



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE JALES PARA SU POSIBLE
USO COMO MATERIALES DE REFERENCIA EN LOS ANÁLISIS
NORMADOS SEGÚN LA NOM 141-SEMARNAT-2003**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICA**

**PRESENTA
ITZAMNA ZAKNITE FLORES OCAMPO**

**DIRECTORA DE TESIS
AGUEDA ELENA CENICEROS GÓMEZ**

MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO, 2018





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: *Profesor: RICARDO FLORES HERNÁNDEZ*
VOCAL: *Profesor: SILVIA CITLALLI GAMA GONZÁLEZ*
SECRETARIO: *Profesor: AGUEDA ELENA CENICEROS GÓMEZ*
1er.SUPLENTE: *Profesor: ERNESTO SÁNCHEZ MENDOZA*
2° SUPLENTE: *Profesor: CEFERINA IGNACIO VICENTE*

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL, LABQA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

Asesor del tema:

AGUEDA ELENA CENICEROS GÓMEZ

SUSTENTANTE:

ITZAMNA ZAKNITE FLORES OCAMPO

ÍNDICE GENERAL

GLOSARIO	1
I. INTRODUCCIÓN	3
II. JUSTIFICACIÓN	5
III. MARCO TEÓRICO	6
3.1 Desarrollo de métodos analíticos	6
3.1.1 Control de Calidad.....	7
3.1.2 Validación.....	8
3.1.4 Material de referencia	10
3.2 Minería en México	11
3.2.1 Jales	12
IV. METODOLOGÍA	15
4.1 Material, reactivos y equipo	15
4.2 Muestras	16
4.3 Caracterización de muestras	17
4.3.1 Caracterización fisicoquímica	17
4.3.2 Prueba para extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO ₂	17
4.3.3 Prueba de Balance Ácido-Base para jales que contienen sulfuros de metales	18
4.3.4 Concentraciones totales	21
4.4 Elección de posible MR	21
4.4.1 Prueba de homogeneidad	21
4.4.2 Prueba de estabilidad en función del tiempo	22
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
5.1 Caracterización fisicoquímica.....	23
5.2 Prueba para extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO ₂	26
5.3 Prueba de Balance Ácido-Base para jales que contienen sulfuros de metales.....	30
5.3.1 Potencial de neutralización (PN)	31
5.3.2 Potencial de acidez (PA)	34
5.3.3 Potencial de Neutralización Neto (PNN)	40
5.4 Concentraciones totales.....	43
5.5 Elección de posible MR	45
5.5.1 Prueba de homogeneidad	45
5.5.2. Prueba de estabilidad en función del tiempo	47
VI. CONCLUSIONES.....	51
VII. RECOMENDACIONES A LA NOM-141-SEMARNAT-2003.....	54
VIII. BIBLIOGRAFÍA.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles de EPT 's (Diario Oficial de la Federación 2006).....	14
Tabla 2. Listado y procedencia de muestras analizadas.....	16
Tabla 3. Cálculo del volumen de HCl para determinar el PN (Diario Oficial de la Federación 2004).....	19
Tabla 4. Descripción visual de los jales	24
Tabla 5. Medición de pH, potencial y conductividad	25
Tabla 6. Resultados de la prueba de extracción de metales y metaloides con agua con CO ₂ . Elementos normados.	28
Tabla 7. Resultados de la prueba de extracción de metales y metaloides con agua con CO ₂ . Elementos no normados.	29
Tabla 8. Medición cualitativa de carbonatos.....	31
Tabla 9. Promedio de la prueba de potencial de Neutralización	33
Tabla 10. Concentración de azufre total por tres métodos distintos (tabla de comparación de métodos).....	35
Tabla 11. Correlación de datos de métodos para determinación de azufre ..	35
Tabla 12. Comparación de los métodos ICP, FRX y HI.....	36
Tabla 13. Concentración de azufre total por horno de inducción.....	37
Tabla 14 Concentración de sulfatos	38
Tabla 15. Concentración de azufre, sulfatos y sulfuros de las muestras.....	39
Tabla 16. Potencial de Acidez	40
Tabla 17. Potencial de Neutralización Neto	41
Tabla 18. Concentraciones totales.....	44
Tabla 19. Caracterización de la muestra 447-15	45
Tabla 20. Prueba de homogeneidad de la muestra 447-15	46
Tabla 21. Prueba de estabilidad en función del tiempo de la muestra 447-15	48
Tabla 22. Determinación de azufre total	49
Tabla 23. Prueba de estabilidad en función del tiempo para concentraciones totales.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Curva de calibración para la medición de sulfatos por el método de turbidimetría	20
Figura 2. Color de Jales estudiados	23
Figura 3. Curva de titulación de la muestra 447-15, titulada con NaOH 0.1 M	32
Figura 4. Gráfica de la concentración de azufre para la muestra 446-15, obtenida del equipo LECO	37
Figura 5. Valores del Potencial de Acidez (PA) vs. Potencial de Neutralización	42

