



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Determinación de especies  
sulfuradas mediante titulación  
aplicado a procesos minero-  
metalúrgicos**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**Ingeniero de Minas y Metalurgista**

**P R E S E N T A**

Mauricio Joaquin Reyna Robelo

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Dandy Calla Choque



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2023**

**Investigación realizada gracias al apoyo de la empresa Inti Technology Services, en el proyecto “Determinación de la velocidad de oxidación del ion  $\text{HS}^-$  en presencia de oxígeno a partir de  $\text{NaHS}$  y  $\text{Na}_2\text{S}$  en la separación de cobre-molibdeno por flotación”.**

# *Dedicatoria*

*A mis padres que me enseñaron a nunca rendirme, son mi inspiración constante. Su dedicación, sacrificio y amor incondicional son la chispa que enciende mi determinación para lograr grandes cosas en la vida.*

## **Agradecimientos**

A mi amado padre, José Alberto Reyna Marín. Papá, te amo con todo mi corazón y quiero expresar mi profunda gratitud por tu apoyo incondicional a lo largo de mi vida. Eres mi mayor fortaleza y me siento increíblemente afortunado de poder llamarte papá. Estoy inmensamente orgulloso de llevar tu sangre y espero convertirme en la mitad del hombre admirable que eres, aprecio cada palabra y consejo que me das, ya que sé que provienen de tu experiencia y sabiduría. No importa cuánto tiempo pase, siempre necesitaré tus valiosos consejos.

A mi ama, Guadalupe Robelo Romero. No hay palabras suficientes para expresar profundo de mi amor por ti. Eres la persona más importante en mi vida y todo lo que soy, hoy te lo debo a ti, a tu forma tan sencilla de ser y tu amor, no importa lo grande que sea la vida, siempre anhelo estar a tu lado. Tu abrazo me brinda una tranquilidad y seguridad que no puedo encontrar en ningún otro lugar. Aunque no soy creyente, deseo con todo mi corazón que Dios nos permita estar juntos por siempre.

Quiero agradecerles de todo corazón por ser un ejemplo tan maravilloso en mi vida. Aunque haya cometido errores y les haya fallado en ocasiones, su amor y apoyo nunca han vacilado. Me han enseñado el significado de la fortaleza, la perseverancia y el amor incondicional. No hay palabras suficientes para agradecerles por todo lo que han hecho por mí, los amo más de lo que las palabras pueden describir, mi mayor deseo es seguir haciéndolos sentir orgullosos y poder retribuirles todo el amor y sacrificio que me han dado. Gracias por ser mi guía, mi apoyo y mi mayor inspiración.

A mi hermanita Jessica Casandra Reyna Robelo, siempre estaré aquí para apoyarte y ayudarte en todo lo que necesites, quiero que sepas que siempre estaré a tu lado dispuesto a ser un apoyo para que alcances cada uno de tus sueños Cass, te amo con todo mi corazón y estoy emocionado de ser testigo de tu crecimiento y éxito, lo mejor que la vida me ha dado eres tú, siempre contarás conmigo, ¡Al infinito y más allá, Cass!".

A mis amigos, ustedes han sido mi fortuna, gracias por cruzar sus caminos con el mío, y a ti, Diego Cesar Morales Alpizar, gracias por darme la dicha de poderte llamar hermano.

A mi familia, abuelos, tíos, primos son una gran inspiración, gracias por su apoyo y las sonrisas y momentos inolvidables, es una fortuna ser parte de esta familia, gracias Monse por apoyarme, Jona por ser una guía, una parte de mi éxito es suyo.

Al equipo de Hidrometalurgia de la Facultad de Ingeniería, han hecho que los días en el laboratorio sean más amenos y divertidos, les deseo el mayor éxito en el mundo laboral y espero volver a trabajar con ustedes algún día.

A la Facultad de Ingeniería y su planta académica, quienes me pusieron retos durante mi carrera, y quienes me alentaron a traspasar mis límites, en especial al Dr. Santos Jallath José, un gran profesor, gracias por su apoyo y por ayudarme a abrirme camino.

Al Dr. Dandy Calla Choque, quiero expresar mi más profundo agradecimiento por creer en mí y por brindarme la oportunidad de desarrollar y demostrar mis habilidades y capacidades. Su confianza ha sido un motor invaluable en mi crecimiento personal y profesional. Gracias a su guía constante, he sido capaz de superar mis propios límites y alcanzar metas que antes parecían inalcanzables, su apoyo incondicional ha sido fundamental en mi camino y estoy determinado a no defraudar su confianza. Espero sinceramente haber cumplido con las expectativas que depositó en mí y haber demostrado el verdadero valor de la oportunidad que me brindó, su influencia ha sido transformadora en mi vida y siempre recordaré su generosidad y apoyo.

Y un agradecimiento especial al Dr. Javier Oscar Jara Valencia, su apoyo incondicional y orientación durante la realización de este proyecto han sido fundamentales para su éxito. Además de su apoyo, agradezco su generosidad al compartir su vasta sabiduría conmigo, cada interacción con usted ha sido una fuente de inspiración y motivación para continuar aprendiendo y creciendo en el mundo de la investigación, su grandiosa actitud al compartir conocimiento me impulsa a aspirar a ser alguien capaz de transmitir y enseñar a otras personas en el futuro, su dedicación y compromiso son un modelo para seguir y espero algún día poder hacer una diferencia en la vida de otras personas, al igual que usted ha hecho en la mía, estoy profundamente agradecido por la oportunidad de trabajar junto a usted y espero seguir aprendiendo y creciendo en este emocionante campo de la investigación.

## Resumen

La creciente demanda de procesos de recuperación de minerales en presencia de sulfuros a bajos costos y amigables con el medio ambiente ha sido restringida debido a la falta de investigación para determinar con precisión la especie en la que se presenta el azufre, sulfuro ( $S^{2-}$ ), sulfito ( $SO_3^{2-}$ ), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), tetratiónito ( $S_4O_6^{2-}$ ) o tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ); esta necesidad ha ganado un protagonismo significativo debido a su papel fundamental en la mejora de la recuperación en los procesos minerales, al conocer con exactitud la especie de azufre presente, es posible desarrollar estrategias más efectivas y selectivas, así como utilizar reactivos adecuados para separar y extraer los minerales valiosos con mayor eficiencia.

El principal obstáculo radica en el control y la cuantificación precisa de las especies sulfuradas que generalmente se realizan mediante equipos costosos como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), y técnicas de espectroscopia como la UV-visible (UV-VIS) o absorción atómica (AA) lo que impide que la pequeña y mediana minería, así como la investigación de nuevos métodos de recuperación de minerales, puedan acceder y beneficiarse de estos.

El presente estudio se propone reducir esta barrera relacionada a los altos costos y la complejidad de cuantificar todas las especies sulfuradas simultáneamente, y brindar una solución más accesible y eficiente para la cuantificación de las especies sulfuradas. Al desarrollar una metodología precisa y económica para la determinación de estas especies ( $S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ ), se facilitará la implementación de procesos de recuperación de minerales a menor costo, permitiendo que un mayor número de empresas, incluyendo la pequeña y mediana minería, puedan acceder a tecnologías más sostenibles y rentables.

Además de beneficiar directamente a la industria minera, este avance en la cuantificación de especies sulfuradas también tendrá un impacto positivo en la protección ambiental, ya que permitirá el uso más eficiente y controlado de reactivos, disminuyendo el potencial impacto negativo en los ecosistemas circundantes.

## Abstract

The growing demand for low cost and environmentally friendly mineral recovery processes in the presence of sulfides has been restricted due to the lack of research to accurately determine the species in which the sulfur, sulfide ( $S^{2-}$ ), sulfite ( $SO_3^{2-}$ ), sulfate ( $SO_4^{2-}$ ), tetrathionate ( $S_4O_6^{2-}$ ) or thiosulfate ( $S_2O_3^{2-}$ ); is present; This need has gained significant prominence due to its fundamental role in improving recovery in mineral processes. By knowing the exact sulfur species present, it is possible to develop more effective and selective strategies, as well as to use appropriate reagents to separate and extract valuable minerals more efficiently.

The main obstacle lies in the control and precise quantification of sulfide species, which is generally done using expensive equipment such as high performance liquid chromatography (HPLC), and spectroscopy techniques such as UV-visible (UV-VIS) or atomic absorption (AA), which prevents small and medium mining, as well as research into new methods of mineral recovery, from accessing and benefiting from them.

The present study aims to reduce this barrier related to the high costs and complexity of quantifying all sulphide species simultaneously and provide a more accessible and efficient solution for the quantification of sulphide species. By developing a precise and economical methodology for the determination of these species ( $S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  and  $SO_4^{2-}$ ), the implementation of mineral recovery processes at a lower cost will be facilitated, allowing a greater number of companies, including small and medium mining, can access more sustainable and profitable technologies.

In addition to directly benefiting the mining industry, this advancement in quantifying sulfur species will also have a positive impact on environmental protection. It will enable the more efficient and controlled use of reagents, reducing the potential negative impact on the surrounding ecosystems.

## Índice General

Resumen .....	5
Abstract.....	6
Índice General.....	7
Índice de Figuras .....	9
Índice de Tablas.....	10
1. Introducción .....	11
1.1. Especies del azufre.....	14
1.2. Cuantificación de las especies sulfuradas .....	17
1.3. Azufre en los procesos metalúrgicos .....	18
2. Objetivos .....	21
2.1 Objetivo general .....	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3. Hipótesis.....	21
4. Justificación.....	21
5. Antecedentes .....	23
5.1 Titulación oxido-reducción.....	27
5.2 Titulación con yodo .....	27
5.2.1 Fuentes de error propias de las titulaciones con yodo.....	29
5.2.2 Enmascaramiento de los iones .....	30
5.3 Titulación con permanganato.....	32
5.3.1 Fuentes de error propias de las titulaciones con permanganato .....	33
5.4 Método turbidimetrico .....	34
5.5. Oxidación del azufre.....	34
5.5.1 Medición del oxígeno disuelto (OD).....	38
5.6. Determinación de la concentración de azufre por el método LECO .....	39
6. Desarrollo experimental .....	40
6.1. Soluciones sintéticas.....	41
6.2. Oxidación de NaHS. ....	42
6.2.1 Prueba experimental de la oxidación del NaHS.....	44
7. Resultados .....	46
7.1 Efectos soluciones sintéticas.....	46

7.2 Determinación de especies sulfuradas por enmascaramiento .....	47
7.1 Efecto de la oxidación del NaHS con oxígeno. ....	50
7.1.1 Determinación de la pureza del reactivo.....	50
7.1.2 Oxidación del NaHS .....	51
7.1.3 Efecto del pH.....	53
8. Conclusiones .....	62
Bibliografía.....	63
Anexo. Reactor experimental .....	72

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> Comparación entre la coloración producida entre el yodo y el almidón, A) ausencia de yodo, B) punto de equilibrio y C) exceso de yodo .....	29
<b>Figura 2</b> Comparación entre la coloración producida por el permanganato, A) ausencia de permanganato, B) punto de equilibrio y C) exceso de permanganato.....	33
<b>Figura 3</b> Equipo experimental .....	41
<b>Figura 4</b> Reactor experimental. ....	43
<b>Figura 5.</b> Diagrama de determinación de las especies sulfuradas .....	49
<b>Figura 6</b> Hojuelas de NaHS (Sigma aldrich).....	50
<b>Figura 7</b> Saturación a 500% de OD a diferentes niveles de pH, a una temperatura de 25 °C y una presión de 574 mmHg.....	52
<b>Figura 8</b> Potencial de reducción (Eh) a diferentes niveles de pH, a una temperatura de 25 °C y una presión de 574 mmHg.....	53
<b>Figura 9</b> Oxidación del sulfuro (0.01 M) a pH 6 con flujo de 0.5 l/min de O <sub>2</sub> , 25 °C y 574 mmHg" .....	54
<b>Figura 10</b> Diagrama de distribución de especies del sistema S <sup>2-</sup> - O <sub>2</sub> , 0.01 M S <sup>2-</sup> y 0.02 M O <sub>2</sub> a 25 °C.....	55
<b>Figura 11</b> Efecto del pH en la oxidación de 0.01 M S <sup>2-</sup> con oxígeno a 25 °C .....	57
<b>Figura 12</b> Formación del tiosulfato a partir de la oxidación de 0.01 M S <sup>2-</sup> a un flujo de 0.5 l/min de O <sub>2</sub> , a diferentes niveles de pH, a 25 °C y una presión de 574 mmHg.....	57
<b>Figura 13</b> Formación del sulfito a partir de la oxidación de 0.01 M S <sup>2-</sup> a un flujo de 0.5 l/min de O <sub>2</sub> , a diferentes niveles de pH, a 25 °C y una presión de 574 mmHg. ....	58
<b>Figura 14</b> Formación del sulfato a partir de la oxidación de 0.01 M S <sup>2-</sup> a un flujo de 0.5 l/min de O <sub>2</sub> , a diferentes niveles de pH, a 25 °C y una presión de 574 mmHg. ....	59
<b>Figura 15</b> Balance de masa para las pruebas pH 6, 10 y 12, a 0.01 (M) NaHS, con un intervalo de confianza del 95% (HSC Chemistry v.6.12).....	60

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1</b> Propiedades del azufre.....	11
<b>Tabla 2</b> Minerales que contienen sulfuros.....	13
<b>Tabla 3</b> Minerales que contienen sulfatos.....	13
<b>Tabla 4</b> Métodos de análisis de mezclas de iones sulfurados.....	25
<b>Tabla 5</b> Ecuaciones de la titulación con $I_3^-$ .....	28
<b>Tabla 6</b> Ecuaciones de la titulación con $MnO_4^-$ .....	33
<b>Tabla 7</b> Temperaturas de inicio de la oxidación de sulfuros metálicos.....	36
<b>Tabla 8</b> Soluciones sintéticas preparadas de especies sulfuradas.....	42
<b>Tabla 9</b> Reacciones de oxidación de los sulfuros.....	44
<b>Tabla 10</b> Oxidación de NaHS con oxígeno saturado, 500%, 25 °C y 574 mmHg a diferentes valores de pH.....	45
<b>Tabla 11</b> Determinación de la concentración mínima calculada.....	46
<b>Tabla 12</b> Cuantificación de las mezclas de especies sulfuradas.....	47
<b>Tabla 13</b> Cuantificación de las especies sulfuradas.....	50
<b>Tabla 14</b> Determinación de la pureza NaHS.....	51

## 1. Introducción

El azufre ha sido conocido desde tiempos prehistóricos debido a su abundancia en la naturaleza y su amplio uso en la antigüedad por culturas como Grecia, China y Egipto (Saini et al., 2023), siendo este el décimo elemento más abundante conocido por la humanidad y el quinto más común en la tierra en términos de masa (Eder et al., 2022) siendo un elemento no metálico con un número atómico de 16 y un símbolo químico de S (Tabla 1, House, 2020).

**Tabla 1** Propiedades del azufre

Nombre	Azufre
Configuración	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
Fórmula de la molécula	S <sub>8</sub>
Punto de fusión (°C)	112.8 (rómbrica),119 (monoclínica)
Punto de ebullición (°C)	444.6
Radio covalente (nm)	0.04
Energía de disociación de enlace, (kJ/mol)	103
Energía de ionización (kcal/mol)	239
Electronegatividad	2.5

Al unirse con metales activos el azufre gana dos electrones para completar un octeto de gas noble y dar iones de sulfuro (S<sup>2-</sup>). También puede formar dos enlaces covalentes al compartir los dos electrones libres en sus orbitales p, y los sulfuros cubren todo el continuo desde el enlace iónico hasta el covalente. Además del estado de oxidación 2-, el azufre exhibe estados de oxidación de 4+ y 6+.

Los enlaces azufre-oxígeno a menudo tienen una cantidad considerable de carácter de doble enlace debido a la participación de los orbitales d en el enlace  $\pi$ . La evidencia de este tipo de enlace  $\pi$  aparece cuando los enlaces covalentes azufre-oxígeno, como por ejemplo en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, son más cortos y fuertes de lo esperado para el enlace covalente simple (Moeller et al., 1980).

En los minerales la oxidación del sulfuro forma especies intermedias de azufre (Asaoka et al., 2023), la oxidación o reducción de sulfuro a sulfato y sulfato a sulfuro impulsa un ciclo dinámico de azufre en una variedad de ambientes. La parte oxidativa del ciclo del azufre en particular es difícil de restringir porque la oxidación de ocho electrones de sulfuro a sulfato

ocurre paso a paso a través de un conjunto de vías biológicas, químicas que produce una amplia variedad de azufres intermedios (Findlay et al., 2017).

- Sulfuro ( $S^{2-}$ )
- Azufre elemental ( $S^0$ )
- Tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ )
- Tetrionato ( $S_4O_6^{2-}$ )
- Sulfito ( $SO_3^{2-}$ )
- Sulfato ( $SO_4^{2-}$ )
- Dióxido de azufre ( $SO_2$ )

En la naturaleza, el azufre se presenta en diferentes formas, como cristales rómbicos bipiramidales, masas o impregnaciones, exhibiendo una variedad de colores que van desde el amarillo y pardo hasta el blanco. Esta sustancia puede originarse a partir de inhalaciones volcánicas, aguas termales, gases sulfhídricos o sulfurosos, e incluso a través de la transformación de sulfatos cálcicos, yesos o anhidritas en azufre y calcita mediante la reacción con materia orgánica, como el petróleo. Este proceso se observa en algunos yacimientos petrolíferos ubicados en Jáltipan, México, así como en Texas y Luisiana, en los Estados Unidos (Brooks et al., 1995).

Dentro de la categoría de minerales de azufre, conocida como sulfuros, se encuentra una amplia variedad de metales asociados. Entre ellos, destacan la pirita, marcasita, blenda, wurtzita, galena, antimonita, argentita, cinabrio, molibdenita y la calcopirita, cada uno de estos minerales presenta características únicas y propiedades distintivas que se presentan en la Tabla 2 (Strong et al., 1952).

**Tabla 2** Minerales que contienen sulfuros

<b>Mineral</b>	<b>% S</b>	<b>Formula química</b>
Pirita	53.45	FeS <sub>2</sub>
Blenda	33	ZnS
Wurtzita	3	ZnS
Galena	13.4	PbS
Estibinita	28.2	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Argentita	12.9	Ag <sub>2</sub> S
Cinabrio	13.8	HgS
Molibdenita	40.06	MoS <sub>2</sub>
Calcopirita	35	CuFeS <sub>2</sub>

En los sulfatos el azufre está unido al oxígeno, formando sales del ácido sulfúrico, en los cuales los cationes son generalmente metales alcalinos o alcalinotérreos, también hay la formación de enlaces con los metales hierro, cobre, aluminio, zinc y plomo. Estos se clasifican en cuatro especies, según sean anhidros o hidratados, y los que contienen otros aniones (Tabla 3, Strong et al., 1952).

