SC 88040900 Brasil
Tel. 55-48-234-4074 - FAX 55-48-331-9677
fia@mbox1.ufsc.br
<http://fia.ufsc.br>

INSTITUTO MEXICANO DE ACÚSTICA

P.O. Box 12-1022, México, D.F. 03001, México
Tel. 52-55-5682-2830, 5682-5525
sberista@gmail.com
<http://acustica-cancun.blogspot.com>