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Media	9
Ecuación 2. Desviación estándar	10
Ecuación 3. Desviación estándar relativa.....	10
Ecuación 4. Potencial de neutralización.....	33
Ecuación 5. Porcentaje de sulfuros.....	39
Ecuación 6. Reacción de neutralización de sulfuros.....	40
Ecuación 7. Potencial de Acidez	40
Ecuación 8. Potencial de Neutralización Neto	40

GLOSARIO

- Control de calidad: es el mecanismo a través del cual se realiza un seguimiento estricto a los procedimientos de elaboración de un método, con la finalidad de mejorar la calidad del mismo, éste se realiza con la ayuda de una serie de herramientas y acciones que se emplean para detectar cualquier tipo de errores, a fin de solventarlos, todo esto garantiza la calidad y el cuidado del servicio ofrecido al público.
- Desviación estándar relativa: es el promedio de la lejanía de los valores obtenidos (lecturas) respecto del promedio dividido entre la media.
- Exactitud: proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de una magnitud particular sometida a medición.
- Jales: residuo que se produce en el proceso de concentración de minerales en una operación minera.
- Límite de cuantificación: la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y veracidad.
- Límite de detección: la menor cantidad o concentración de un analito que puede detectarse de manera fiable o diferenciada por un método específico.
- Material de referencia: material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas.
- Material de referencia certificado: material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.

- Precisión: proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas de repetibilidad y reproducibilidad.
- Repetibilidad: precisión de medida en condiciones que incluye el mismo procedimiento de medición, los mismos operadores, el mismo sistema de medida, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones del mismo objeto o de un objeto similar en un periodo corto de tiempo.
- Validación: procedimiento que examina las características de desempeño de un método para identificar y establecer cualquier limitación que pueda esperarse del método cuando se aplique a un tipo específico de muestras.
- Veracidad: expresión de la proximidad de la media de un número infinito de resultados (producidos con el método) a un valor de referencia.

I. INTRODUCCIÓN

Los laboratorios de ensayo requieren tener un sistema de gestión de la calidad eficaz y eficiente, dentro del cual la exactitud y precisión de los resultados analíticos sea un requisito fundamental. El uso de materiales de referencia que permitan cumplir este objetivo es imprescindible. Un material de referencia (MR) es un material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas.

Existe una gran demanda de este tipo de materiales, que al no ser encontrados en el país se tienen que importar a un mayor costo, con tiempos de entrega largos y con matrices que difícilmente se comparan a los requerimientos necesarios, por lo que los laboratorios deben escoger el material disponible en el mercado, aunque no siempre se ajusta a sus necesidades.

A la fecha se han elaborado gran cantidad de MR de matriz artificial y de un solo elemento, los cuales son de gran ayuda para diferentes tipos de industrias químicas. Sin embargo, para el análisis de muestras complejas como suelos y jales no es posible utilizarlos como control de calidad eficiente, debido a los procesos de interferencia que se encuentran al realizar las mediciones analíticas, estas interferencias son inherentes en este tipo de materiales y precisamente se encuentran con frecuencia en la industria minera.

Por esta razón se ha comenzado a elaborar MR de matriz compleja y de yacimientos nacionales, lo que facilita la comparación con los productos elaborados en el país ya que incluyen los mismos efectos interferentes.

En específico los jales son residuos generados durante los procesos mineros. Estos residuos sólidos de la minería se depositan en lugares a cielo abierto, por lo que pueden ocurrir procesos de lixiviación hacia agua subterránea y

suelos lejos de los depósitos, esto trae como consecuencia la acumulación de metales pesados, e incluso su incorporación a la cadena trófica. En México la disposición y caracterización de los residuos se encuentra normada según la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003.