**Tabla 3** Minerales que contienen sulfatos

<b>Mineral</b>	<b>% SO<sub>4</sub></b>	<b>Formula química</b>
Anhidrita	58.8	CaSO <sub>4</sub>
Yeso	46.51	CaSO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O
Alabastro	46.51	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Selenita	46.51	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Thenardita	56.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Glauberita	57.6	Na <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Glaserita	49.5	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2MgSO <sub>4</sub>
Epsomita	32.53	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
Baritina	34.3	BaSO <sub>4</sub>
Celestina	43.71	SrSO <sub>4</sub>

## 1.1. Especies del azufre

Las especies sulfuradas del azufre son compuestos de gran importancia en múltiples industrias, como la minera, química, agrícola y de polímeros. Los minerales, como la pirita, marcasita, blenda, wurtzita, galena, antimonita, cinabrio, entre otros, proporcionan metales valiosos que actúan como fertilizantes debido a que mejoran propiedades físicas de elastómeros y se utilizan en síntesis química. Aunque su extracción y producción pueden presentar desafíos y efectos ambientales, mediante enfoques sostenibles se puede optimizar su uso y aprovechar su potencial en diversas aplicaciones industriales y científicas.

- **Sulfuro ( $S^{2-}$ )**

El ion  $S^{2-}$  es un ion sulfuro, que consiste en un átomo de azufre con una carga eléctrica negativa doble ( $2-$ ), es un ion altamente reactivo y se encuentra comúnmente en soluciones acuosas de compuestos inorgánicos de sulfuro, como el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y el sulfuro de sodio ( $Na_2S$ , Barnes, 2003).

- **Tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ )**

La importancia del ion tiosulfato  $S_2O_3^{2-}$  radica en su capacidad para formar complejos con algunos metales preciosos, lo que lo convierte en un ligando versátil y valioso en diversas aplicaciones. Esta molécula tiene la propiedad de combinar átomos donadores de oxígeno y azufre, lo que le permite actuar tanto como ligando quelante como ligando puente.

La capacidad del tiosulfato para formar complejos con metales preciosos, como el complejo de oro-tiosulfato ( $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ ), es especialmente relevante en la extracción de oro y plata a partir de minerales. El tiosulfato actúa como lixivante, es decir, ayuda a disolver y extraer los metales preciosos de las rocas o minerales que los contienen.

En contraste con el cianuro, un lixivante ampliamente utilizado en la extracción de oro y plata, sin embargo, el tiosulfato ofrece una alternativa más segura y menos perjudicial para el medio ambiente. La baja toxicidad del tiosulfato disminuye los riesgos asociados con la manipulación y disposición de residuos, lo que lo convierte en una opción preferida para ciertas aplicaciones industriales y mineras (Kaewthong et al., 2022).

- **Tetrationato ( $S_4O_6^{2-}$ )**

El ion tetrionato es un anión con la fórmula química  $S_4O_6^{2-}$ , es un compuesto inorgánico que contiene azufre y oxígeno, y se forma a partir de la combinación del ion tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) y el ion dióxido de azufre ( $SO_2$ ).

El ion tetrionato tiene una estructura tetraédrica con cuatro átomos de azufre y seis átomos de oxígeno. Es un polianión que se encuentra en solución acuosa, y su carga negativa es neutralizada por la presencia de cationes como sodio ( $Na^+$ ), potasio ( $K^+$ ), amonio ( $NH_4^+$ ), entre otros (Cotton et al., 1972).

El ion tetrionato se utiliza en la industria química como un agente reductor, blanqueador en diversas aplicaciones, incluyendo la producción de pulpa de papel y la fabricación de productos químicos como el ácido sulfúrico.

- **Sulfito ( $SO_3^{2-}$ )**

Los sulfitos son un grupo de compuestos a base de azufre que son capaces de liberar dióxido de azufre ( $SO_2$ ), que es el componente activo que ayuda a la conservación de los alimentos. Los sulfitos ( $SO_3^{2-}$ ) se utilizan en una amplia gama de alimentos y bebidas debido a sus propiedades antimicrobianas y anti-pardeamiento. La concentración de sulfitos libres en los alimentos se correlaciona con la actividad conservante, con los niveles de sulfitos en alimentos y bebidas generalmente expresados como rendimientos teóricos o "equivalentes" de  $SO_2$  (Lau et al., 2019). Los sulfitos tienen propiedades reductoras, siendo fácilmente oxidados a sulfatos (Pisoschi et al., 2020).

- **Sulfato ( $SO_4^{2-}$ )**

El sulfato es un anión divalente soluble ( $SO_4^{2-}$ ), se produce a partir de la oxidación de azufre elemental a partir de minerales de sulfuro o azufre orgánico. El sulfato está presente en el medio ambiente debido a la abundancia de azufre en la tierra, las fuentes antropogénicas de sulfato incluyen la quema de combustibles fósiles que contienen azufre, desechos domésticos, incluidos detergentes, y efluentes industriales de curtiembres, acerías y plantas textiles (Stromberg et al., 2014).

El azufre y sus especies oxidadas resultan indispensables para la sociedad actual debido a sus múltiples aplicaciones, la conversión a ácido sulfúrico es de gran importancia para la fabricación de fertilizantes, la refinación del petróleo, el tratamiento de aguas residuales, la fabricación de baterías de plomo para automóviles, la extracción de minerales, la eliminación de óxido de hierro, la producción de nylon y la elaboración de otros químicos como el ácido clorhídrico, en la medicina como el sulfato de magnesio y en la creación de materiales diversos como el caucho y el asfalto modificado con azufre (O'Brien et al., 2020).

A pesar de las múltiples aplicaciones del azufre es importante tener precaución en su manipulación debido a que su liberación en grandes cantidades a la atmósfera puede dar lugar a la formación de compuestos como el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y el trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), que contribuyen a la generación de lluvia ácida. Este fenómeno tiene efectos negativos en la vegetación, la vida acuática y la salud humana.

Asimismo, un exceso de azufre en el suelo puede alterar su composición química y afectar el crecimiento y la salud de las plantas, este exceso también puede acumularse en cuerpos de agua, lo que impacta en la calidad del agua y la vida acuática.

Con el objetivo de prevenir problemas ambientales en México existen normas oficiales que establecen los límites permisibles de concentración de azufre en el medio ambiente.

- NOM-AA-84-1982, análisis de agua. Determinación de sulfuros (DOF, 1982).
- NOM-022-SSA1-2010, salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). Valor normado para la concentración de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población (DOF, 2010).
- NMX-F-501-SCFI-2011, industria azucarera y alcohólica. Determinación de dióxido de azufre en muestras de azúcares blancos (DOF, 2011).
- Norma mexicana DGN-AA-31-1976, determinación de azufre en desechos sólidos (DOF, 1976).
- NOM-141-SEMARNAT-2003, establece el procedimiento para caracterizar jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio,

proyecto, construcción, operación y posoperación de presas de jales (SEMARNAT, 2003).

- NOM-018-STPS-2015, sistema armonizado para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo (DOF, 2015).
- NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización (DOF, 1994).

Debido a la importancia del control de las emisiones de azufre y sus especies oxidadas en todo el mundo, su cuantificación es un tema de investigación relevante en la actualidad.

## **1.2. Cuantificación de las especies sulfuradas**

La oxidación acuosa del azufre elemental es importante tanto para la industria química como para la hidrometalurgia (Habashi et al., 1966), la cuantificación de estos iones  $S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$  plantea por sí misma una problemática muy compleja debido a la fácil oxidación/reducción y a las interferencias con otras especies, por lo que es un tema de investigación de suma importancia por lo que se tienen diversos métodos de cuantificación (Clesceri et al., 1992).

- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).
- Método espectrométrico de absorción atómica.
- Método del azul de metileno.
- Método yodométrico.
- Método de fenantrolina.
- Método gravimétrico con combustión de residuos.
- Método gravimétrico con secado de residuos.
- Método turbidimétrico.

- Método azul de metiltimol.

Si bien los métodos mencionados son los más conocidos y precisos para la cuantificación de iones, algunos de ellos pueden resultar costosos debido a la necesidad de equipos especializados y en algunos casos se requiere capacitación previa para su uso, por ejemplo, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) o el espectro métrico de absorción atómica, aunque altamente precisos pueden ser costosos.

Además, es importante destacar que algunos métodos solo pueden cuantificar un solo ión y no son adecuados para medir el resto de los iones presentes, lo que limita su utilidad en el análisis de soluciones complejas, por ejemplo, el método gravimétrico con combustión de residuos solo puede cuantificar el ion sulfato y no proporciona información sobre otros iones.

Es por ello que se han desarrollado nuevos métodos de cuantificación de las diferentes especies sulfuradas, los cuales permiten una mayor precisión y sensibilidad en el análisis de soluciones complejas.

- Sonda fluorescente NIR (Mei et al., 2022).
- Espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, Lane et al., 2022).
- La combinación de un tubo de detección y espectroscopía de estructura fina de absorción de rayos X (XAFS, Asaoka et al., 2018).
- La espectroscopia Raman (Schmidt et al., 2017).
- Sonda luminiscente PI (Venkatachalam et al., 2020).

A pesar de los avances tecnológicos en la investigación, la cuantificación precisa de los iones sulfurados en soluciones sigue siendo un tema crucial en diversos campos científicos.

### **1.3. Azufre en los procesos metalúrgicos**

Para extraer y procesar metales a partir de los minerales se emplean una variedad de reactivos químicos con el fin de mejorar la eficiencia y calidad de los resultados.

Uno de los reactivos clave utilizados en la metalurgia son los xantatos, como el xantato de potasio (Gungoren et al., 2020), xantato de sodio (He et al., 2011) y xantato de isobutilo (Mhonde et al., 2021). Estos reactivos se emplean en el proceso de flotación de minerales, donde permiten la separación selectiva de los minerales valiosos de los minerales no deseados. Los xantatos facilitan la adhesión de las partículas de minerales valiosos a las burbujas de aire que se elevan a la superficie y se recolecta, permitiendo la posterior recuperación del metal valioso (Weiyong et al., 2020).

En la refinación del acero, se utilizan reactivos como el ferromagnesio (MnFeCSi), como agentes desulfurantes y reducen el contenido de azufre en el hierro fundido, ya que el azufre puede causar fragilidad y otros problemas en el acero final. El ferromagnesio reaccionan con el azufre, formando sulfuros de calcio (CaS) y sulfuros de magnesio (MgS), respectivamente, estos sulfuros se eliminan como escoria durante el proceso de refinamiento, mejorando así las propiedades mecánicas y la calidad del acero.

El NaHS y Na<sub>2</sub>S son empleados en la depresión de los sulfuros de cobre en la flotación está asociado con la desorción de los colectores de tiol y la modificación de las propiedades de la superficie del mineral de cobre (Gaudin et al., 1942). Tomando el xantato (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NaOS<sub>2</sub>) como ejemplo, este puede adsorberse en sulfuros de cobre a través de complejos de cobre-xantato. Cuando se agrega NaHS o Na<sub>2</sub>S como depresor, el HS<sup>-</sup> hidrolizado o ionizado se vuelve predominante (Poorkani et al., 2004). HS<sup>-</sup> tiene una mayor afinidad por los iones de cobre que por el xantato, por lo tanto, puede reemplazar al xantato en las superficies de los sulfuros de cobre (Bhambhani et al., 2014). Además, la adición de NaHS o Na<sub>2</sub>S puede disminuir el potencial (Eh), lo que evita la oxidación de los sulfuros de cobre para formar productos hidrofóbicos como polisulfuro y azufre elemental en las superficies (Taheri et al., 2014).

En ciertos procesos metalúrgicos, como la fundición y la tostación, se genera dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) como subproducto. El SO<sub>2</sub> se captura y puede ser utilizado en otras industrias como la producción de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), un compuesto químico ampliamente utilizado en diversas aplicaciones industriales (Tao et al., 2022).

Así, el uso de reactivos que contienen azufre, como los xantatos (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NaOS<sub>2</sub>), ferromagnesio (MnFeCSi), hidrosulfuro de sodio (NaHS) y sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S),

desempeñan un papel fundamental en los procesos metalúrgicos, permitiendo la extracción y refinamiento eficiente de metales, al tiempo que se controla el contenido de azufre y se aprovecha o gestiona el dióxido de azufre generado.

Estos procesos y reactivos son solo algunos ejemplos de cómo está presente el azufre en la metalurgia. La comprensión y aplicación adecuada de estos reactivos contribuyen a la producción de metales de alta calidad y a la optimización de los procesos metalúrgicos en diversas industrias.

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo general

Desarrollar un método cuantitativo por titulación para el análisis de las especies sulfuradas ( $S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  y  $SO_3^{2-}$ ) presentes en soluciones alcalinas con el fin de estudiar la oxidación del ion  $S^{2-}$  (NaHS y  $Na_2S$ ) en presencia de oxígeno.

### 2.2 Objetivos específicos

- Desarrollar un método cuantitativo por titulación para el análisis de las especies sulfuradas ( $S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  y  $SO_3^{2-}$ ) así como la combinación de estas y minimizar las fuentes de error presentes en el sistema azufre-agua
- Diseñar y construir un reactor experimental para evaluar la oxidación controlada del ion  $S^{2-}$  (NaHS y  $Na_2S$ ) en medio alcalino en presencia de oxígeno.

## 3. Hipótesis

- El método desarrollado permite cuantificar las especies sulfuradas ( $S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  y  $SO_3^{2-}$ ) y minimizar las fuentes de error presentes en el sistema azufre-agua.
- El diseño del sistema experimental con el reactor permite comprender los procesos de oxidación del NaHS y  $Na_2S$  en condiciones alcalinas en presencia de oxígeno.

## 4. Justificación.

En los últimos años, se ha llevado a cabo varios trabajos de investigación acerca del uso de diferentes equipos y métodos para cuantificar las especies sulfuradas ( $S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ ) presentes en algunos procesos metalúrgicos (Kass et al., 2001; Maass et al., 1928, Moses et al., 1984). Aunque los métodos analíticos actuales proporcionan información valiosa, presentan desafíos significativos en su cuantificación. El alto costo del análisis y la complejidad de cuantificar todas las especies sulfuradas simultáneamente dificultan su aplicabilidad en la pequeña y mediana minería. Además, el tema de la oxidación del azufre elemental es poco estudiado (Habashi and Bauer, 1966), debido a la lenta cinética de oxidación del azufre por el  $O_2$  en condiciones estándar. Aunque la presencia de agua facilita

la reacción de oxidación al ser una fuente de  $H^+$  y  $OH^-$  (Suárez-Herrera et al., 2022), lo que dificulta el desarrollo de métodos de cuantificación efectivos.

Se espera que la técnica desarrollada sea de fácil implementación y permita la cuantificación precisa de especies sulfuradas en soluciones típicas de los procesos minero-metalúrgicos. Además, se espera que la técnica pueda ser utilizada para el control y monitoreo de los procesos de lixiviación, flotación y tratamiento de aguas residuales, entre otros procesos claves de la industria minera.

La relevancia de este trabajo radica en la necesidad de contar con un método de fácil implementación que permita una mejor comprensión y control de las especies sulfuradas en algunos medios acuosos donde estos iones estén presentes por lo que se espera que este trabajo contribuya al mejoramiento de la calidad y eficiencia de la producción minero-metalúrgica.

## 5. Antecedentes

Durante los últimos años el ciclo del azufre (es decir la reducción simultánea del sulfato y la oxidación del sulfuro) se ha observado en una variedad de entornos diferentes, sin embargo, su naturaleza enigmática surge porque los procesos involucrados en el ciclo oxidativo del azufre que están bien caracterizados a partir de estudios microbianos y químicos, se desconoce qué procesos intermedios prevalecen en un entorno particular (Findlay and Kamyshny, 2017).

En los procesos minero-metalúrgicos el análisis de la mezcla de especies sulfuradas ( $S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ ) en solución acuosa desempeña un papel importante, en los procesos mineros donde se produce la oxidación de los minerales de sulfuro, lo que da lugar a la producción de ácido sulfúrico, el ácido sulfúrico producido disuelve los metales presentes en los minerales como el hierro, el cobre, el zinc y el plomo, lo que contamina el agua y el suelo circundantes, dando origen al drenaje ácido, donde la presencia de sulfuros, sulfatos, sulfitos y el oxígeno (Kuang et al., 2023).

Por otro lado, en los procesos metalúrgicos las mezclas de especies sulfuradas se encuentran en los procesos de lixiviación con tiosulfato de sodio ( $Na_2S_2O_3$ ) como agente lixivante para la extracción de oro y plata de minerales refractarios que no se disuelven fácilmente o consumen altas concentraciones de cianuro, se detectaron las especies como el sulfito, tetrionato, y sulfuros (Aazami et al., 2014; Olvera-Venegas et al., 2017).

La producción de ácido sulfúrico se utiliza en grandes cantidades en la minería para la lixiviación de minerales de cobre, zinc y otros metales (Mahajan et al., 2007), además, en los procesos de procesamiento de minerales se utilizan sulfitos y sulfatos para ajustar el pH de las soluciones y prevenir la formación de sulfatos ácidos. El ajuste del pH es esencial en la flotación de minerales, ya que un pH adecuado es fundamental para lograr una separación efectiva de los minerales (Miki et al., 2018).

Existen diversos métodos para analizar soluciones de especies sulfuradas individuales, como sulfuro, sulfito, tiosulfato, tetrionato y sulfato. Sin embargo, la implementación de un método de análisis de soluciones que contienen mezclas de estas especies resulta de difícil acceso para la pequeña y mediana minería, debido a que se requieren equipos especializados

y costosos (cromatógrafos), así como personal altamente capacitado en su manejo y mantenimiento, el método cromatográfico requiere el uso de reactivos y solventes químicos específicos, que pueden ser costosos y difíciles de adquirir, mientras que los métodos gravimétricos pueden ser lentos y requerir tiempos largos de procesamiento, lo que puede no ser viable para una pequeña industria que requiere resultados rápidos para la toma de decisiones, además son difíciles de implementar por la similitud de las reacciones con los reactivos utilizados, por ejemplo, sulfito y tiosulfato reaccionan de igual manera con el yodo, dando falsos resultados, ya que la mezcla de las especies sulfuradas alteran la composición de la solución, generando especies adicionales (conocidas como interferencias) que pueden afectar negativamente la señal del analito o generar una señal similar a la del mismo lo que dificulta su identificación (Skoog et al., 2014).

Los métodos de análisis previamente utilizados para mezclas de iones sulfurados se han basado en esquemas complicados para determinar los iones de forma parcial, colectiva e individualmente, y en algunos casos, una de las especies debe determinarse por diferencia. En la Tabla 4, se comparan varios esquemas utilizados para analizar mezclas de iones sulfurados, sin embargo, estos métodos presentan limitaciones, como la imposibilidad de considerar todas las especies sulfuradas, el bajo rendimiento de las muestras debido al tiempo requerido para cada alícuota, manipulaciones complejas que pueden introducir el riesgo de contaminación u otros errores, y la dificultad para estabilizar adecuadamente las mezclas en el momento del muestreo (Moses et al., 1984).

**Tabla 4** Métodos de análisis de mezclas de iones sulfurados

Ion sulfurado	Método	Referencias
$S_2O_3^{2-}$ , $S_4O_6^{2-}$	Cianólisis y espectrofotometría para $Fe^{3+}SCN^-$	(Kelly et al., 1969; Nor et al., 1976)
$S_2O_3^{2-}$ , $S_4O_6^{2-}$ , $SO_3^{2-}$	Espectroscopia ultravioleta	(Kass et al., 2001; Maass et al., 1928)
$S_2O_3^{2-}$ , $SO_3^{2-}$	Valoración yodométrica	(Koh et al., 1973)
$S_4O_6^{2-}$	Cianólisis con espectrofotometría para $Fe^{3+}-SCN^-$	
$SO_3^{2-}$	Valoración termométrica con dicromato	(Hansen et al., 1976)
$SO_4^{2-}$	Entalpimetría de inyección directa	
$SO_4^{2-}$	Espectrofotometría de absorción atómica exceso de $Ba^{2+}$ tras la precipitación de $BaSO_4$	(Steger, 1982)
Total otras especies S	Oxidación con $H_2O_2$ y determinación como $SO_4^{2-}$	
$SO_3^{2-}$ , $SO_4^{2-}$	Cromatografía iónica	(Hansen et al., 1979; Stevens et al., 1977)
$S_2O_3^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $SO_4^{2-}$	Cromatografía iónica	(Moses et al., 1984)
$S_2O_3^{2-}$	$HgCl_2$ , valoración en presencia de formaldehído para enmascarar sulfito, con electrodo de $Hg^{2+}$	
$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$	$HgCl_2$ , sin formaldehído, con electrodo de $Hg^{2+}$ mismo, sulfito por diferentes	(Boulegue et al., 1982; Boulegue et al., 1979)
$SO_4^{2-}$	$BaCl_2$ , valoración con electrodo $Ba^{2+}$	
$SO_3^{2-}$	Valoración yodométrica	
$S_2O_3^{2-}$	Valoración yodométrica (sulfito enmascarado por formaldehído) y cianólisis con espectrofotometría para $Fe^{3+} SCN^-$	(Rolia et al., 1980)
$S_4O_6^{2-}$	Cianólisis con espectrofotometría para $Fe^{3+} -SCN^-$	
$SO_4^{2-}$	Valoración con EDTA en exceso de $Ba^{2+}$ tras la precipitación de $BaSO_4$	
$S_2O_3^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ y $SO_4^{2-}$	Cromatografía iónica	
$S_4O_6^{2-}$	Cianólisis con determinación cromatografía iónica de $SCN^-$ y $S_2O_3^{2-}$	(Moses et al., 1984)

Destacando los estudios llevados a cabo en Canadá durante las décadas del 1970 al 1980 sobre la química de las tiosales en los procesos de flotación y lixiviación de minerales con contenido de azufre fue uno de los más robustos y pioneros en su campo. Este programa de estudio fue llevado a cabo por el centro de CANMET (Centre for Mineral and Energy Technology) y marcó un antes y un después en la literatura de las tiosales. Antes de este programa, se conocía muy poco acerca de estas especies de azufre y su comportamiento en efluentes mineros, ya que solo se habían desarrollado técnicas analíticas que habían sido probadas con soluciones sintéticas de una sola especie que no eran adecuadas para aplicar a aguas industriales procedentes de plantas mineras. Además, estas técnicas presentaban ciertas inconsistencias y deficiencias en los métodos de muestreo y almacenamiento. El programa logró demostrar que las soluciones de tiosales son inestables a temperatura ambiente, y que

el congelamiento de dichas soluciones es el mejor método para preservar las muestras. También se propusieron y evaluaron métodos analíticos colorimétricos (cianólisis selectiva) y volumétricos (titulación con EDTA), y se perfeccionó el método 'Noranda' para la titulación total de tiosales con cloruro de mercurio, entre otros avances. Estas conclusiones permitieron una mejor comprensión de las tiosales y su comportamiento en los procesos mineros, lo que ha sido fundamental para prevenir la contaminación ambiental y mejorar la eficiencia de los procesos de extracción de minerales con contenido de azufre (Miura et al., 2000).

Teniendo esto en cuenta podemos clasificar estas técnicas en tres grupos diferentes para la determinación de la concentración o presencia de las especies sulfuradas: métodos espectrofotométricos, volumétricos y cromatográficos, los cuales se diferencian por su principio de medición y su aplicación específica.

- Métodos espectrofotométricos, se basan en la medida de la absorción o emisión de radiación electromagnética por una muestra. Estos métodos incluyen la espectroscopía UV-Visible (UV-Vis), espectroscopía infrarroja (IR), espectrometría de masas (MS), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR), entre otros.
- Métodos volumétricos, se basan en la medición del volumen de una solución de reactivo que se requiere para reaccionar completamente con el analito de una muestra. Ejemplos de métodos volumétricos son la titulación ácido-base, la titulación por precipitación, la titulación oxido-reducción (redox), entre otros.
- Métodos cromatográficos, se basan en la separación de los componentes de una mezcla mediante una fase estacionaria y una fase móvil. Los métodos cromatográficos más comunes incluyen la cromatografía de gases (CG), la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), la cromatografía de intercambio iónico (CIE), la cromatografía de afinidad (CA), entre otros.

Siendo el método volumétrico (titulación redox), el seleccionado para este proyecto debido a su fácil implementación y sus bajos costos.

## 5.1 Titulación oxido-reducción

Los métodos volumétricos, también conocidos como métodos por titulación son ampliamente utilizados en el análisis químico rutinario debido a que son rápidos, convenientes, precisos y pueden ser fácilmente automatizados. Entre ellos, destacan las titulaciones redox, que se basan en reacciones de oxidación-reducción.

Sin embargo, uno de los desafíos en este tipo de titulación es determinar un agente oxidante o reductor en presencia de una o más sustancias con propiedades similares (interferencias). Cuando los potenciales de oxidación de dos oxidantes son marcadamente diferentes, no existe gran dificultad al titular. Sin embargo, cuando dichos potenciales no difieren mucho, se requiere un método de separación para dichas especies.

La elección del agente oxidante patrón dependerá de la fuerza del analito como agente reductor, la velocidad de reacción entre el oxidante y el analito, la estabilidad de las soluciones oxidantes, el costo y la disponibilidad de un indicador satisfactorio. Por lo tanto, es importante considerar cuidadosamente estas variables antes de seleccionar un agente oxidante patrón para una titulación redox en particular (Lingane, 1958).

En algunas ocasiones es indispensable usar indicadores para detectar el punto final de la reacción, los indicadores redox son sustancias que cambian de color en función del estado de oxidación del agente reductor o del agente oxidante en la solución, los indicadores redox se utilizan para determinar el punto final de una titulación redox, porque en ese punto la cantidad de agente reductor o agente oxidante presente en la solución ha sido completamente consumida, el agente redox comúnmente utilizado es el permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ). Cuando se agrega a una solución el permanganato de potasio se reduce y cambia de color, lo que permite detectar el punto final de la reacción. Otros indicadores redox comunes incluyen el dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) y el yoduro de potasio (KI, Harris, 2012).

## 5.2 Titulación con yodo

La yodometría constituye una parte de los métodos de oxidación-reducción, que se refieren a las valoraciones de sustancias reductoras mediante soluciones de yodo ( $\text{I}_2$ ), y a las determinaciones de yodo por medio de soluciones de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Todos

estos métodos están basados en la acción oxidante del yodo (Ec.1) y reductoras de los yoduros (I<sup>-</sup>), que puede observarse en la reacción reversible:



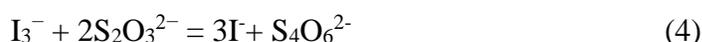
El yodo es un agente oxidante relativamente débil (se utiliza principalmente para la determinación de reductores fuertes), posee un potencial de oxidación mucho más bajo que la mayoría de los otros oxidantes usados en titulaciones redox, lo cual lo hace mucho más selectivo, el yoduro (I<sup>-</sup>) actúa como reductor de manera cuantitativa (Ec.2), dejando en libertad una cantidad de yodo (I<sub>2</sub>) que es equivalente a la sustancia oxidante que reaccionó.



El yodo no es soluble en agua por lo cual se tiene que agregar yoduro de potasio (KI, I<sup>-</sup>) para formar el triyoduro (I<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ec.3) y que este cuente con yodo en exceso para la cuantificación yodométrica.



Para la cuantificación de yodo como triyoduro se puede cuantificar por la reacción con el tiosulfato de sodio que reduce cuantitativamente al yodo (Ec. 4).

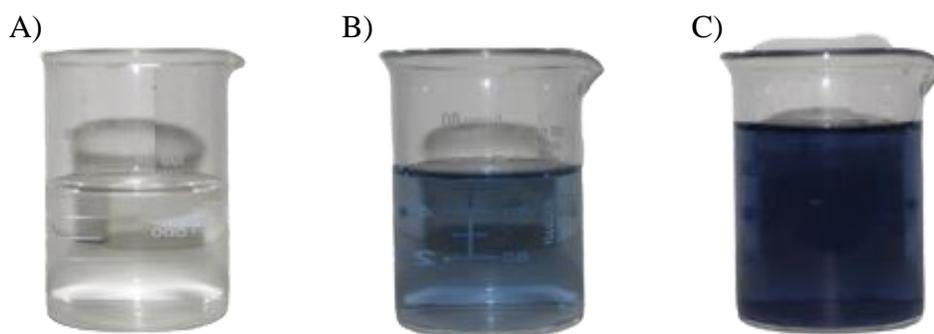


Es decir que la cantidad de yodo libre es equivalente a la cantidad de ion S<sup>2-</sup>, cuantificando la adición de tiosulfato de sodio a una concentración determinada (Harris, 2012). El triyoduro reacciona con 3 especies oxidadas del azufre (Tabla 5).

**Tabla 5** Ecuaciones de la titulación con I<sub>3</sub><sup>-</sup>

Especie	Ecuación
S <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup> + I <sub>3</sub> <sup>-</sup> = S <sup>0</sup> + 3I <sup>-</sup>
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + I <sub>3</sub> <sup>-</sup> = S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 3I <sup>-</sup>
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + I <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O = SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 3I <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>

Para detectar el punto de equivalencia, es necesario utilizar un indicador. En este caso, el almidón es un indicador comúnmente utilizado debido a que forma un complejo de color azul intenso con el yodo. Aunque el almidón no es un indicador redox, ya que no responde a cambios de potencial, sino específicamente a la presencia de yodo. Por lo tanto, el almidón no interfiere con la reacción redox en sí, sino que proporciona una señal visual para indicar el punto final de la titulación (Figura 1, Orozco, 1989).



**Figura 1** Comparación entre la coloración producida entre el yodo y el almidón, A) ausencia de yodo, B) punto de equilibrio y C) exceso de yodo

### **5.2.1 Fuentes de error propias de las titulaciones con yodo.**

Aunque la titulación con yodo es un método útil, hay varias fuentes de error que pueden afectar la precisión de los resultados, algunas de las fuentes de error comunes incluyen la pérdida de yodo por volatilización, la formación de iones hipoyodito, la liberación de yodo debido a la oxidación del ion yoduro por el aire (Spínola et al., 2013).

Las soluciones ácidas y la luz solar favorecen la reacción de oxidación ion yoduro, la acidez influye marcadamente en el potencial de oxidación del oxígeno; por ello las soluciones de yoduro son oxidadas fácilmente por el aire (Ec.5), mientras que las de naturaleza neutra son relativamente estables al contacto con la atmósfera.



La presencia de otros productos oxidables, tales como sulfuro, tiosulfato y iones ferroso, pueden producir resultados aparentes elevados de sulfito. Algunos iones metálicos, como  $\text{Cu}^{2+}$  pueden catalizar la oxidación de  $\text{SO}_3^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  cuando la muestra se expone al aire, dando así resultados bajos, el  $\text{NO}_2^-$  del aire reaccionará con  $\text{SO}_3^{2-}$  en el medio ácido y dará resultados bajos de sulfito. La adición de EDTA como agente complejante, en el momento de recoger la muestra, inhibe la catálisis de  $\text{Cu}^{2+}$  y favorece la oxidación del hierro ferroso a férrico antes del análisis. Los iones sulfuro y tiosulfato sólo deberían esperarse en muestras con determinadas descargas industriales, pero si están presentes hay que tenerlos en cuenta. El sulfuro se puede eliminar por adición de alrededor de 0.5 g de acetato de zinc y analizando el sobrenadante de la muestra depositada, sin embargo, el tiosulfato tendrá que determinarse posiblemente por un método independiente y después se obtendrá el sulfito por diferencia (Clesceri et al., 1992).

Además de las fuentes de error mencionadas anteriormente, existen otras fuentes que pueden afectar los resultados en las titulaciones con yodo. Aunque se ha observado que en soluciones ácidas tienen poco efecto; los iones de hierro, las formas oxidadas del manganeso y otros agentes oxidantes pueden causar interferencias. Es importante considerar estas interferencias o fuentes de ruido en la planificación y ejecución de las titulaciones con yodo para obtener resultados precisos y confiables (Chirnside, 1958).

### **5.2.2 Enmascaramiento de los iones**

El enmascaramiento en química se refiere al efecto mediante el cual la concentración de un ion en solución se reduce al añadir sustancias que se unen con el ion para formar sales complejas. Esto evita la formación de un precipitado o la ocurrencia de una reacción de color, impidiendo así la respuesta normal del ion. A menudo, se agrega un reactivo con el cual el ion forma un complejo soluble, lo que evita su reacción original (West, 1971).

En la literatura, existe cierta confusión en torno al enmascaramiento, ya que algunos autores no consideran la precipitación sin eliminación física del precipitado como una forma de separación física. Sin embargo, el control del pH, así como la oxidación o reducción, se consideran procesos de enmascaramiento. En estos casos, la característica esencial del

enmascaramiento es que no hay una separación física involucrada, y todo permanece en solución (Andrieu, 2006).

El uso de agentes de enmascaramiento, desempeñan un papel fundamental en la prevención de reacciones indeseadas y en la mejora de la selectividad y precisión de los análisis químicos.

- Sulfuro ( $S^{2-}$ )

El sulfuro reacciona con el yodo y lo reduce a azufre (Ec. 6) no obstante en la mayoría de los casos, los iones sulfuro no están presentes en cantidades significativas, especialmente si se añade un exceso de sulfito en la muestra (Clesceri et al., 1992).



En situaciones donde se presenten niveles significativos de iones sulfuro, es posible eliminarlos antes de la determinación del tiosulfato. Para ello, se pueden realizar tratamientos utilizando acetato de zinc o una suspensión de carbonato de zinc, que precipitarán en forma de sulfuro de zinc (Ec.7).



Al reaccionar el sulfuro con el acetato de zinc, se forma sulfuro de zinc, mientras que el acetato se mantiene en la solución.

Este tratamiento permitirá eliminar el sulfuro presente en la muestra, evitando así su interferencia en la determinación del tiosulfato. La eliminación del sulfuro antes de la determinación del tiosulfato es una práctica comúnmente utilizada para garantizar resultados confiables en el análisis químico (Clesceri et al., 1992; Wasserlauf et al., 1982).

- Sulfito ( $SO_3^{2-}$ )

El sulfito se acompleja mediante la adición de formaldehído según la reacción (Ec.8):



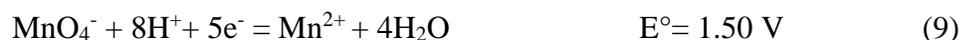
La adición de formaldehído al sulfito produce el sulfito acomplejado ( $CH_2OHSO_3^-$ ), para determinar la concentración de tiosulfato en la muestra, se realiza una titulación con una

solución valorada de yodo, registrando el volumen de yodo necesario para completar la reacción y alcanzar el punto de equivalencia (Kilroy, 1979).

En resumen, al acomplejar el sulfito con formaldehído, se forma el sulfito acomplejado, mientras que otras especies como el tiosulfato o sulfuro quedan libres. Luego, se valora la cantidad de tiosulfato presente en la muestra utilizando una solución estándar de yodo, mediante una reacción de oxidación-reducción. El volumen de solución de yodo necesario para alcanzar el punto de equivalencia se registra para calcular la cantidad de tiosulfato presente en la muestra analizada (Rolia and Barbeau, 1980).

### 5.3 Titulación con permanganato

Al igual que la titulación con yodo esta titulación es una reacción oxido-reducción, siendo el permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ) el analito, ya que es un oxidante fuerte que presenta de intenso color violeta. En disoluciones fuertemente ácidas ( $\text{pH} \leq 1$ ) se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$  incoloro (Ec. 9).



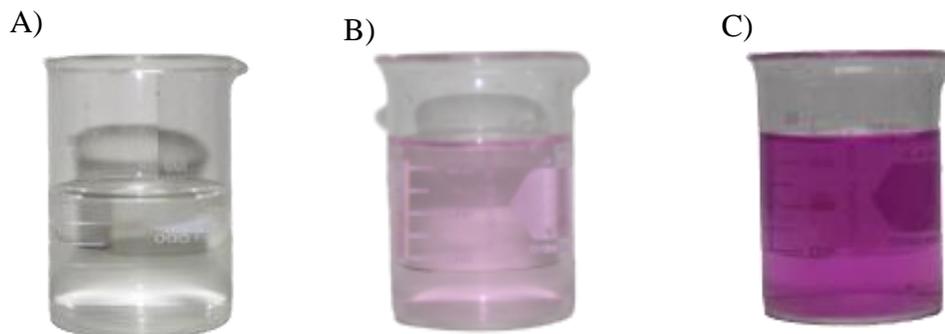
En disolución neutra o alcalina el producto de reducción es el sólido  $\text{MnO}_2$  (Ec.10) de color pardo.



En disolución fuertemente alcalina ( $\text{NaOH}$ , 2 M), se produce ion manganato (Ec.11) de color verde.



En las valoraciones en medio ácido fuertemente, el  $\text{KMnO}_4$  actúa de auto indicador, porque el producto de la reacción,  $\text{Mn}^{2+}$ , es incoloro. Como punto final se toma la aparición de un tenue color rosa del exceso de  $\text{MnO}_4^-$  (Figura 2). Si el valorante es demasiado diluido para poderse observar, se puede usar ferroína como indicador (Harris, 2012).



**Figura 2** Comparación entre la coloración producida por el permanganato, A) ausencia de permanganato, B) punto de equilibrio y C) exceso de permanganato

El permanganato es un titulante con un mayor potencial (1.5 V), lo que le permite cuantificar una mayor número de especies sulfuradas. Se dispone de una ecuación para cada especie en la Tabla 6, a excepción del sulfato, ya que está en su estado de oxidación más alto y no puede ceder electrones adicionales para reducir el permanganato. Por lo tanto, no se presenta una ecuación específica en la Tabla 6 para la reacción de oxidación del sulfato con permanganato.

**Tabla 6** Ecuaciones de la titulación con  $\text{MnO}_4^-$

Especie	Ecuación
$\text{S}^{2-}$	$1.6\text{MnO}_4^- + \text{S}^{2-} + 4.8\text{H}^+ = \text{SO}_4^{2-} + 1.6\text{Mn}^{+2} + 2.4\text{H}_2\text{O}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1.6\text{MnO}_4^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2.8\text{H}^+ = 2\text{SO}_4^{2-} + 1.6\text{Mn}^{+2} + 1.4\text{H}_2\text{O}$
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$2.8\text{MnO}_4^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2.4\text{H}^+ = 4\text{SO}_4^{2-} + 2.8\text{Mn}^{+2} + 1.2\text{H}_2\text{O}$
$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{MnO}_4^- + 2.5\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{H}^+ = 2.5\text{SO}_4^{2-} + 1.6\text{Mn}^{+2} + 1.5\text{H}_2\text{O}$

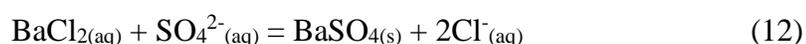
### 5.3.1 Fuentes de error propias de las titulaciones con permanganato

La titulación con permanganato puede presentar ciertos errores si se dan condiciones desfavorables como baja temperatura, baja concentración de ácido y gran volumen. Además, se puede cometer un error debido a la reducción incompleta del permanganato al titular con otros agentes reductores, para minimizar estos errores, se debe prestar atención a varios factores, como la precisión de la lectura del volumen de las soluciones, la preparación

adecuada de las soluciones, el tiempo de titulación, la agitación suficiente para homogeneizar la solución y evitar la contaminación cruzada entre las soluciones valorante y problema, también es importante tener en cuenta que la valoración del permanganato en sí misma puede ser inexacta debido a la presencia de impurezas, oxidación o reacción con el aire (Bray, 1910).