II. JUSTIFICACIÓN

Actualmente los laboratorios de calibración y ensayo que se acrediten en México, deberán hacerlo basándose en la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006, la cual contiene todos los requisitos que deben cumplir los laboratorios si quieren demostrar que operan un sistema de calidad, son técnicamente competentes y son capaces de generar resultados técnicamente válidos.

Uno de los requisitos técnicos de la norma es que se disponga de materiales de referencia para la calibración de equipos, el control de la calidad y la validación de los métodos analíticos.

La demanda para los materiales de referencia excede la existencia real de ellos en términos del tipo de material, disponibilidad y costo. El laboratorio debe escoger el material disponible más apropiado que no siempre se ajusta a sus necesidades; ya que no tiene una matriz igual o similar a la del material por analizar. Esto justifica la elaboración de materiales de referencia de uso interno para aquellas entidades que lo necesitan para controlar la calidad de sus ensayos.

El objetivo de este trabajo es caracterizar cinco muestras de jales de acuerdo a la NOM-141-SEMARNAT-2003 y con base en los resultados obtenidos, determinar si alguna de las muestras cumple con los requisitos de un material de referencia para ser utilizado dentro del sistema de calidad implementado en el laboratorio (LABQA).

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Desarrollo de métodos analíticos

Los métodos utilizados en un laboratorio de análisis químicos de bienes se evalúan y sometidos a prueba para asegurarse de que producen resultados confiables y coherentes. (UNODC 2010). Para asegurar esta confiabilidad, el método analítico se somete a un proceso de validación, mediante el cual, se comprueba si el método es lo suficientemente confiable y si los resultados previstos se obtienen dentro de las condiciones prefijadas. (Díaz de Armas et al. 1998; Maroto et al. 2001).

Además los laboratorios de bienes seguir los principios básicos de buenas prácticas de laboratorio en cuanto a mediciones analíticas (INECC-CCA 2009):

-  Las mediciones analíticas deben ser realizadas de acuerdo a requerimientos acordados (con un propósito definido).
-  Las mediciones analíticas deben ser realizadas usando métodos y equipos que han sido probados para asegurar que son adecuados para el propósito de la medición.
-  El personal que realiza las mediciones analíticas debe estar calificado y ser competente para llevar a cabo sus tareas.
-  Debe haber regularmente una evaluación independiente del desempeño técnico del laboratorio.
-  Las mediciones analíticas efectuadas en un lugar deben ser consistentes con aquellas efectuadas en cualquier otro lugar.
-  Las organizaciones que realizan mediciones analíticas deben tener perfectamente definidos procedimientos de aseguramiento y control de calidad.

3.1.1 Control de Calidad

Todos los métodos de un laboratorio deben estar documentados, y todos los analistas que los vayan a utilizar deben de recibir una formación adecuada y demostrar su competencia en su utilización antes de empezar a actuar en casos concretos. (UNODC 2010).

La validación o la verificación de un método se realiza mediante una serie de pruebas normalizadas y experimentales de las que se obtienen datos sobre su exactitud, precisión, etc. El proceso que ha de seguirse para ello debe ser un procedimiento normalizado de trabajo.

En el procedimiento autorizado se anotarán los detalles del método y los datos en que se basó su evaluación, entre ellos los siguientes:

-  Nombre del método
-  Analito
-  Matriz de la muestra
-  Fundamento científico del método
-  Datos del estudio de validación (exactitud, precisión, selectividad, intervalo, límite de detección, etc.)
-  Nombre y cargo de la persona responsable de la autorización
-  Fecha

Una vez aprobados, es fundamental que se respeten estrictamente cada uno de ellos. Si se introducen variaciones, debe dejarse constancia documental del hecho. Si se introduce un cambio importante será necesario volver a validar las nuevas condiciones del método. En cualquier caso, debe utilizarse la última versión aprobada de los procedimientos normalizados de trabajo.

3.1.2 Validación

La validación de un método se ha de finido de varias formas, a algunas definiciones son:

- 🧪 “La confirmación por examen y la provisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso propuesto” (EMA 2013).
- 🧪 “El proceso de establecer las características de desempeño y limitaciones de un método de medición y la identificación de aquellas influencias que pueden modificar estas características y a qué grado lo afectan” (EURACHEM 2016).
- 🧪 “La validación examina las características de desempeño de un método para identificar y establecer cualquier limitación que pueda esperarse del método cuando se aplique a un tipo específico de muestras” (CENAM 2005).
- 🧪 “La validación de un método consiste en verificar y documentar su validez, su adecuación a unos requisitos previamente establecidos” (Díaz de Armas et al. 1998).