#### **5.4 Método turbidimétrico**

El método turbidimétrico para la determinación de sulfatos se basa en la reacción entre los sulfatos presentes en una muestra líquida y una solución de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ , Ec.12).



En esta reacción, los iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) presentes en la muestra reaccionan con los iones de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) agregados como reactivo. Esto resulta en la formación de un precipitado insoluble de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) y iones de cloruro en solución ( $\text{Cl}^-$ ).

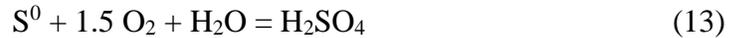
El precipitado de sulfato de bario es insoluble en agua y hace que la solución se vuelva turbia. La intensidad de la turbidez es directamente proporcional a la concentración de sulfatos presentes en la muestra. Por lo tanto, mediante la medición de la turbidez, es posible cuantificar la cantidad de sulfatos presentes en la muestra.

El procedimiento del método turbidimétrico implica agregar una cantidad conocida de solución de cloruro de bario a la muestra, permitir que la reacción se complete y luego medir la turbidez resultante utilizando un instrumento como un nefelómetro o un turbidímetro. La turbidez medida se compara con una curva de calibración previamente construida usando soluciones estándar con diferentes concentraciones conocidas de sulfatos. De esta manera, se determina la concentración de sulfatos en la muestra original (Clesceri et al., 1992).

#### **5.5. Oxidación del azufre**

Como se ha mencionado anteriormente el ciclo del azufre (S) solo se ha estudiado selectivamente para algunos iones, por eso es indispensable comprender el método de oxidación para la cuantificación.

En este proyecto se usó oxígeno (O<sub>2</sub>) como oxidante en una solución acuosa, donde se controla el oxígeno disuelto (OD) necesario para oxidación del ion S a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Ec.13, Habashi and Bauer, 1966).



El oxígeno es sólo ligeramente soluble en el agua; la cantidad real de oxígeno que puede estar presente en la solución está determinada por.

- La solubilidad del gas
- La presión parcial del gas en la atmósfera
- La temperatura
- La pureza del agua (salinidad, sólidos suspendidos).

Para la determinación de OD, se usan los electrodos de membrana sensibles al oxígeno, de tipo polarográfico o galvánico, están formados por dos electrodos sólidos de metal en contacto con un electrolito de soporte separado de la solución de prueba por una membrana selectiva. La diferencia básica entre los sistemas galvánico y polarográfico, es que en el primero la reacción del electrodo es espontánea (similar a una celda de combustible), mientras que en el segundo es necesaria una fuente externa de voltaje para polarizar el electrodo indicador. Las membranas usadas comúnmente están hechas de polietileno o fluorocarbono, debido a su permeabilidad al oxígeno molecular y a su relativa resistencia (Clesceri et al., 1992).

La formación de óxido metálico en los procesos pirometalúrgicos generalmente se expresa mediante la siguiente reacción (Ec.14).



Durante esta reacción, la formación de SO<sub>2(g)</sub> es altamente exotérmica. La conversión de sulfuro en óxido resulta en una pérdida de masa que coincide con este evento exotérmico. La temperatura a la cual comienza la oxidación de los sulfuros metálicos puede variar considerablemente, como se indica en la Tabla 7 (Dunn, 1997).

**Tabla 7** Temperaturas de inicio de la oxidación de sulfuros metálicos

Mineral	Formula química	Temperatura de la reacción (°C)	Productos reportados	Referencia
Pirita	FeS <sub>2</sub>	400	Fe, S	(Paulik et al., 1982)
		445	FeS, SO <sub>2</sub>	(Schorr et al., 1969)
		380	Fe <sub>1-x</sub> S, SO <sub>2</sub>	(Jorgensen et al., 1984)
		420	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>	(Jorgensen et al., 1982)
Millerita	NiS	535	NiS, NiSO <sub>4</sub> , NiO	(Dunn et al., 1977)
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	350	CuFeS <sub>2</sub> , FeS <sub>2</sub>	(Aneesuddin et al., 1983)
		500	CuFeS <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zn	(Henley et al., 1983)
Esfalerita	ZnS	527	ZnS, ZnO, ZnSO <sub>4</sub> , Zn	(Dimitrov et al., 1986)
		580	ZnS, ZnO, ZnSO <sub>4</sub>	

Los revestimientos de óxido pueden actuar como protectores, inhibiendo la difusión de oxígeno en el sulfuro sin reaccionar. Esta inhibición temporal de la oxidación del material interior puede promover otras transformaciones. Por ejemplo, al calentar dinámicamente la muestra dentro del revestimiento protector, se puede descomponer el sulfuro. Dado que muchos minerales de sulfuro no son estequiométricos y tienen un exceso de azufre, la descomposición puede resultar en la formación de un sulfuro estequiométrico y la liberación de azufre. Un ejemplo típico es la descomposición de la calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) a bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, Ec. 15):



La formación de sulfato puede ocurrir mediante dos reacciones posibles, la primera es la formación directa de sulfato por oxidación de sulfuro; el metal asociado al sulfuro (MS) puede oxidarse directamente en presencia de oxígeno (O<sub>2</sub>) para formar sulfato (MSO<sub>4</sub>, Ec. 16).



Esta reacción ocurre en el caso de minerales como el sulfuro de níquel (NiS, Dunn and Kelly, 1977) y el sulfuro de hierro (FeS, Kennedy et al., 1975), en el proceso de oxidación, el sulfuro cede electrones y se convierte en sulfato, mientras que el oxígeno se reduce a superóxido ( $O^{2-}$ ).

La segunda posibilidad es la sulfatación del óxido con trióxido de azufre ( $SO_3$ ), en esta secuencia de reacciones, el proceso comienza con un óxido (MO) reaccionando con oxígeno para formar dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y el correspondiente óxido metálico (Ec.17):



A continuación, el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) generado en la reacción anterior (Ec.17) reacciona con más oxígeno para formar trióxido de azufre ( $SO_3$ , Ec.18):



Luego, el trióxido de azufre ( $SO_3$ ) reacciona con el óxido metálico (MO) para formar el sulfato deseado ( $MSO_4$ , Ec.19):



Además, es posible que el sulfuro reaccione directamente con cuatro moléculas de trióxido de azufre para formar sulfato y liberar cuatro moléculas de dióxido de azufre (Ec.20):



El sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ) y el sulfato de zinc ( $ZnSO_4$ ) son ejemplos de sulfatos que se forman durante la lixiviación (Habashi et al., 1973), la formación de  $CuSO_4$  es importante en la recuperación comercial del cobre a partir de minerales, el mineral que contiene sulfuros se somete a un proceso de lixiviación con ácido sulfúrico diluido utilizando tratamientos adicionales (biooxidación, oxidación a alta presión, entre otros) para disolver los sulfuros para formar sulfatos de cobre. Luego, la solución que contiene  $CuSO_4$  se puede recuperar mediante precipitación o electrólisis (Davenport et al., 2002).

La formación de sulfatos es un proceso exotérmico, pero la reacción es relativamente lenta y ocurre en un amplio intervalo de temperaturas. Se ha observado este fenómeno en la

oxidación de la valleriita, calcopirita, sulfuros de níquel, y pentlandita (Dunn, 1997), la formación de capas de sulfato también puede inhibir la difusión de oxígeno.

### **5.5.1 Medición del oxígeno disuelto (OD)**

El oxígeno disuelto (OD) desempeña un papel crucial en la respiración de los microorganismos aerobios y otras formas de vida aerobia. Sin embargo, la solubilidad del oxígeno en el agua es limitada y su cantidad real en la solución depende de varios factores.

- a. Solubilidad del gas, la capacidad del oxígeno para disolverse en el agua depende de sus propiedades físicas y químicas.
- b. Presión parcial del gas en la atmósfera, la presencia de oxígeno en la atmósfera ejerce una influencia directa en la cantidad de oxígeno que puede disolverse en el agua.
- c. Temperatura, la temperatura afecta la capacidad del agua para retener oxígeno. A temperaturas más bajas, el agua puede contener más oxígeno disuelto.
- d. Pureza del agua, la salinidad y los sólidos suspendidos presentes en el agua pueden afectar la capacidad de disolución del oxígeno.

Los electrodos de membrana sensibles al oxígeno, como los polarográficos o galvánicos, constan de dos electrodos sólidos de metal en contacto con un electrolito de soporte separado de la solución de prueba por una membrana selectiva. Estos electrodos permiten medir de forma precisa la concentración de oxígeno disuelto en una muestra (Clesceri et al., 1992).

Existen diferencias entre los sistemas galvánicos y polarográficos. En el sistema galvánico, la reacción del electrodo es espontánea, mientras que en el sistema polarográfico se requiere una fuente externa de voltaje para polarizar el electrodo indicador. Las membranas utilizadas comúnmente están fabricadas con polietileno o fluorocarbono debido a su permeabilidad al oxígeno molecular y su resistencia relativa.

El HI98193 es un medidor avanzado de oxígeno disuelto basado en microprocesadores. Este instrumento incluye funciones específicas y automatizadas para obtener resultados de laboratorio en condiciones industriales. Todas las mediciones se compensan automáticamente en función de la temperatura. Además, el medidor permite la compensación manual de la salinidad en el agua, lo que proporciona una determinación precisa de la

concentración de oxígeno disuelto en aguas saladas. Gracias a su barómetro interno, el instrumento también puede compensar automáticamente los cambios en la presión barométrica, eliminando la necesidad de tablas, información de altitud o información de presión barométrica externa (HANNA, 2022)

## **5.6. Determinación de la concentración de azufre por el método LECO**

El análisis de azufre se lleva a cabo mediante el método de combustión a alta temperatura con detección infrarroja no dispersiva (NDIR). La muestra, que puede ser una amplia variedad de materiales orgánicos e inorgánicos, se coloca en un bote de combustión dentro de un horno regulado con una atmósfera de oxígeno puro. Posteriormente, se quema la muestra a altas temperaturas (generalmente alrededor de 1350 °C) en el ambiente de oxígeno.

Durante la combustión, el azufre presente en la muestra se oxida y se libera como gas de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). A medida que los gases de combustión avanzan por el sistema, los gases de SO<sub>2</sub> son conducidos hacia las celdas de detección infrarroja no dispersiva (NDIR).

Las celdas NDIR se basan en el principio absorción de energía infrarroja (IR) por el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en longitudes de onda específicas dentro del espectro IR. A medida que los gases de SO<sub>2</sub> pasan a través de las celdas de absorción IR, la cantidad de energía IR absorbida está directamente relacionada con la concentración de SO<sub>2</sub> presente.

El instrumento realiza mediciones cuantitativas basadas en las señales absorbidas por el dióxido de azufre en las células NDIR, y esto permite determinar la cantidad de azufre presente en la muestra original. El proceso de análisis se controla mediante software especializado que calcula y registra los resultados para su posterior análisis e interpretación (LECO, 2022).

Este método de combustión con detección infrarroja no dispersiva es altamente preciso y confiable para determinar las concentraciones de azufre en una amplia variedad de materiales, y se utiliza ampliamente en diversas industrias donde la medición precisa de azufre es esencial para garantizar la calidad y el cumplimiento de las normativas.

## 6. Desarrollo experimental

El desarrollo experimental se llevó a cabo con el objetivo de evaluar y determinar la concentración de diferentes soluciones sintéticas de especies sulfuradas, en función de su complejidad. Las especies analizadas incluyeron  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ , se realizaron una serie de reacciones, comenzando por la conocida reacción entre  $I_3^-$  y  $S_2O_3^{2-}$ , así como la reacción entre  $KMnO_4^-$  y  $S_4O_6^{2-}$ .

Para ello, se prepararon soluciones individuales de cada especie química, seguidas de la preparación de mezclas que contenían combinaciones específicas de estas especies. Finalmente, se emplearon NaHS y  $Na_2S$  en el proceso experimental.

Se llevaron a cabo todas las titulaciones utilizando una solución de  $I_3^-$  (0.001 M), la cual se preparaba diariamente para garantizar su estabilidad y evitar su descomposición, como indicador visual para detectar el punto final de la titulación, se empleó una solución de almidón soluble al 0.12%. Para la titulación con  $KMnO_4^-$  se utilizó una solución con una concentración de 0.004 M.

Con el fin de controlar el pH de las soluciones se utilizaron alícuotas de ácido sulfúrico, se contó con la ayuda de una jeringa Hamilton de 1 microlitro (1  $\mu$ l), lo cual contribuyó a obtener una mayor precisión en la adición del titulante.

Estos métodos y precauciones aseguraron resultados confiables y reproducibles en el desarrollo de las titulaciones.

El equipo experimental empleado en este estudio está compuesto por los siguientes elementos (Figura 3).

- Parrilla de agitación magnética (Guardian 5000 OHAUS)
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL
- Jeringas comerciales (1 ,5 y 20 ml)
- Jeringa (Hamilton 80100, 1  $\mu$ l)

- Electrodo de pH (Oakton 35805)
- Medidor multiparámetro pH, ORP, Temperatura, (Hanna 5521)



**Figura 3** Equipo experimental

### 6.1. Soluciones sintéticas

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de las especies sulfuradas en un medio acuoso, se realizaron pruebas utilizando técnicas de titulación yodométrica y titulación con permanganato. Se prepararon soluciones sintéticas y se realizaron mezclas de estas especies como se detalla en la Tabla 8. En cada caso, se utilizó una concentración conocida de cada especie a cuantificar a 0.01 M y se llevó a cabo la titulación utilizando tanto con  $\text{KMnO}_4^-$  como  $\text{I}_3^-$ .

Se consultó la literatura y se constató que el tetrionato ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ) no reacciona con  $\text{I}_3^-$  debido a su inestabilidad. Por lo tanto, se optó por utilizar el  $\text{KMnO}_4^-$  como titulante más fuerte en este caso.

Adicionalmente, se determinó que el sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) al representar el estado más oxidado de las especies sulfuradas, no reacciona con ninguno de los titulantes utilizados. Por lo que se cuantifica con el método del turbidímetro.

**Tabla 8** Soluciones sintéticas preparadas de especies sulfuradas

Especies	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
$S^{2-}$	x					x	x	x	x							x
$S_2O_3^{2-}$		x				x				x	x	x				x
$S_4O_6^{2-}$			x				x			x			x	x		x
$SO_3^{2-}$				x				x			x		x		x	x
$SO_4^{2-}$					x				x			x		x	x	x

De esta manera, se exploraron diferentes técnicas y titulantes para obtener información más completa sobre el comportamiento de las especies sulfuradas en solución acuosa.

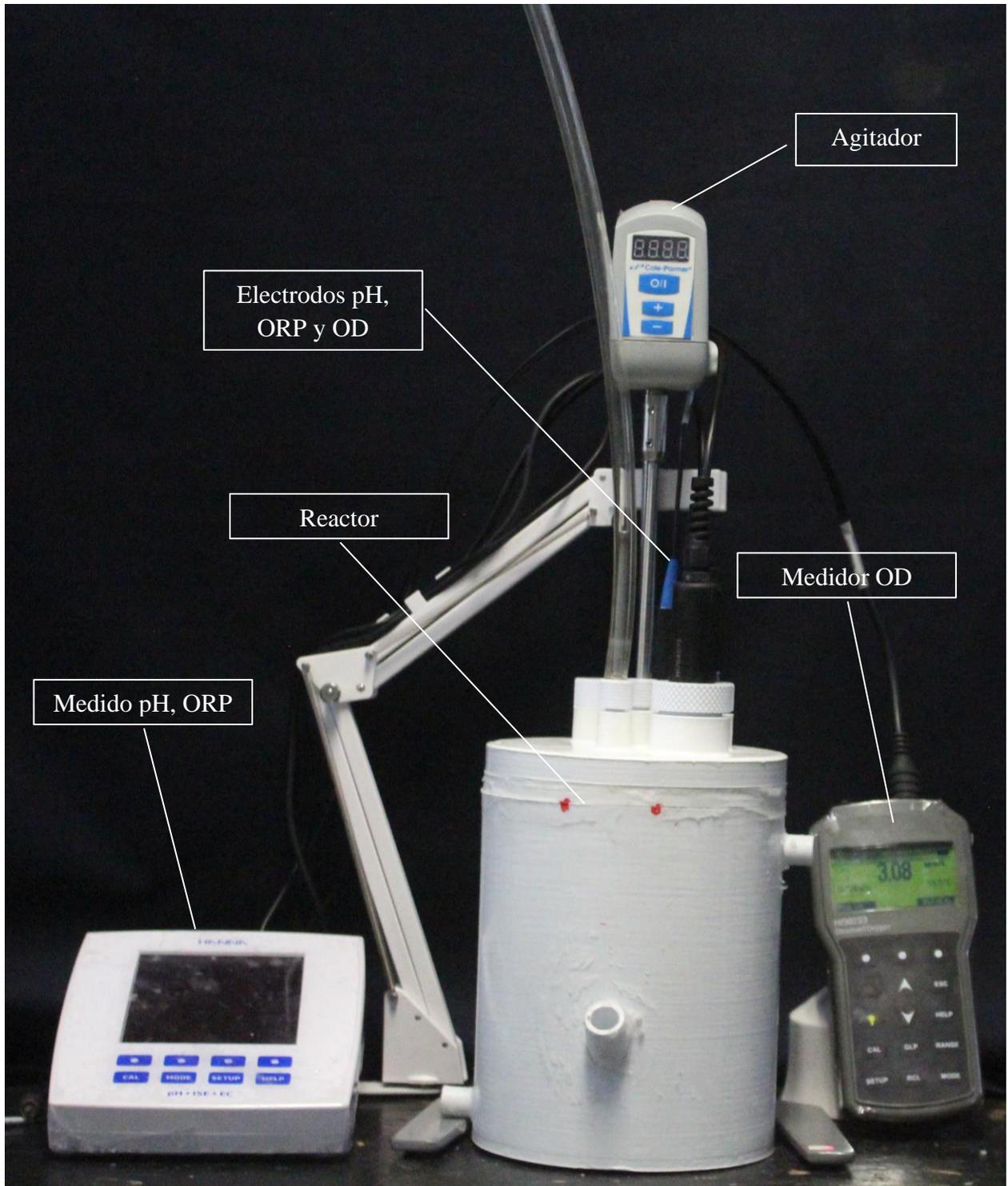
## 6.2. Oxidación de NaHS.