En todas las definiciones anteriores se establece que la validación sirve para demostrar el desempeño de un laboratorio con un método analítico específico.

La validación es un requisito imprescindible que está establecido por agencias regulatorias, sin embargo, no existe un modelo único para la validación, y los parámetros cambian de acuerdo con los requisitos legales de las distintas entidades regulatorias. Sin embargo, se deben tomar en cuenta ciertos criterios para elegir parámetros y métodos (INECC-CCA 2009):

- 🧪 “El laboratorio debe usar métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos dentro de su alcance. Estos incluyen muestreo, manejo, transporte, almacenamiento y preparación de los elementos que serán ensayados.”
- 🧪 “Deben usarse preferentemente los métodos publicados en normas internacionales (ISO, AOAC, etc.), regionales o nacionales (NOMs, NMXs para México; USEPA, NIOSH, OSHA, FDA, etc. para USA) o por organizaciones técnicas reconocidas (ASTM, UL, API, ACS, etc.), o en textos o publicaciones científicas importantes, o como sea especificado por los fabricantes de equipo.”
- 🧪 “El laboratorio debe validar métodos no normalizados, métodos diseñados y/o desarrollados por el laboratorio, métodos normalizados usados fuera de su alcance propuesto, ampliaciones y modificaciones de métodos normalizados para confirmar que los métodos se ajustan al uso propuesto.”

Para fines de una validación, se utilizan normalmente ciertas mediciones estadísticas, que nos ayudan a establecer si el método se encuentra dentro de un parámetro aceptable, estos parámetros son (ISP 2010):

- 🧪 **Media:** cantidad total de la variable distribuida a partes iguales entre cada observación. En términos matemáticos, es igual a la suma de todos sus valores dividida entre el número de sumandos.

$$X = \frac{\sum_i^n x_i}{n}$$

Ecuación 1. Media

Siendo:

x_i = Valor de una lectura

n = Número de lecturas

- 🧪 Desviación estándar: Es el promedio de la lejanía de los valores obtenidos (lecturas) respecto del promedio.

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - X)^2}}{n-1}$$

Ecuación 2. Desviación estándar

Siendo:

x_i = valor de una lectura

X = Promedio de la totalidad de las lecturas

n = Número de lecturas

- 🧪 Desviación estándar relativa o coeficiente de variación: Desviación estándar dividida por la media.

$$DER \text{ o } \%CV = \frac{S}{X} * 100$$

Ecuación 3. Desviación estándar relativa

Siendo:

S = desviación estándar de las lecturas

X = promedio de la totalidad de lecturas

3.1.4 Material de referencia

Un material de referencia (MR) se define como un material o sustancia en la cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y están bien definidos para permitir utilizarlos para la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medición, o la asignación de valores a los materiales. Por tanto, un material de referencia interno es aquel preparado por un laboratorio para su propio uso (JCGM 2012).

Cuando se habla de materiales de referencia, en realidad se está hablando de la calidad de los resultados. El problema de calidad en los laboratorios se traduce en una incertidumbre menor o mayor en sus resultados. El origen de esta incertidumbre es diverso, pudiendo provenir de la metodología utilizada, del error humano, de la instrumentación o de la complejidad de la muestra a analizar. La función principal de los materiales de referencia es ofrecer a los usuarios una base para la obtención de medidas exactas (veracidad y precisión) (Veciana 2014).

Homogeneidad

Es necesario establecer que el grado de estructura y uniformidad del material de referencia con respecto a la propiedad de interés es adecuado para el propósito (Trimarchi & De Landaverde 2014).

Estabilidad

La definición de material de referencia como "suficientemente estable" es el material que resiste al cambio debido reacciones químicas internas o externas y además debe demostrar aptitud para el uso (Trimarchi & De Landaverde 2014).

3.2 Minería en México

La minería es una de las actividades económicas que contribuyó y contribuye, en gran medida, al desarrollo económico de México. La industria minera nacional es mayoritariamente metálica, y se dedica principalmente a la producción de cobre, zinc, plata y plomo (Rodríguez-Vázquez et al. 2012).

La actividad minera realizada durante siglos en México ha dejado como herencia grandes cantidades de residuos de mina no confinados (jales). Históricamente, los jales generados fueron depositados en los alrededores de las minas en sitios topográficamente bajos sin tomar en cuenta alguna medida de protección ambiental, convirtiéndose en focos de contaminación potencial para la región donde están ubicados (De la O-Villanueva et al. 2013).

3.2.1 Jales

Los jales son el residuo que se produce en el proceso de concentración de minerales en una operación minera y, generalmente, se almacenan cerca de las instalaciones de la mina formando depósitos superficiales de nominados presas de jales. Una de las principales características físicas de estos residuos es el tamaño de sus partículas, el cual puede variar desde 2 μm hasta 0.2 mm (Santos-Jallath et al. 2013).

La composición de estos jales puede ser muy diversa en su naturaleza tanto química como mineralógica. Sin embargo, presentan en su mayoría la característica de contener altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT), tales como, metales pesados y metaloides. De los EPT comúnmente reportados en los jales mineros, hierro, zinc y cobre son esenciales en la composición o funcionamiento de los organismos vivos, pero en concentraciones altas pueden causar efectos adversos (Gutiérrez Ruiz et al. 2007). En cambio, el arsénico, cadmio y plomo, junto al mercurio, están reconocidos como los elementos químicos más tóxicos en la naturaleza, a los que no se les conoce alguna función biológica y que aún en concentraciones bajas pueden contaminar los ecosistemas con el consecuente efecto nocivo para los organismos vivos (Romero Martín et al. 2008).

Estos EPT presentes en los jales mineros, representan un riesgo ambiental por la posibilidad de lixiviación e incorporación a cuerpos de agua, así como la movilización a otros ecosistemas por dispersión eólica o hídrica (Medel et al. 2008).

La peligrosidad de los jales se evalúa en función de la capacidad de generación de drenaje ácido que se genera a partir de la oxidación de sulfuros metálicos; que origina aguas ácidas, con altas concentraciones de sulfatos, metales y metaloides, en forma de iones disueltos (Corrales-Pérez & Romero Martín 2013).

Para que ocurra la oxidación en los jales es necesario que contengan sulfuros metálicos reactivos y que existan las condiciones climáticas apropiadas (aire y agua o atmósfera húmeda); por lo que la oxidación es generalmente muy limitada durante la operación y se desarrolla lentamente a lo largo del tiempo, después de que cesa la acumulación de jales en el depósito y la porosidad en el mismo permite la difusión del oxígeno atmosférico. Sin embargo, la oxidación de los sulfuros metálicos no siempre produce drenaje ácido, ya que la tendencia de los jales para generarlo es una función del balance entre los minerales productores de ácido (sulfuros metálicos) y los minerales con capacidad de neutralización (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos). En general, cuando la capacidad de neutralización excede al potencial de generación de ácido, se consumirá toda la acidez generada y las soluciones que drenen del depósito de jales tendrán un pH cercano al neutro (Romero Martín et al. 2008; Gutiérrez Ruiz et al. 2007).

3.2.2 NOM-141-SEMARNAT-2003

La Norma Oficial Mexicana 141 establece el procedimiento para la caracterización de jales con el fin de determinar su peligrosidad por el contenido de constituyentes tóxicos y su potencial para generar drenaje ácido.

Los jales provenientes del beneficio de sulfuros de cobre, de plomo y de zinc se encuentran enlistados como peligrosos de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005, la cual establece los límites máximos permisibles que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Tabla 1. Límites máximos permisibles de EPT's (Diario Oficial de la Federación 2006)

Elementos potencialmente tóxicos (EPT)	Límite máximo permisible (mg/L)
Arsénico	5.0
Bario	100.0
Cadmio	1.0
Cromo	5.0
Mercurio	0.2
Plata	5.0
Plomo	5.0
Selenio	1.0

IV. METODOLOGÍA

4.1 Material, reactivos y equipo

Material

-  Membranas de celulosa de 0.45 μm
-  Porta filtros Swinnex, 25 mm
-  Jeringas de 50 mL
-  Envases de vidrio de 210 mL
-  Celdas para espectrofotómetro
-  Bureta de 100 mL
-  Matraces volumétricos de 250 mL, 100 mL, 50 mL, 25 mL y 10 mL

Reactivos

-  HCl 25% y 1N
-  NaOH 0.1 M
-  Material de referencia certificado LECO 1.12%S, 2.06%S, 2.14%S, 3.24%S y 4.16%S
-  Retardante para horno LECO
-  BaCl₂
-  Na₂SO₄
-  Etanol 95%
-  NaCl
-  Glicerina