Después de evaluar y validar el método de cuantificación de las especies sulfuradas, se procedió a realizar un proceso experimental con el objetivo de observar el comportamiento de oxidación del sulfuro ( $S^{2-}$ ) presente en el hidrosulfuro de sodio (NaHS) como reactivo. Para lograrlo, se diseñó y fabricó un reactor que permitiera un control óptimo de las condiciones de reacción (Anexo).

El reactor se diseñó para permitir un control preciso de la temperatura mediante el uso de un baño de temperatura. Además, se incorporó la capacidad de inyectar oxígeno y nitrógeno según fuera necesario.

El reactor cuenta con dos electrodos que monitorean continuamente el pH y el potencial de oxidación-reducción (ORP). Además, se incluyó un electrodo de membrana para medir el oxígeno disuelto (OD) en la solución. Para evitar la acumulación de presión, se incorporó una salida de aire en el reactor.

La agitación de los reactivos dentro del reactor se logró mediante el uso de un agitador mecánico (caframo BDC-250) que garantiza una mezcla homogénea de los componentes (Figura 4).



**Figura 4** Reactor experimental.

Este reactor es fundamental para determinar la oxidación del ion sulfuro ( $S^{2-}$ ) y la formación de especies sulfuradas, especialmente el sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) que es la forma más oxidada del

azufre. Además, se buscó verificar la viabilidad del análisis de estas especies utilizando hidrosulfuro de sodio (NaHS), un compuesto ampliamente utilizado en la industria metalúrgica como agente precipitante en la separación de cobre y molibdeno.

Con el estudio de la oxidación del NaHS en presencia de oxígeno se monitorean las reacciones establecidas en la Tabla 9 que abarca desde el sulfuro ( $S^{2-}$ ) hasta el sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), se logró observar y comprender mejor el proceso. El sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) se identificó como la especie más oxidada y final en el ciclo de oxidación del azufre.

**Tabla 9** Reacciones de oxidación de los sulfuros

Especie	Reacción de oxidación	$\Delta G^0$ (Kcal)
$S^{2-}$	$2S^{2-} + 2O_2 + 2H^+ = S_2O_3^{2-} + H_2O$	-927.73
$S_2O_3^{2-}$	$4S_2O_3^{2-} + O_2 + 4H^+ = 2S_4O_6^{2-} + 2H_2O$	-480.20
$S_4O_6^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 1.5 O_2 + 3 H_2O = 4SO_3^{2-} + 6H^+$	-194.50
$SO_3^{2-}$	$2SO_3^{2-} + O_2 = 2 SO_4^{2-}$	-515.63

Este conocimiento es especialmente relevante en la industria metalúrgica de la obtención de concentrados de cobre por flotación, ya que permite comprender cómo el NaHS actúa como un agente reductor en la separación del cobre y el molibdeno. Con la adición de NaHS se proporcionan los iones  $S^{2-}$  necesarios para precipitar el cobre y separarlo del molibdeno.

### 6.2.1 Prueba experimental de la oxidación del NaHS

Al igual que en las soluciones sintéticas, se llevó a cabo un proceso experimental para investigar la oxidación del sulfuro. En este proceso, se realizaron pruebas a diferentes niveles de pH y concentraciones de NaHS (Tabla 10). Con el fin de mantener un control preciso del pH durante las titulaciones, se usó una solución buffer.

En primer lugar, se utilizó un buffer (ácido acético/acetato) para ajustar el pH a 7. Este buffer fue seleccionado para evitar interferencias con las titulaciones y permitir un seguimiento preciso de los cambios en el sistema.

Además, se empleó un buffer de carbonato/bicarbonato para alcanzar un pH de 10.

Finalmente, para alcanzar un pH de 12, se añadió NaOH al sistema. El NaOH es una base fuerte comúnmente utilizada para ajustar el pH a niveles alcalinos.

**Tabla 10** Oxidación de NaHS con oxígeno saturado, 500%, 25 °C y 574 mmHg a diferentes valores de pH

Concentración NaHS (M)	pH
0.01	6 10 12

Con el fin de estudiar la oxidación del sulfuro, se llevaron a cabo todas las pruebas a una temperatura constante de 25 °C. Para medir la oxidación del sulfuro a partir del NaHS, se analizó la pureza del reactivo utilizando el equipo LECO, el cual proporcionó el porcentaje de sulfuro presente.

El método de preparación del reactor consistió en inyectar nitrógeno en el agua desionizada para eliminar el oxígeno disuelto hasta alcanzar una concentración de oxígeno igual a cero medido mediante un electrodo de membrana de oxígeno disuelto (OD). Posteriormente, se agregó NaHS a la solución y se saturó con oxígeno hasta alcanzar un 500% de saturación (30 ppm) de OD a 25°C y una presión de 574 mmHg, correspondiente a la Ciudad de México.

Para mantener un flujo constante de oxígeno, se utilizó un rotámetro que controla la inyección a un flujo de 0.05 l/min. Además, se mantuvo una agitación constante a 600 rpm mediante el uso de un agitador mecánico (Caframo).

## 7. Resultados

### 7.1 Efectos soluciones sintéticas.

El estudio de las soluciones sintéticas se dividió en tres etapas. En la primera etapa, se determinaron las concentraciones mínimas detectables para cada método en una solución independiente. Se utilizó la titulación con triyoduro para analizar el sulfuro, tiosulfato y sulfito. El tetrionato se cuantificó mediante la titulación con permanganato, mientras que la cuantificación de la concentración del sulfato se analizó utilizando el método del turbidímetro, en la Tabla 11, se comparan las concentraciones detectadas experimentalmente con las concentraciones teóricas esperadas para cada reactivo a partir de estas comparaciones, se calcula el error porcentual (menor que 2.8%), que indica que las concentraciones detectadas a las concentraciones teóricas esperadas, tienen una alta precisión en las mediciones.

Los resultados demuestran que los métodos de titulación y el método del turbidímetro utilizados son precisos y confiables para determinar las concentraciones de los reactivos analizados. Estos resultados respaldan la validez y confiabilidad de los procedimientos utilizados en el estudio de las soluciones sintéticas.

**Tabla 11** Determinación de la concentración mínima calculada

Reactivo	Concentración (ppm) detectada	Concentración (ppm) teórica	Error (%)
P1, S <sup>2-</sup>	1.03	1.00	2.80
P2, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.00	1.00	0.30
P3, S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	5.06	5.00	1.14
P4, SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.99	1.00	0.09
P5, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.04	10.00	0.44

En la segunda etapa, se llevó a cabo el estudio de la mezcla de especies con una concentración uniforme (0.1 M para cada especie). Específicamente, se analizaron las soluciones P6 a P16, como se indica en la Tabla 6. Estas pruebas nos proporcionaron información sobre el consumo de yoduro y permanganato durante el proceso (Tabla 12).

**Tabla 12** Cuantificación de las mezclas de especies sulfuradas

Prueba	Reactivos	Gasto ml de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0.1 M)	Gasto ml de MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (0.04 M)
P6	S <sup>2-</sup> - S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.60	7.98
P7	S <sup>2-</sup> - S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	1.02	13.47
P8	S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.00	5.04
P9	S <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.00	4.03
P10	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	0.50	13.5
P11	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.50	5.00
P12	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.00	4.07
P13	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.02	8.54
P14	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.00	7.61
P15	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.03	1.02
P16	S <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.47	16.48

Estas pruebas nos revelan la existencia de más de una reacción entre el titulante y la solución problema. Sin embargo, debido a la presencia de una mezcla de iones, no fue posible utilizar ninguna de las ecuaciones establecidas.

Por lo tanto, se procedió a la tercera etapa, en la cual se empleó el enmascaramiento de las especies sulfuradas.

## 7.2 Determinación de especies sulfuradas por enmascaramiento

Para la determinación de la concentración de más de una especie sulfurada presente en el sistema se realiza una serie de titulaciones para identificar directa o indirecta la concentración de cada especie presente en la solución. El procedimiento se lleva a cabo mediante el uso de 5 titulaciones con alícuotas de 1 ml de la solución problema.

Se realizaron tres titulaciones utilizando triyoduro (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) como agente titulante (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>). Además, una alícuota será cuantificada con el uso de permanganato (T<sub>4</sub>) y la última alícuota será cuantificada mediante el método turbidimétrico (T<sub>5</sub>).

En la primera titulación, T<sub>1</sub>, se identificarán las especies intermedias del azufre, como sulfuro (S<sup>2-</sup>), tiosulfato (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) utilizando I<sub>3</sub><sup>-</sup>. No es necesario agregar enmascarantes en esta titulación.

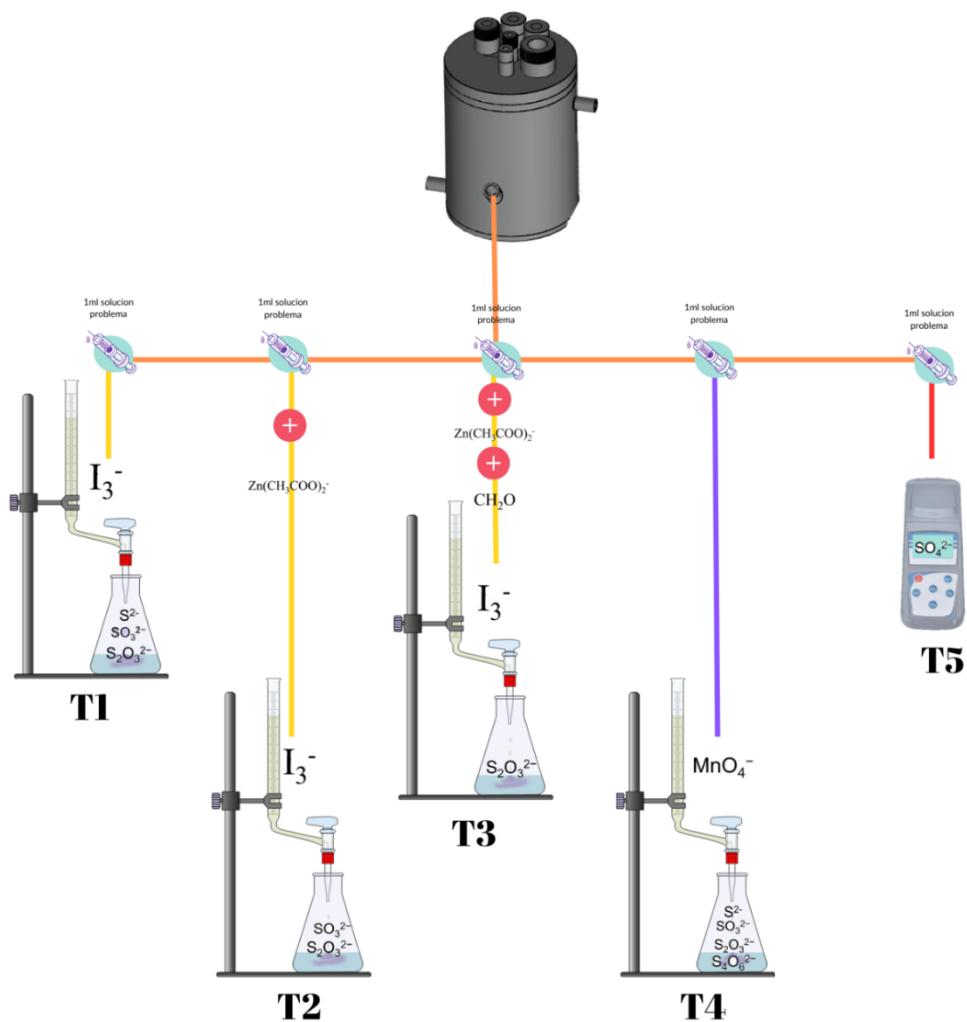
En la segunda titulación, T<sub>2</sub>, se identificará el tiosulfato (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), enmascarando el sulfuro (S<sup>2-</sup>) con acetato de zinc (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub><sup>-</sup>), Ec. 7.

La tercera titulación, T<sub>3</sub>, se enfocará en la cuantificación del tiosulfato (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>), enmascarando el sulfuro (S<sup>2-</sup>), con acetato de zinc (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Ec. 7) y el sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) con formaldehído (CH<sub>2</sub>O ,Ec. 8).

Para la cuantificación del tetrionato (S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>) por titulación T<sub>4</sub>, se determina por diferencia, considerando que el permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) también cuantifica las especies intermedias del azufre. Se toma una alícuota de 1 ml con la misma solución . La diferencia obtenida en comparación con la titulación de los sulfuros intermedios (T1) se considerará en la determinación de la concentración de tetrionato.

Por último, para cuantificar el sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) se emplea el método turbidimétrico según los métodos normalizados (Clesceri et al., 1992). Se preparará una alícuota de la solución problema en 14 mL de agua y 3 mL de una solución tampón establecida en los métodos normalizados. La cantidad de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) presente en la muestra se determinará mediante la reacción de formación de precipitado descrita en la ecuación Ec.13:

Para una mejor comprensión del proceso de titulación se presenta la Figura 5.



**Figura 5.** Diagrama de determinación de las especies sulfuradas

La tercera etapa de titulación de la mezcla de especies se empleó el enmascaramiento de las especies sulfuradas. Para ello, se utilizó la solución P16 ( $S^{2-}$ -  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) de la Tabla 6, los resultados se presentan en la Tabla 13, donde se determinó la concentración de cada especie con un error menor que 3%.

**Tabla 13** Cuantificación de las especies sulfuradas

Especie	Ecuación	Gasto	Concentración		Error %
			Teórica (M)	Calculada (M)	
S <sup>2-</sup>	$S^{2-} + I_3^- = S^0 + 3I^-$	T1-T2	0.10	0.102	2.00
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$2S_2O_3^{2-} + I_3^- = S_4O_6^{2-} + 3I^-$	T3	0.10	0.100	0.00
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	$2.8MnO_4 + S_4O_6^{2-} + 2.4H^+ = 4SO_4^{2-} + 2.8Mn^{2+} + 1.2H_2O$	T1-T4	0.10	0.097	3.00
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$SO_3^{2-} + I_3^- + H_2O = SO_4^{2-} + 3I^- + 2H^+$	T2-T3	0.10	0.100	0.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$BaCl_{2(aq)} + SO_{4(aq)}^{2-} = BaSO_{4(s)} + 2Cl_{(aq)}^-$	T5	0.10	0.100	0.00

## 7.1 Efecto de la oxidación del NaHS con oxígeno.

### 7.1.1 Determinación de la pureza del reactivo.

El hidrosulfuro de sodio (NaHS·nH<sub>2</sub>O) utilizado en forma de hojuelas de color amarillo (Figura 6) es ampliamente utilizado en la industria metalúrgica como depresor del cobre en la separación de cobre-molibdeno. Sin embargo, debido a su susceptibilidad a la hidratación, no se garantiza su pureza en su forma original.



**Figura 6** Hojuelas de NaHS (Sigma aldrich)

Con el objetivo de optimizar los procesos y reducir el impacto ambiental, las empresas han comenzado a buscar formas de minimizar el consumo excesivo de este reactivo. En ese sentido, se llevó a cabo un estudio para determinar el porcentaje de azufre presente en la

muestra mediante técnica del LECO. Este análisis se realizó en tres partes distintas del reactivo.

- A) La parte superior, que está expuesta a las condiciones ambientales al abrir el frasco.
- B) La parte media del frasco.
- C) La parte inferior.

Este enfoque nos permitió obtener un resultado preciso para determinar la concentración de azufre en el reactivo, lo cual es fundamental para una preparación. Los resultados obtenidos revelaron un promedio de azufre del 41.6% con una pureza del 74.9% (Tabla 14).

**Tabla 14** Determinación de la pureza NaHS

Muestra	Carbono medio (%)	Azufre medio (%)	Pureza del reactivo (%)
A	0.1%	45.4%	79.4%
B	-0.3%	39.2%	68.5%
C	-0.4%	43.9%	76.8%
	Promedio		74.9%

Estos hallazgos son de gran importancia, ya que contribuyen a optimizar el consumo de este reactivo en los procesos minero-metalúrgicos, permitiendo reducir las emisiones al medio ambiente. Al implementar estrategias que mejoren la eficiencia en el uso del reactivo, se avanza hacia prácticas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente en la industria metalúrgica.

### 7.1.2 Oxidación del NaHS

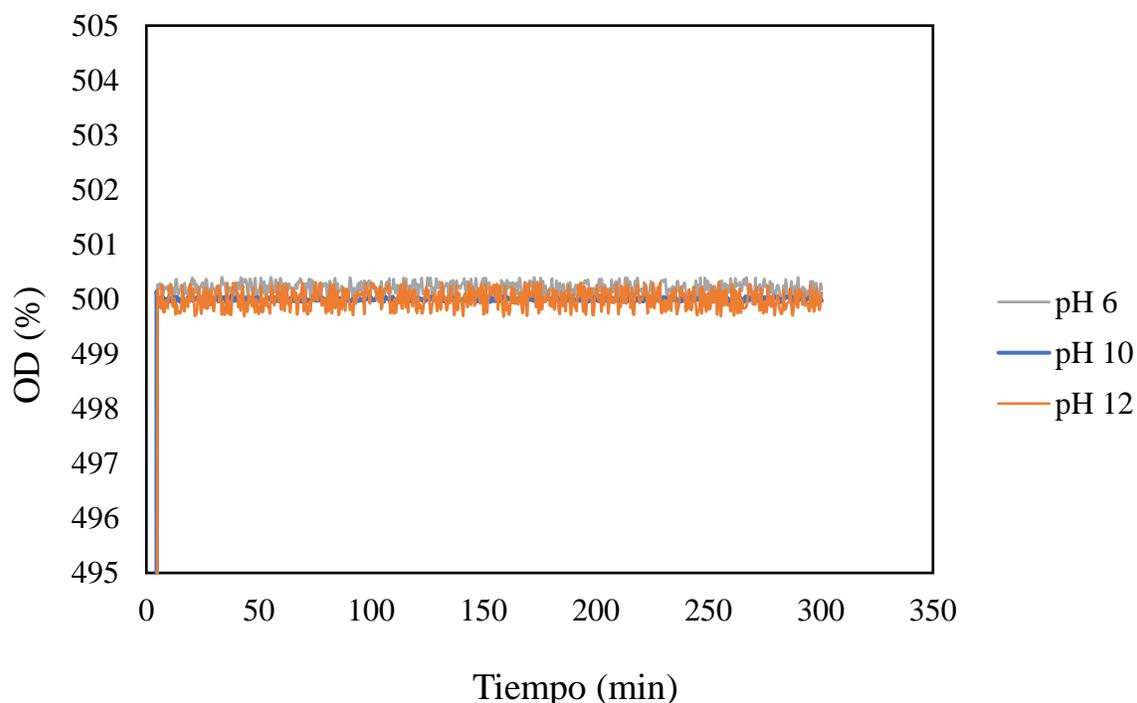
Para la determinación de especies sulfuradas se llevó a cabo un estudio de oxidación del sulfuro ( $S^{2-}$ ) a sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) utilizando una solución 0.01 M de NaHS mediante la siguiente reacción química (Ec. 21):



El procedimiento consistió en inyectar un flujo continuo de oxígeno a una tasa de 0.5 l/min para saturar las soluciones al 500% de la concentración de oxígeno disuelto (OD), equivalente a 30 mg/l. Cada prueba se mantuvo durante 5 horas bajo condiciones de

temperatura de 25 °C y una presión de 574 mmHg. La saturación de oxígeno se alcanzó a los 2 minutos.

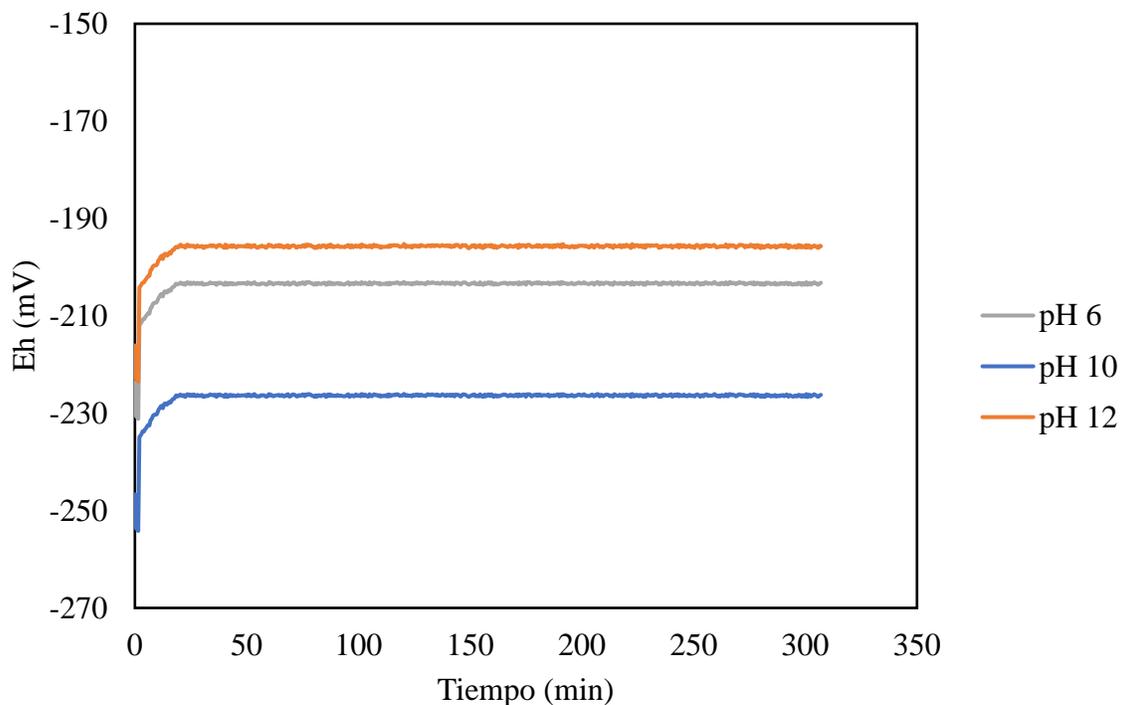
En la Figura 7 se puede observar cómo, después de los 2 minutos, el nivel de OD presenta resistencia para mantenerse estable debido al consumo de oxígeno por parte del sulfuro presente en la solución



**Figura 7** Saturación a 500% de OD a diferentes niveles de pH, a una temperatura de 25 °C y una presión de 574 mmHg.

La oxidación del NaHS mediante O<sub>2</sub> a diferentes valores de pH (6.10.12) revela una variación significativa en los mV registrados. A pH 12, se obtiene un valor de -195 mV vs SHE, mientras que a pH 10 se registra -226 mV vs SHE (Figura 8), estas variaciones en las lecturas pueden atribuirse a la formación de distintas especies de azufre durante el proceso de oxidación del sulfuro.

La presencia de diferentes especies de azufre en la solución durante la oxidación puede influir en el potencial de oxidación-reducción (Eh) medido. A pH más alto, como en el caso de pH 12, es probable que se formen especies de azufre con propiedades más oxidantes que a pH 10 los que son responsables del potencial (Eh) del medio.

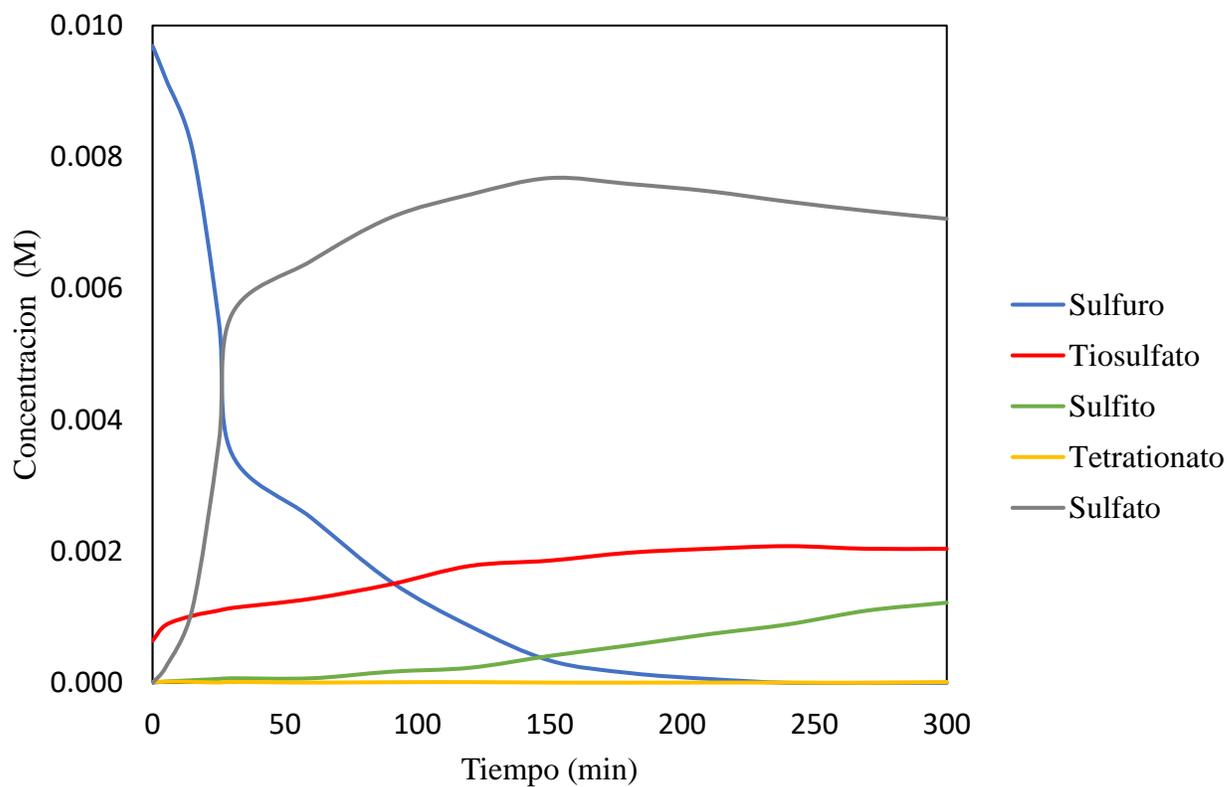


**Figura 8** Potencial de reducción (Eh) a diferentes niveles de pH, a una temperatura de 25 °C y una presión de 574 mmHg.

A pH 10, el potencial se ve influenciado principalmente por la presencia del tiosulfato ( $E^0=0.23$  V a 25 °C) y sulfito ( $E^0=0.17$  V a 25 °C), ya que son las especies más reductoras y se encuentran en mayor concentración a estas condiciones (Figura 9).

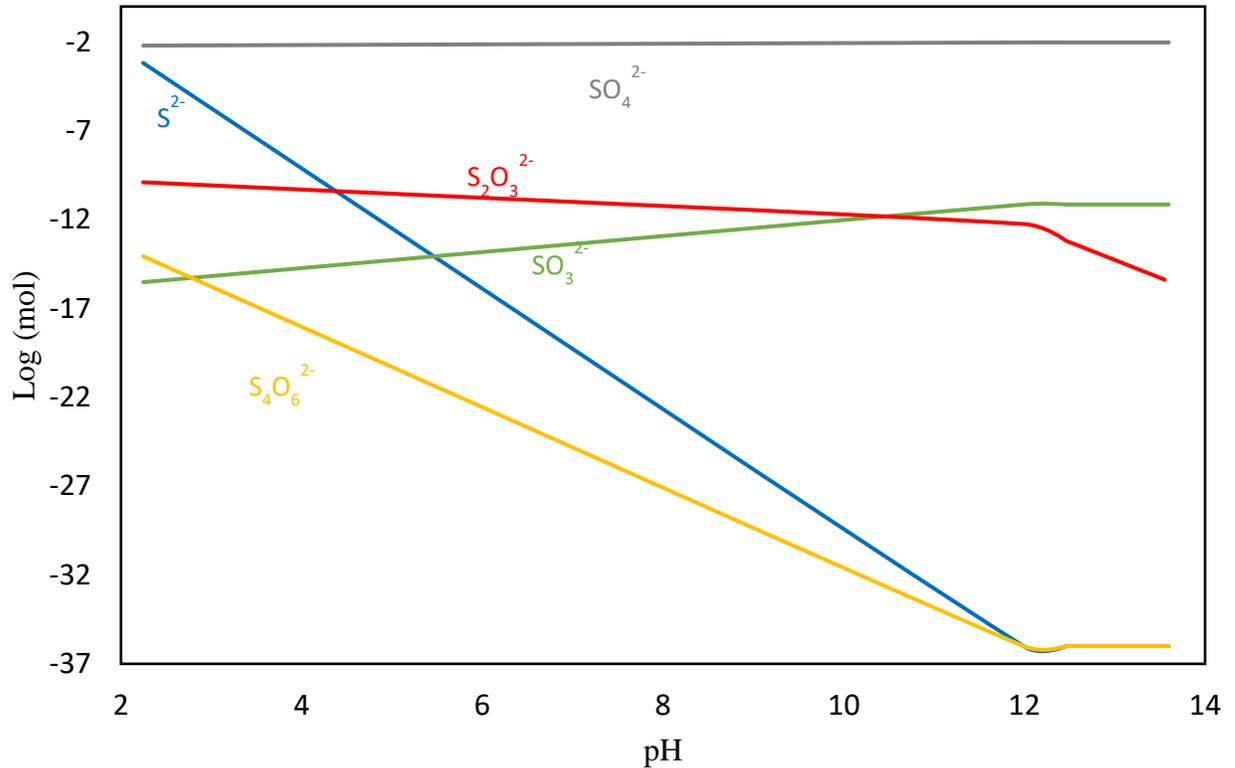
### 7.1.3 Efecto del pH

De acuerdo con la Ec 22, es posible llevar a cabo la oxidación del sulfuro ( $S^{2-}$ ) a sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) en una solución acuosa utilizando oxígeno. Los resultados de las pruebas confirman esta reacción, no obstante, la oxidación del sulfuro no ocurre de manera directa, si no involucra la formación especies de oxidación intermedias como el tiosulfato y sulfato. Estas etapas de oxidación se ilustran en la Figura 9, que muestran la evolución del sulfuro a sus especies oxidadas a pH 6.



**Figura 9** Oxidación del sulfuro (0.01 M) a pH 6 con flujo de 0.5 l/min de O<sub>2</sub>, 25 °C y 574 mmHg"

A pH 6 se observa la distribución de la concentración de las especies sulfuradas, destacando el sulfato como la especie predominante. Estos resultados muestran la predominancia de sulfato seguido por las especies intermedias ( $S_2O_3^{2-}$  y  $SO_3^{2-}$ ), estos resultados fueron validados con el comportamiento termodinámico (Figura 10).



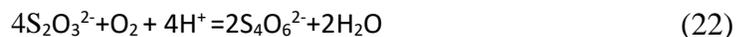
**Figura 10** Diagrama de distribución de especies del sistema  $S^{2-} - O_2$ , 0.01 M  $S^{2-}$  y 0.02 M  $O_2$  a 25 °C

No obstante, es fundamental considerar que la aparición de cada especie sulfurada (sulfuro, tiosulfato, sulfito, tetrionato y sulfato) está fuertemente influenciada por la cinética de la oxidación, la velocidad del proceso puede variar dependiendo de las condiciones específicas del medio, como la concentración de reactivos, la temperatura, la presión y pH.

En este caso el pH desempeña un papel crucial en el equilibrio ácido-base de las especies presentes en la solución. A diferentes valores de pH, las especies sulfuradas pueden existir en formas iónicas y no iónicas, y la proporción entre estas formas puede cambiar afectando la cinética de las reacciones de oxidación.

En condiciones alcalinas, se promueve el incremento de la concentración de los iones hidroxilo ( $OH^-$ ) y la reducción de oxígeno, promoviendo la oxidación del sulfuro y otras especies sulfuradas hacia el sulfato. Por otro lado, en medios más ácidos, con mayores concentraciones de iones hidronio ( $H^+$ ), algunas especies pueden mantenerse en su forma no iónica, lo que puede ralentizar la velocidad de oxidación.

Es importante destacar que durante estas pruebas no se detectó la presencia de tetrionato ( $S_2O_6^{2-}$ ) debido a que su formación requiere un medio ácido (Ec. 22) además el tetrionato en medio alcalino puede descomponerse por sulfito (Ec 23):

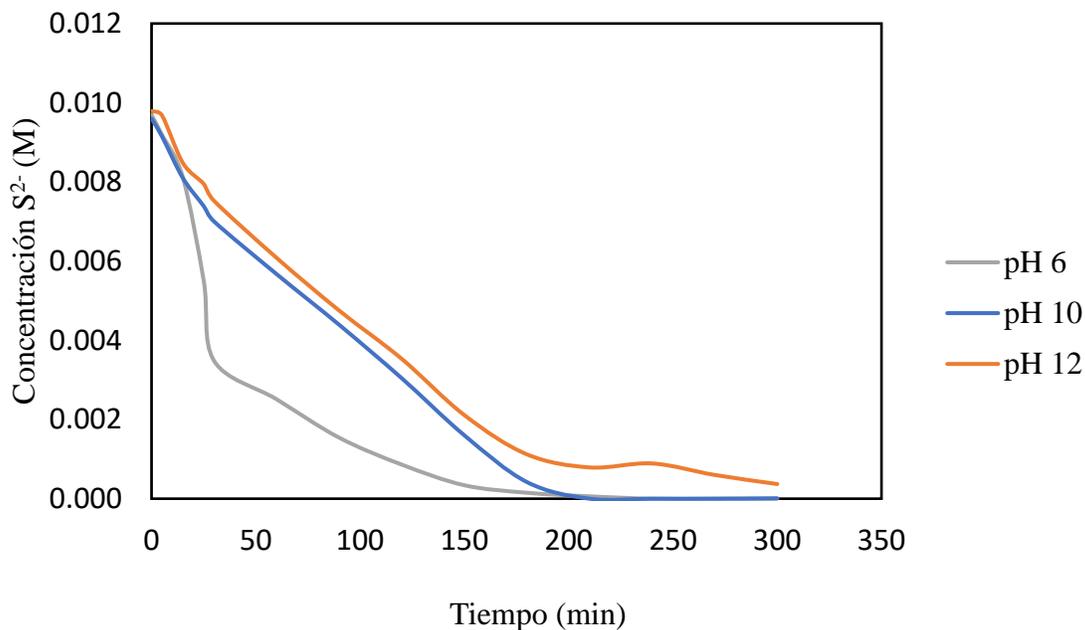


En presencia de hidróxido ( $OH^-$ ), el tetrionato se reduce a tritionato ( $S_3O_6^{2-}$ ) y tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ), mediante la reacción (Ec.24).



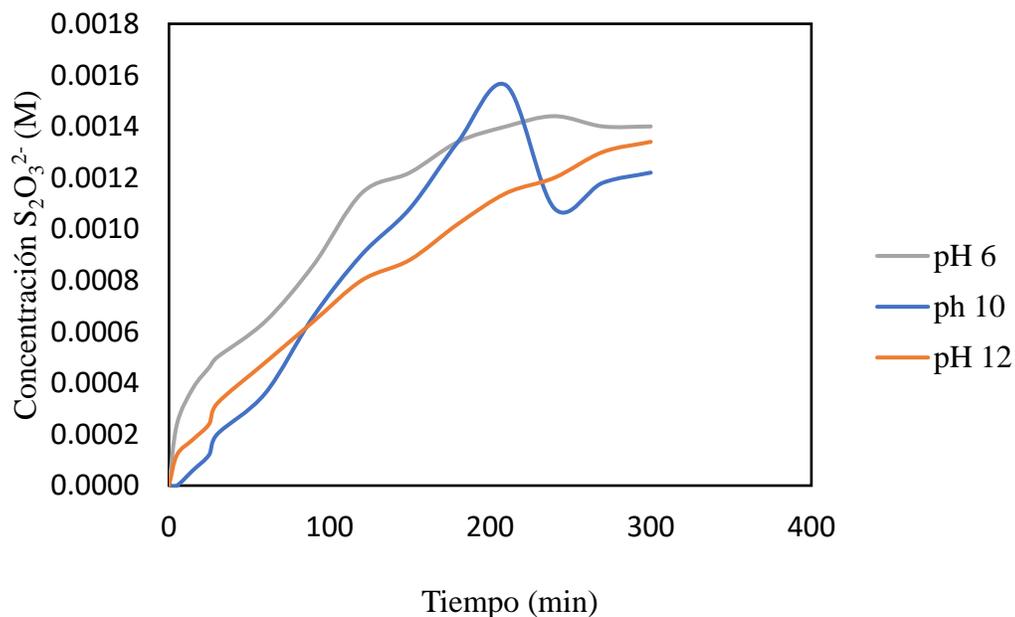
Esto sugiere que, en presencia de una gran cantidad de sulfito, el tetrionato puede reducirse a tiosulfato y tritionato (Rolia and Barbeau, 1980).

En la Figura 11, se observa cómo el oxígeno oxida gradualmente el sulfuro ( $S^{2-}$ ) y la cinética de esta reacción se ve afectado por el pH, a pH más ácido, el consumo de sulfuro es más rápido, con una reducción de la concentración del 74.19% de la concentración de sulfuro en la primera hora a pH 6. En cambio, en condiciones alcalinas, en pH 12, el consumo de sulfuro es más lento, llegando solo el 37.41%, mientras que a pH 10 se alcanza un 41.61% de consumo en la misma cantidad de tiempo. Aunque el sulfato predomina, las demás especies intermedias también están presentes, y demuestra que no todo el sulfuro se oxida a sulfato inmediatamente.