Equipos

-  Potenciómetro BECKMAN modelo Φ 720
-  Conductímetro CORNING 441
-  Lixiviador axial Fisher Scientific
-  Horno de secado JM
-  ICP IRIS INTREPID II
-  Balanza analítica OHAUS Discovery
-  Analizador de azufre horno LECO S 832
-  Analizador FRX OLYMPUS Delta
-  Agitador magnético Daigger ST10
-  Desionizador de agua Nanopure
-  Agitador orbital Heidolph
-  Espectrofotómetro UV-VIS Cary 5E

4.2 Muestras

Se caracterizaron 5 muestras encontradas en el laboratorio de dos zonas mineras del centro y sur de México, Michoacán (jal de la explotación de yacimientos de hierro) y Guerrero (jales provenientes de yacimientos de Zn-Ag).

A cada muestra se le asignó una clave (clave LABQA) de acuerdo al protocolo establecido en el laboratorio. Esta clave está conformada de la siguiente manera:

Número de muestra-Año

Tabla 2. Listado y procedencia de muestras analizadas

Clave LABQA	Característica
1273-13	Jal de Fe
446-15	Jal de Zn-Ag
447-15	Jal de Zn-Ag
1446-15	Jal de Zn-Ag
1447-15	Jal de Zn-Ag

De cada una de las muestras se tenían aproximadamente 15 kg, para tener homogeneidad en cada una de ellas, se secaron sobre charolas de plástico, se cuartearon, se tomó una parte representativa de cada charola y se guardaron en bolsos para los análisis posteriores, estas bolsos contenían aproximadamente 1 kg de jal para realizar los análisis.

4.3 Caracterización de muestras

La caracterización de las muestras se realizó con base en la norma mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Adicionalmente se realizaron pruebas de elementos totales.

4.3.1 Caracterización fisicoquímica

Las 5 muestras de jales fueron caracterizadas físicamente de: color de forma visual y tamaño de partícula usando tamices para análisis granulométricos en malla 200.

Para las pruebas de pH, potencial y conductividad eléctrica se utilizó una relación 1:3, es decir, se pesaron 20 g de muestra en 60 mL de agua nanopura, se agitaron en un agitador orbital marca Heidolph modelo Unimax 2010 por 5 min a 240 rpm, se dejaron asentar durante una hora y se realizó la medición de pH y potencial redox referido a Ag/AgCl con un potenciómetro digital BECKMAN modelo Φ 720 y conductividad eléctrica con un conductímetro CORNING 441, cada muestra se analizó por triplicado.

4.3.2 Prueba para extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO₂

La prueba consistió en acidificar agua con el CO₂ del aire hasta obtener un pH menor a 5.5 (extractante). Se añadió a cada una de las muestras el extractante en una relación 1:20 (5 g de muestra en 100 mL de extractante), se agitaron en un lixiviador axial durante 18 horas, pasado este tiempo se

separó la fracción sólida de la fracción líquida por medio de filtración utilizando membranas de celulosa de 0.45 μm de tamaño de poro. A la fracción líquida se le analizaron los metales y metaloides por medio de espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP) en un equipo IRIS INTREPID II. Cada muestra se analizó por triplicado.

4.3.3 Prueba de Balance Ácido-Base para jales que contienen sulfuros de metales

Para obtener resultados confiables y datos estadísticos para la toma de decisiones cada una de las determinaciones para cada muestra se realizó al menos tres veces.

4.3.3.1 Potencial de neutralización (PN)

Esta prueba se inicia determinando cualitativamente la cantidad de carbonatos; se colocó una pequeña fracción de muestra sobre un vidrio de reloj, se añadieron un par de gotas de agua para humedecer la muestra y se agregaron unas gotas de HCl al 25%, se observó el grado de efervescencia y se calificó como nulo, bajo, moderado y fuerte.

Para la medición del poder de neutralización se pesaron 2 g de muestra, se agregaron 90 mL de agua destilada y dependiendo del grado de efervescencia se agregó HCl 1 N (Tabla 3), se dejó cada muestra en agitación dos horas, después se agregó ácido y se dejó 22 horas más en agitación. Después de las 24 horas, si la muestra registró un pH entre 2 y 2.5 se tituló el exceso de HCl con NaOH 0.1 M, si el pH fue mayor a 2.5, se agregó ácido hasta obtener un $\text{pH} < 2.5$ y se tituló, y si el pH fue menor a 2, se repitió el procedimiento.