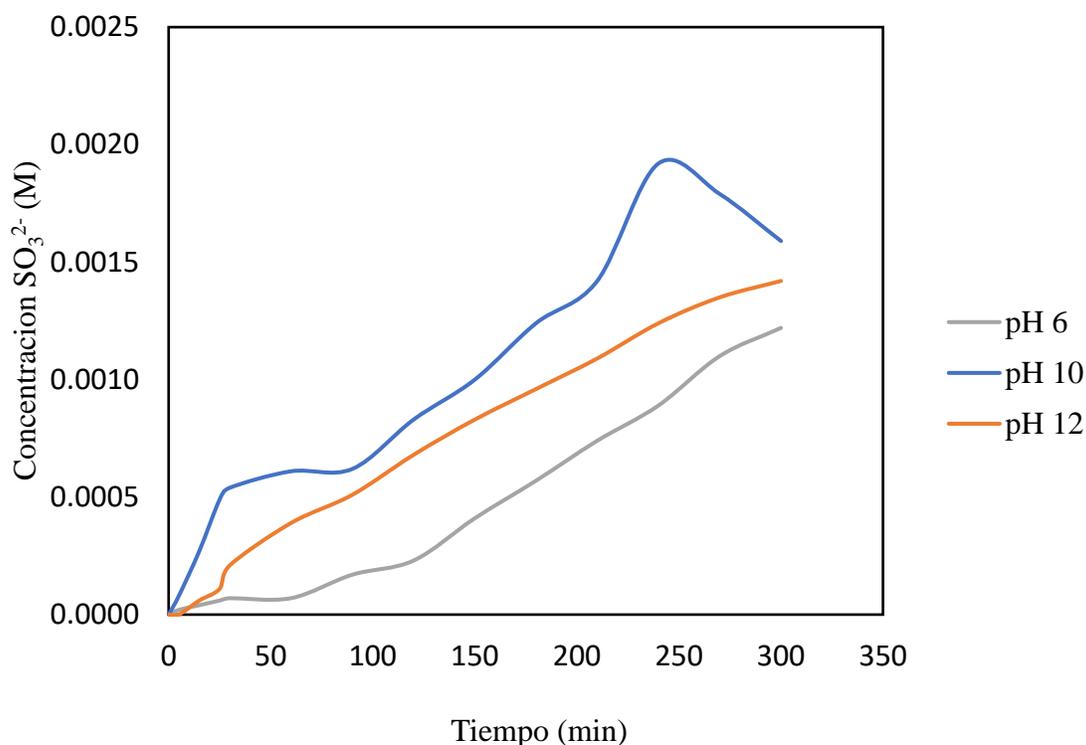
**Figura 11** Efecto del pH en la oxidación de 0.01 M  $S^{2-}$  con oxígeno a 25 °C

En la Figura 12, se puede observar el incremento de la concentración del tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) con respecto al tiempo. A pH 6, el tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) se favorece su formación en comparación con los pH 10 y 12, este comportamiento esta relacionado a su zona de estabilidad (Figura 10).



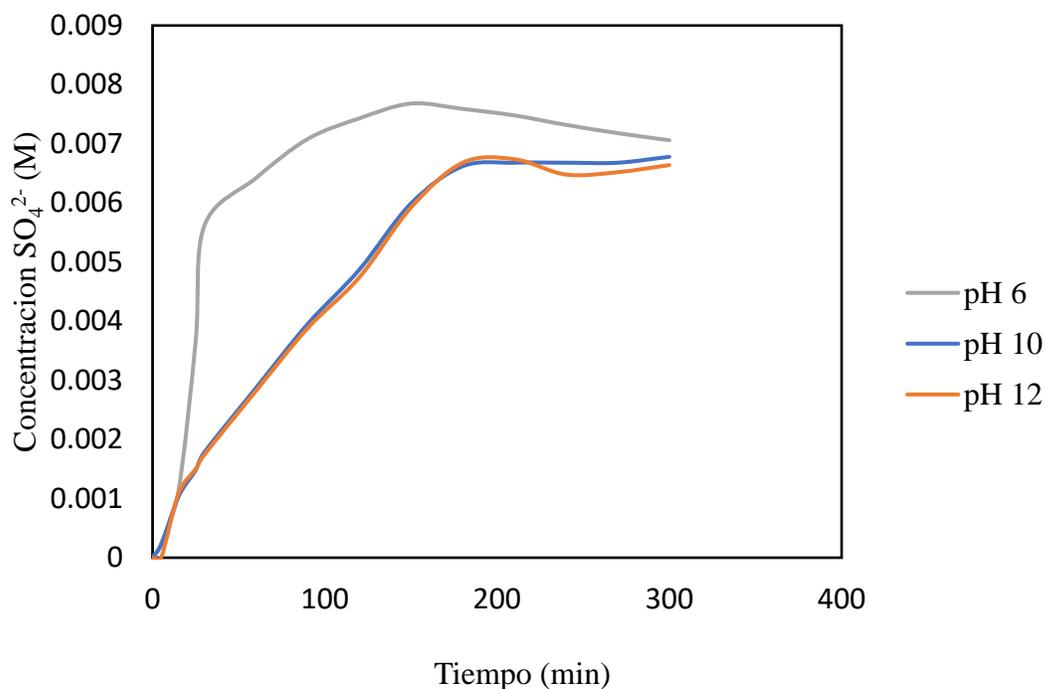
**Figura 12** Formación del tiosulfato a partir de la oxidación de 0.01 M  $S^{2-}$  a un flujo de 0.5 l/min de  $O_2$ , a diferentes niveles de pH, a 25 °C y una presión de 574 mmHg.

En la Figura 13, se puede apreciar la variación de la concentración del sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) con respecto al tiempo a diferente pH. A pH 10, se observa una mayor concentración de sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) y su formación es más uniforme hasta 250 min donde se observa una reducción de la concentración relacionado a la oxidación del  $\text{SO}_3^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  a pH 6 y 12 se muestra que la concentración de  $\text{SO}_3^{2-}$  se favorece en relación al tiempo.



**Figura 13** Formación del sulfito a partir de la oxidación de  $0.01 \text{ M S}^{2-}$  a un flujo de  $0.5 \text{ l/min}$  de  $\text{O}_2$ , a diferentes niveles de pH, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y una presión de  $574 \text{ mmHg}$ .

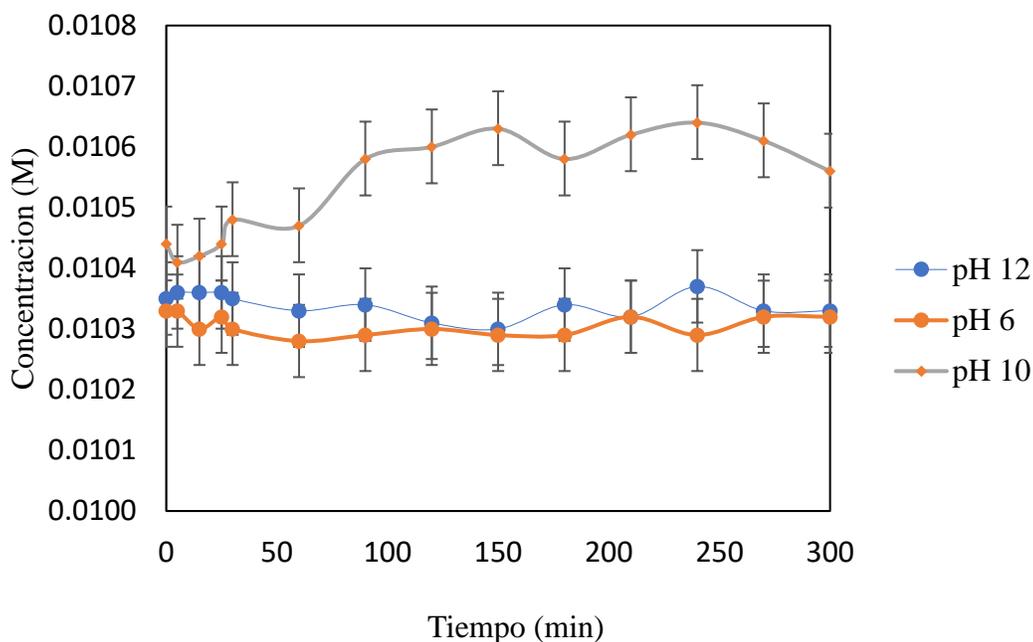
La Figura 14 muestra la presencia de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), que es la especie predominante en comparación con las otras especies. A pH 6, el sulfato se forma rápidamente en comparación con pH 10 y 12, donde parece haber un comportamiento similar, este comportamiento está relacionado a la velocidad de oxidación de  $\text{S}^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  que se favorece a valores de pH neutros a ácidos (Figura 10).



**Figura 14** Formación del sulfato a partir de la oxidación de 0.01 M  $S^{2-}$  a un flujo de 0.5 l/min de  $O_2$ , a diferentes niveles de pH, a 25 °C y una presión de 574 mmHg.

Estos resultados evidencian la complejidad de las reacciones de oxidación del sulfuro en función del pH, y son fundamentales para comprender mejor el proceso y sus implicaciones prácticas en diversas aplicaciones industriales y ambientales. Los datos obtenidos proporcionarán información valiosa para futuras investigaciones y el diseño de procesos eficientes de oxidación del sulfuro.

Los resultados presentados se obtuvieron utilizando la metodología propuesta para la cuantificación de las especies sulfuradas en este estudio, para asegurar la confiabilidad del método, se realizó un balance de las especies de  $S^{2-}$  a cada pH, y los resultados se muestran en la Figura 15 para los valores de pH 6, 10 y 12.



**Figura 15** Balance de masa para las pruebas pH 6, 10 y 12, a 0.01 (M) NaHS, con un intervalo de confianza del 95% (HSC Chemistry v.6.12)

En el caso del pH 6, se obtuvo un error promedio del 2.96%, mientras que a pH 10, este incrementó a un 5.06%. Por último, a pH 12, el error promedio fue de 3.28%, estos resultados indican que el método utilizado es confiable y proporciona mediciones precisas de las especies sulfuradas en cada pH evaluado.

La precisión del método es esencial para validar los resultados y asegurar que las especies de azufre identificadas en el proceso de oxidación se encuentren correctamente cuantificadas, los errores promedio son relativamente bajos a lo largo de las pruebas demuestran que el método es consistente y puede ser empleado con confianza en futuras investigaciones y aplicaciones.

La comprensión detallada de las reacciones de oxidación del sulfuro en función del pH proporciona información valiosa para mejorar la eficiencia y la selectividad en estos procesos metalúrgicos, al obtener una visión clara del comportamiento del sulfuro en distintas condiciones, se puede optimizar y diseñar métodos más efectivos para la obtención de metales a partir de sus minerales sulfurados.

En conclusión, la metodología de cuantificación utilizada ha demostrado ser confiable para determinar las especies sulfuradas a diferentes valores de pH, estos hallazgos proporcionan una base sólida para continuar con estudios relacionados y aplicaciones prácticas tanto en el campo de la química de azufre como en la metalurgia extractiva.

## 8. Conclusiones

La alta demanda de nuevas técnicas de recuperación de minerales ha impulsado la investigación sobre el comportamiento de las especies de azufre en este campo. Se han utilizado sulfuros, tiosulfato, sulfato y sulfito en diversos métodos de extracción, recuperación de minerales.

En la industria minera, los agentes colectores a base de sulfuro se emplean en la flotación de minerales sulfurados como cobre, plomo, zinc y níquel. Además, se ha explorado el uso de tiosulfato y sulfitos como agentes lixiviantes alternativos al cianuro en la extracción de metales preciosos, permitiendo disolver el oro y la plata de minerales refractarios o de bajo grado sin los riesgos asociados al cianuro.

El ácido sulfúrico se utiliza en la lixiviación de minerales oxidados de cobre, y sulfurados como la calcopirita, para extraer el cobre contenido en ellos. En el tratamiento de aguas residuales de la industria minera, el sulfito de sodio se utiliza para reducir la concentración de metales pesados.

En este contexto, el proyecto de determinación de especies sulfuradas propuesto tiene un doble impacto. Por un lado, abre la puerta a procesos novedosos que anteriormente solo estaban disponibles para su implementación en grandes empresas mineras, brindando una alternativa accesible para que pueda ser implementada en la pequeña y mediana minería, por otro lado, permite entender los efectos de las especies de azufre presentes en los procesos de recuperación de metales desde el tratamiento hasta la disposición final de los productos y efluentes.

Además, el método propuesto de titulación es sencillo en los métodos descritos previamente y no requiere una capacitación extensa para el personal operativo, lo que reduce los costos para las empresas mineras.

En resumen, el proyecto de determinación de especies sulfuradas tiene un impacto significativo al explorar nuevas técnicas de recuperación de minerales utilizando compuestos de azufre. Proporciona una alternativa accesible para la industria minero-metalúrgica, especialmente para la pequeña y mediana minería, al tiempo que contribuye a la regulación y cumplimiento de las normas ambientales en la industria minera.

## Bibliografía

- Aazami, M., Lapidus, G. T., and Azadeh, A. (2014). The effect of solution parameters on the thiosulfate leaching of Zarshouran refractory gold ore. *International Journal of Mineral Processing*, 131, 43-50. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.08.001>.
- Andrieu, B. (2006). Herbert Feigl: de la physique au mental: Vrin.
- Aneesuddin, M., Char, P. N., Hussain, M. R., and Saxena, E. R. (1983). Studies on thermal oxidation of chalcopyrite from Chitradurga, Karnataka State, India. *Journal of Thermal Analysis*, 26(2), 205-215. Doi. <https://doi.org/10.1007/BF01913204>.
- Asaoka, S., Endo, T., Ushihara, Y., Umehara, A., Yogi, C., Ohta, T., Hayakawa, S., Shutoh, N., and Okuda, T. (2023). Spatial and temporal distribution of hydrogen sulfide and sulfur species in coastal marine sediments collected from Osaka Bay, Japan. *Marine Chemistry*, 251, 104233. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2023.104233>.
- Asaoka, S., Umehara, A., Otani, S., Fujii, N., Okuda, T., Nakai, S., Nishijima, W., Takeuchi, K., Shibata, H., Jadoon, W. A., and Hayakawa, S. (2018). Spatial distribution of hydrogen sulfide and sulfur species in coastal marine sediments Hiroshima Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*, 133, 891-899. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.042>.
- Barnes, C. (2003). *Inorganic Chemistry* (Housecroft, Catherine E.; Sharpe, Alan G.). *Journal of Chemical Education*, 80(7), 747. Doi. <https://doi.org/10.1021/ed080p747>.
- Bhambhani, T., Nagaraj, D., Gupta, P., Lawrence, A., Peart, M., and Zarate, P. J. I. (2014). Practical aspects of Cu-Mo separations and alternatives to NaSH and Nokes reagent. 1-10. Doi.
- Boulegue, J., Lord, C. J., and Church, T. M. (1982). Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(3), 453-464. Doi. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90236-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90236-8).
- Boulègue, J., and Popoff, G. (1979). Nouvelles méthodes de détermination des principales espèces ioniques du soufre dans les eaux naturelles. *Journal français d'hydrologie*, 10(2), 83-90. Doi. <https://doi.org/10.1051/water/19791002083>.
- Bray, W. C. (1910). A source of error in permanganate titrations; preliminary note. *Journal of the American Chemical Society*, 32(10), 1204-1207. Doi. [10.1021/ja01928a009](https://doi.org/10.1021/ja01928a009).

- Brooks, R. R., Dunn, C. E., and Hall, G. E. M. (1995). *Biological Systems in Mineral Exploration and Processing*: Ellis Horwood.
- Chirnside, R. C. (1958). *Volumetric Analysis Vol. III Titration Methods: Oxidation-reduction Reactions*, by I. M. Kolthoff and R. Belcher with the co-operation of V. A. Stenger and G. Matsuyama. Pp. ix + 714. Interscience Publishers Inc., New York; Interscience Publishers Ltd, London. 1957. \$15 net.
- Clesceri, L., Greenberg, A., and Trussell, R. (1992). *Metodos normalizados, Para el análisis de aguas potables y residuales*. 17.
- Cotton, F. A., and Wilkinson, G. (1972). *Advanced Inorganic Chemistry (Vol. (6th ed.))*. United States of America: Library of Congress.
- Davenport, W. G., King, M. J., Schlesinger, M. E., and Biswas, A. K. (2002). *Extractive metallurgy of copper*: Elsevier.
- Dimitrov, R., and Bonev, I. (1986). Mechanism of zinc sulphide oxidation. *Thermochimica Acta*, 106(C), 9-25. Doi. 10.1016/0040-6031(86)85111-5.
- Dunn, J. G. (1997). The oxidation of sulphide minerals. *Thermochimica Acta*, 300(1), 127-139. Doi. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03132-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03132-2).
- Dunn, J. G., and Kelly, C. E. (1977). A TG/DTA/MS study of the oxidation of nickel sulphide. *Journal of Thermal Analysis*, 12(1), 43-52. Doi. 10.1007/BF01909854.
- Eder, M. L., Call, C. B., and Jenkins, C. L. (2022). Utilizing Reclaimed Petroleum Waste to Synthesize Water-Soluble Polysulfides for Selective Heavy Metal Binding and Detection. *ACS Applied Polymer Materials*, 4(2), 1110-1116. Doi. 10.1021/acsapm.1c01536.
- Norma mexicana DGN-AA-31-1976, (1976). *Determinación de azufre en desechos sólidos C.F.R.*
- Diario oficial de la federacion, (1982). *Norma Oficial Mexicana NOM-AA-84-1982. In Análisis de Agua.- Determinación de sulfuros. México.*
- Diario oficial de la federacion, (1994). *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.*
- Diario oficial de federacion, (2010). *Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-2010. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido*

- de azufre (SO<sub>2</sub>). Valor normado para la concentración de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.
- Diario oficial de la federacion, (2011). Norma mexicana NMX-F-501-SCFI-2011. In Industria azucarera y alcoholera - determinación de dióxido de azufre en muestras de azúcares blancos. México.
- Diario oficial de la federacion, (2015). Norma Oficial Mexicana NOM-018-STPS-2015. In Sistema armonizado para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo (pp. 5). México.
- Findlay, A. J., and Kamyshny, A. (2017). Turnover Rates of Intermediate Sulfur Species (Sx<sup>2-</sup>, S<sub>0</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) in Anoxic Freshwater and Sediments. *Frontiers in Microbiology*, 8. Doi.
- Gaudin, A., Schuhmann Jr, R., and Schlechten, A. J. T. j. o. p. c. (1942). Flotation Kinetics. II. The Effect of Size on the Behavior of Galena Particles. 46(8), 902-910. Doi.
- Gungoren, C., Baktarhan, Y., Demir, I., and Ozkan, S. G. (2020). Enhancement of galena-potassium ethyl xanthate flotation system by low power ultrasound. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30(4), 1102-1110. Doi. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65281-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65281-5).
- Habashi, F., and Bauer, E. L. (1966). Aqueous Oxidation of Elemental Sulfur. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(4), 469-471. Doi. 10.1021/i160020a006.
- Habashi, F., and Dugdale, R. (1973). The action of sulfur trioxide on chalcopyrite. *Metallurgical Transactions*, 4(6), 1553-1556. Doi. 10.1007/BF02668007.
- HANNA, I. (2022). Manual HI98193.
- Hansen, L. D., Richter, B. E., Rollins, D. K., Lamb, J. D., and Eatough, D. J. (1979). Determination of arsenic and sulfur species in environmental samples by ion chromatography. *Analytical Chemistry*, 51(6), 633-637. Doi. 10.1021/ac50042a010.
- Hansen, L. D., Whiting, L., Eatough, D. J., Jensen, T. E., and Izatt, R. M. (1976). Determination of sulfur(IV) and sulfate in aerosols by thermometric methods. *Analytical Chemistry*, 48(4), 634-638. Doi. 10.1021/ac60368a003.
- Harris, D. C. (2012). *Análisis Químico Cuantitativo* (3 Ed.). Barcelona: Reverté S.A.