Tabla 3. Cálculo del volumen de HCl para determinar el PN (Diario Oficial de la Federación 2004)

Grado de reacción (neutralización carbonatos)	HCl solución 1.0 N (mL)	
	“Tiempo 0”	“Tiempo 2 horas”
Nulo	1.0	1.0
Bajo	2.0	1.0
Moderado	2.0	2.0
Fuerte	3.0	2.0

4.3.3.2 Potencial de acidez (PA)

En esta prueba se determina el azufre total y el azufre en forma de sulfatos para obtener el porcentaje de azufre en forma de sulfuros.

4.3.3.2.1 Azufre total

Para determinar el azufre total se utilizaron tres técnicas:

-  Fluorescencia de Rayos X (FRX). Se utilizó un equipo Niton FXL marca THERMO®, en esta técnica se tomaron 10 g de muestra tamizada y se leyeron directamente en el equipo siguiendo el procedimiento EPA 6020. Cada muestra se midió cinco veces.
-  Espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP). Se utilizaron las fracciones líquidas lixiviadas o obtenidas en la prueba 4.3.4 Concentraciones totales, para leer en ICP en un equipo IRIS INTREPID II. Las determinaciones para cada muestra se realizaron por triplicado.
-  Horno de inducción (horno LECO). Se pesaron 0.25 g de muestra y 1 g de retardante (especial para horno LECO), se colocaron en una navetilla de cerámica, se homogeneizaron completamente y se analizaron en un horno de inducción marca LECO. Cada muestra se pesó por triplicado de forma independiente y se analizó.

4.3.3.2.2 Azufre en forma de sulfatos

Para cuantificar el azufre en forma de sulfatos se utilizó el método de turbidimetría EPA-9038 (USEPA 1986) sugerido en la NOM-141-SEMARNAT-2003. Para esta prueba se tomaron 5 mL de la fracción líquida lixiviada (4.3.2 Prueba para extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO₂), se agregó 1 mL de acondicionante y unos cristales de BaCl₂ para tener turbidez, se midió en un espectrofotómetro de ultravioleta-visible (UV-VIS) marca Cary 5 E con una curva de calibración de sulfatos en un intervalo de concentración de 0-40 mg/L en una longitud de onda de 420 nm, utilizando 6 concentraciones (3, 5, 10, 20, 30 y 40 mg/L), un blanco y dos blancos adicionales (15 y 30 mg/L).

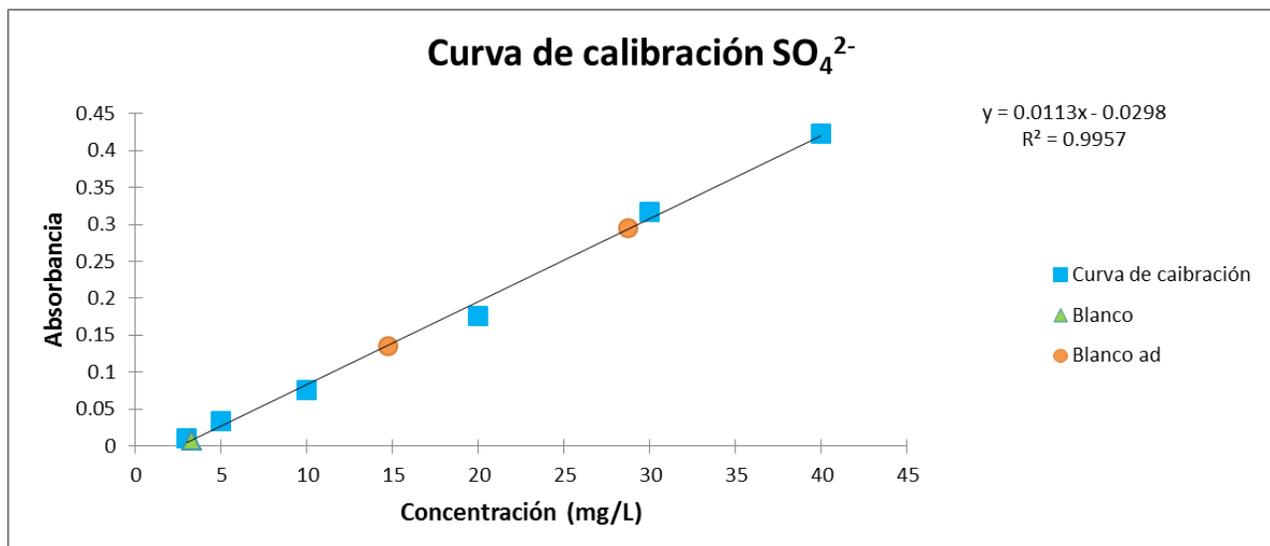


Figura 1. Curva de calibración para la medición de sulfatos por el método de turbidimetría