- He, M.-f., Qin, W.-q., Li, W.-z., and Zeng, K. (2011). Pyrite depression in marmatite flotation by sodium glycerine-xanthate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21(5), 1161-1165. Doi. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60837-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60837-6).
- Henley, R. G., Hsiao, H. C., and Jorgensen, F. R. A. (1983). Suspension smelting studies on mount isa copper concentrate.
- House, J. E. (2020). Chapter 15 - Chemistry of nonmetallic elements III. Groups VIA-VIIIA. In J. E. House (Ed.), *Inorganic Chemistry (Third Edition)* (pp. 583-639): Academic Press.
- Jorgensen, F. R. A., and Moyle, F. J. (1982). Phases formed during the thermal analysis of pyrite in air. *Journal of Thermal Analysis*, 25(2), 473-485. Doi. 10.1007/BF01912973.
- Jorgensen, F. R. A., and Moyle, F. J. (1984). Periodic thermal instability during the differential thermal analysis of pyrite. *Journal of Thermal Analysis*, 29(1), 13-17. Doi. 10.1007/BF02069936.
- Kaewthong, A., Saunders, G. C., and Henderson, W. (2022). The thiosulfate (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ion; a neglected but simple hetero-donor ligand towards platinum(II), palladium(II) and nickel(II). *Inorganica Chimica Acta*, 534, 120808. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.120808>.
- Kass, M., and Ivaska, A. (2001). Spectrophotometric determination of sulphur dioxide and hydrogen sulphide in gas phase by sequential injection analysis technique. *Analytica Chimica Acta*, 449, 189-197. Doi. 10.1016/S0003-2670(01)01364-2.
- Kelly, D. P., Chambers, L. A., and Trudinger, P. A. (1969). Cyanolysis and spectrophotometric estimation of trithionate in mixture with thiosulfate and tetrathionate. *Analytical Chemistry*, 41(7), 898-901. Doi. 10.1021/ac60276a029.
- Kennedy, T., and Sturman, B. T. (1975). The oxidation of iron (II) sulphide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 8(2), 329-337. Doi. <https://doi.org/10.1007/bf01904010>.
- Kilroy, W. P. (1979). A revised method, and errors in the determination of thiosulphate by the Wollak method. *Talanta*, 26(2), 111-115. Doi. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(79\)80226-X](https://doi.org/10.1016/0039-9140(79)80226-X).

- Koh, T., and Taniguchi, K. (1973). Spectrophotometric determination of total amounts of polythionates (tetra-, penta-, and hexathionate) in mixtures with thiosulfate and sulfite. *Analytical Chemistry*, 45(12), 2018-2022. Doi. 10.1021/ac60334a014.
- Kuang, X., Peng, L., Chen, S., Peng, C., and Song, H. (2023). Immobilization of metal(loid)s from acid mine drainage by biological soil crusts through biomineralization. *Journal of Hazardous Materials*, 443, 130314. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130314>.
- Lane, A., Gokhale, A., Werner, E., Roberts, A., Freeman, A., Roberts, B., and Faundez, V. (2022). Sulfur- and phosphorus-standardized metal quantification of biological specimens using inductively coupled plasma mass spectrometry. *STAR Protocols*, 3(2), 101334. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.xpro.2022.101334>.
- Lau, J. T. F., and Wong, Y.-c. (2019). Food and Nutritional Analysis | Antioxidants and Preservatives☆. In P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, & M. Miró (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)* (pp. 374-380). Oxford: Academic Press.
- LECO (2022). Serie 832, Análisis de Azufre y Carbono por Combustión. Retrieved from
- Lingane, J. J. (1958). Volumetric Analysis. Volume III. Titration Methods: Oxidation-Reduction Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 80(10), 2599-2600. Doi. 10.1021/ja01543a078.
- Maass, C. E., and Maass, O. (1928). Sulfur dioxide and its aqueous solutions. i. analytical methods, vapor density and vapor pressure of sulfur dioxide. vapor pressure and concentrations of the solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 50(5), 1352-1368. Doi. 10.1021/ja01392a016.
- Mahajan, V. B., Misra, M., Zhong, K., and Fuerstenau, M. C. (2007). Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide-glycol system. *Minerals Engineering - MINER ENG*, 20, 670-674. Doi. 10.1016/j.mineng.2006.12.016.
- Mei, H., Yang, C., Yang, X., Huang, Z., Cheng, P., and Xu, K. (2022). A novel reversible oxazole-based NIR fluorescent probe for Cu<sup>2+</sup> and S<sup>2-</sup> ions detection. *Journal of Molecular Structure*, 1266, 133522. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133522>.

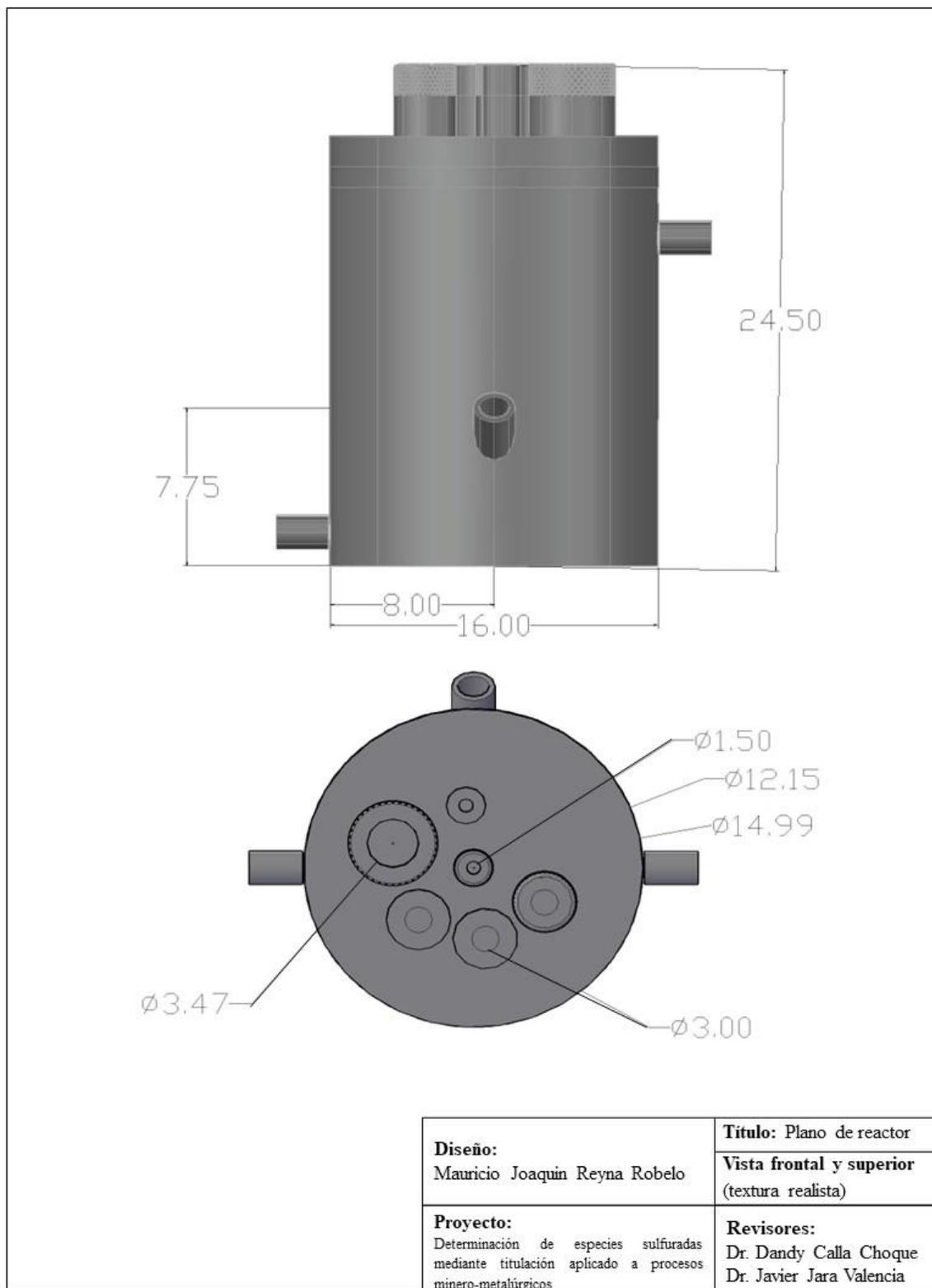
- Mhonde, N., Johansson, L.-S., Corin, K., and Schreithofer, N. (2021). The effect of sodium isobutyl xanthate on galena and chalcopyrite flotation in the presence of dithionite ions. *Minerals Engineering*, 169, 106985. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106985>.
- Miki, H., Hirajima, T., Muta, Y., Suyantara, G., and Sasaki, K. (2018). Effect of Sodium Sulfite on Floatability of Chalcopyrite and Molybdenite. *Minerals*, 8, 172. Doi. 10.3390/min8040172.
- Miura, Y., and Kawaoi, A. (2000). Determination of thiosulfate, thiocyanate and polythionates in a mixture by ion-pair chromatography with ultraviolet absorbance detection. *J Chromatogr A*, 884(1-2), 81-87. Doi. 10.1016/s0021-9673(00)00221-1.
- Moeller, T., Bailar, J. C., Kleinberg, J., Guss, C. O., Castellion, M. E., and Metz, C. (1980). 22 - Nonmetals: nitrogen, phosphorus, and sulfur & inorganic qualitative analysis: anions. In T. Moeller, J. C. Bailar, J. Kleinberg, C. O. Guss, M. E. Castellion, & C. Metz (Eds.), *Chemistry* (pp. 659-711): Academic Press.
- Moses, C. O., Nordstrom, D. K., and Mills, A. L. (1984). Sampling and analysing mixtures of sulphate, sulphite, thiosulphate and polythionate. *Talanta*, 31(5), 331-339. Doi. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(84\)80092-2](https://doi.org/10.1016/0039-9140(84)80092-2).
- Nor, Y. M., and Tabatabai, M. A. (1976). Extraction and colorimetric determination of thiosulfate and tetrathionate in soils. *Soil Science*, 122(3).
- O'Brien, T. F., Bommaraju, T. V., and Hine, F. (2020). *Handbook of Chlor-Alkali Technology*. Unite state of Amerixa: Springer US.
- Olvera-Venegas, P. N., Hernández Cruz, L. E., and Lapidus, G. T. (2017). Leaching of iron oxides from kaolin: Synergistic effect of citrate-thiosulfate and kinetic analysis. *Hydrometallurgy*, 171, 16-26. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.03.015>.
- Orozco, F. D. (1989). *Analisis Quimico Cuantitativo* (17 Ed.). México: Gresiq.
- Paulik, F., Paulik, J., and Arnold, M. (1982). Kinetics and mechanism of the decomposition of pyrite under conventional and quasi-isothermal — quasi-isobaric thermoanalytical conditions. *Journal of Thermal Analysis*, 25(2), 313-325. Doi. 10.1007/BF01912956.
- Pisoschi, A. M., Pop, A., Gajaila, I., Iordache, F., Dobre, R., Cazimir, I., and Serban, A. I. (2020). Analytical methods applied to the assay of sulfur-containing preserving

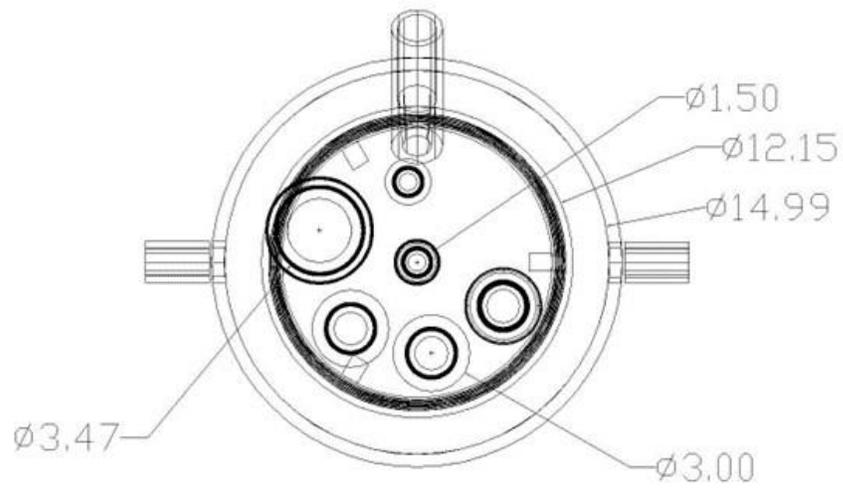
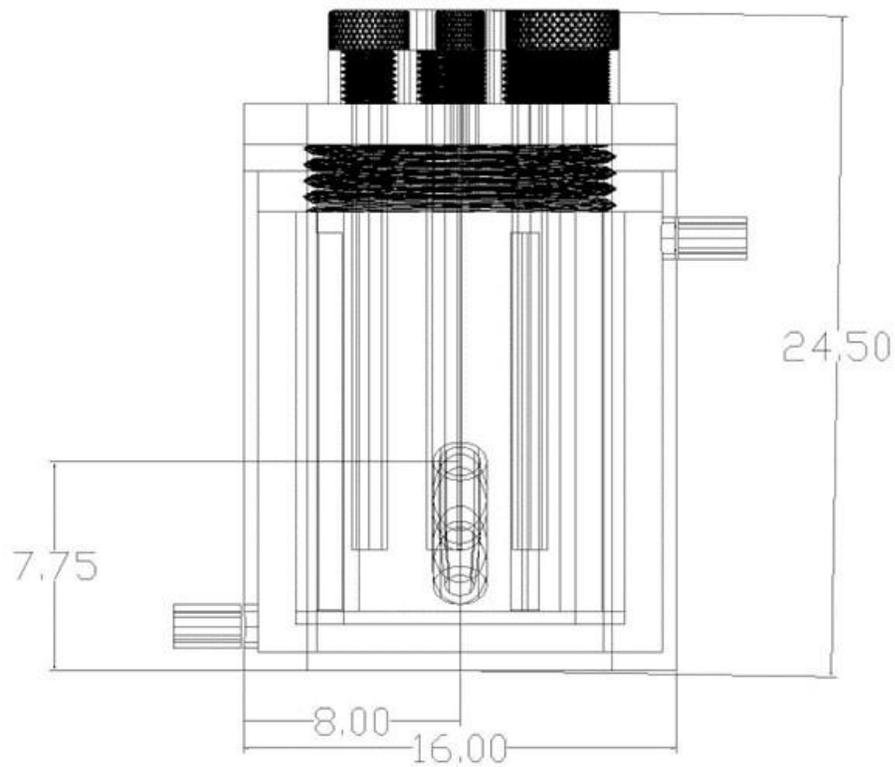
- agents. *Microchemical Journal*, 155, 104681. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104681>.
- Poorkani, M., and Banisi, S. (2005). Industrial use of nitrogen in flotation of molybdenite at the Sarcheshmeh copper complex. *Minerals Engineering*, 18(7), 735-738. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.013>.
- Rolia, E., and Barbeau, F. (1980). Estimation of individual thio-salts and sulphate in flotation mill solutions. *Talanta*, 27(7), 596-598. Doi. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(80\)80187-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(80)80187-1).
- Saini, P., and Sandhu, N. (2023). A review on use of elemental sulphur in the synthesis of sulphur-based polymers. *Materials Today: Proceedings*. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.047>.
- Schmidt, C., and Seward, T. M. (2017). Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, SO<sub>2</sub>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>3</sub><sup>-</sup> and H<sub>2</sub>O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature. *Chemical Geology*, 467, 64-75. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.022>.
- Schorr, J. R., and Everhart, J. O. (1969). Thermal Behavior of Pyrite and Its Relation to Carbon and Sulfur Oxidation in Clays. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(7), 351-354. Doi. 10.1111/j.1151-2916.1969.tb11953.x.
- SEMARNAT. (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. México: Diario oficial de la Federación.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., and Stanley R. Crouch. (2014). *Fundamentos de Química Analítica* (9<sup>o</sup> ed.): Cengage Learning Editores, S.A. de C.V.
- Spínola, V., Mendes, B., Câmara, J. S., and Castilho, P. C. (2013). Effect of time and temperature on vitamin C stability in horticultural extracts. UHPLC-PDA vs iodometric titration as analytical methods. *LWT - Food Science and Technology*, 50(2), 489-495. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.08.020>.
- Software HSC chemistry v. 6.12. Outotec Research, Oy, Pori, Finland.

- Steger, H. F. (1982). Oxidation of sulfide minerals: VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite. *Chemical Geology*, 35(3), 281-295. Doi. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(82\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(82)90006-7).
- Stevens, T. S., Turkelson, V. T., and Albe, W. R. (1977). Determination of anions in boiler blow-down water with ion chromatography. *Analytical Chemistry*, 49(8), 1176-1178. Doi. 10.1021/ac50016a030.
- Stromberg, P. E., and Cumpston, K. L. (2014). Sulfates. In P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)* (pp. 413-415). Oxford: Academic Press.
- Strong, P. M., Albareda, J. M., Campomanes, P. G. B., Mateos, J. P. (1952). *Mineralogía descriptiva: 1: Elementos y sulfuros, halogenuros, oxidos e hidroxidos, nitratos, carbonatos y boratos.- 2: Sulfatos, teluratos, cromatos, molibdatos y wolframatos, fosfatos, arzeniatos y vanadatos, silicatos, compuestos orgánicos: S. Aguirre Torre.*
- Suárez-Herrera, M. F., Gamero-Quijano, A., Solla-Gullón, J., and Scanlon, M. D. (2022). Mimicking the microbial oxidation of elemental sulfur with a biphasic electrochemical cell. *Electrochimica Acta*, 401, 139443. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139443>.
- Taheri, B., Abdollahy, M., Tonkaboni, S. Z. S., Javadian, S., Yarahmadi, M. J. I. J. o. M., Metallurgy,, and Materials. (2014). Dual effects of sodium sulfide on the flotation behavior of chalcopyrite: I. Effect of pulp potential. 21, 415-422. Doi.
- Tao, L., Chen, X., Wang, L., Wang, X., Ning, P., Cai, B., and Pu, Y. (2022). Integration for sulfur dioxide removal from smelting flue gas with copper tailings utilization and copper recovery via absorption-synchronous leaching and reduction. *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102931. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102931>.
- Venkatachalam, K., Asaithambi, G., Rajasekaran, D., and Periasamy, V. (2020). A novel ratiometric fluorescent probe for “naked-eye” detection of sulfite ion: Applications in detection of biological SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions in food and live cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 228, 117788. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117788>.

- Wasserlauf, M., and Dutrizac, J. (1982). The chemistry, generation and treatment of thiosalts in milling effluents - a non critical summary of canmet investigations 1976-1982. Canada: Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie.
- Weiyong, C., Jianhua, C., Yuqiong, L., Ye, C., and Cuihua, Z. (2020). Interactions of xanthate molecule with different mineral surfaces: A comparative study of Fe, Pb and Zn sulfide and oxide minerals with coordination chemistry. *Minerals Engineering*, 159, 106565. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106565>.
- West, T. S. (1971). Chemical Masking. *Nature*, 230(5290), 194-194. Doi. 10.1038/230194a0.

## Anexo. Reactor experimental





<b>Diseño:</b> Mauricio Joaquín Reyna Robelo	<b>Título:</b> Plano de reactor
<b>Proyecto:</b> Determinación de especies sulfuradas mediante titulación aplicado a procesos minero-metalúrgicos	<b>Vista frontal y superior</b> (textura alámbrica)
	<b>Revisores:</b> Dr. Dandy Calla Choque Dr. Javier Jara Valencia