4.3.4 Concentraciones totales

Esta determinación se realizó de acuerdo al método EPA 3051a (EPA 2007). Se pesaron 0.4 g de muestra (cada muestra por triplicado) en *liners* para microondas, se agregaron 10 mL de HNO₃, se metieron al horno de microondas Milestone ETHOS Easy para su digestión durante 20 minutos (175°C, 1800 W), se filtraron usando papel filtro Whatman núm. 42 de 110 mm, se aforaron a 50 mL y se analizaron por espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP) en un equipo IRIS INTREPID II.

4.4 Elección de posible MR

Con los resultados obtenidos de la caracterización de los jales, se eligió una muestra para realizarle pruebas de homogeneidad y estabilidad en función del tiempo y determinar si cumplía con los requisitos como MR.

4.4.1 Prueba de homogeneidad

Para comprobar homogeneidad en la muestra, se eligió la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) con base en su sencillez y rapidez de la prueba. Se tomaron 10 g aproximadamente de la muestra elegida como posible MR, previamente tamizados y se leyeron 20 repeticiones en un equipo Niton FXL marca THERMO®.

4.4.2 Prueba de estabilidad en función del tiempo

La muestra fue sometida a cuatro pruebas distintas para demostrar su estabilidad en condiciones de almacenamiento, en cuanto a calor, luz y tiempo.

Se eligieron las pruebas de pH, C.E., potencial, contenido de azufre y concentraciones totales para comprobar su estabilidad en función del tiempo.

El tiempo entre las pruebas fue de diez meses. La metodología utilizada fue la misma que en los puntos 4.3.1 y 4.3.4

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización fisicoquímica

La evaluación visual se realiza para conocer las condiciones físicas de los jales (oxidados o no oxidados).

Para que ocurra una oxidación en los jales, es necesario que contengan sulfuros metálicos reactivos y que existan las condiciones climáticas apropiadas (aire y agua o atmósfera húmeda). Antes de que ocurra la oxidación de los jales, éstos no presentan signos visibles de alteración y, por lo general, son de color gris. Cuando ocurre la oxidación de los sulfuros metálicos, los jales presentan una coloración amarilla, café o roja (Romero & Ruíz 2010).

Por tanto, se determinó que dos muestras (447-15 y 1446-15) presentan oxidación, esto es por su coloración amarilla, mientras que la muestra 1273-13 no presenta oxidación. Las muestras 446-15 y 1447-15 por su coloración café podrían considerarse como oxidadas, pero con los análisis de pH, potencial y conductividad eléctrica se corroborarán.



Figura 2. Color de Jales estudiados

Las muestras son provenientes de la explotación de hierro, zinc y plata (tabla 4).

Tabla 4. Descripción visual de los jales

Clave LABQA	Características
1273-13	Jal de Fe
446-15	Jal de Zn-Ag
447-15	Jal de Zn-Ag
1446-15	Jal de Zn-Ag
1447-15	Jal de Zn-Ag

En la Tabla 5, se presentan los resultados de las mediciones de pH, potencial y conductividad eléctrica, las muestras 1273-13 y 446-15 presentan un pH neutro, CE media y potencial bajo respecto al resto de las muestras lo cual nos indica que las 2 primeras muestras son de un ambiente reductor, la muestra 1447-15 también presenta pH neutro, pero a diferencia de las muestras anteriores su CE es baja y su potencial es mayor. Las muestras 447-15 y 1446-15 presentan valores de pH bajos y potenciales altos lo que indica ambientes oxidantes, en cuanto a CE, las dos muestras presentan una CE muy alta respecto al resto de las muestras, lo que nos indican gran cantidad de elementos solubles. Con estos resultados se define que las muestras 447-15 y 1446-15 presentan ambientes de oxidación mientras que las muestras 1273-13, 446-15 y 1447-15 presentan condiciones reductoras.

La conductividad eléctrica (CE) es una forma indirecta de medir la salinidad del extracto. De acuerdo con los criterios para evaluar la salinidad con base en su CE (INECC 2006) las muestras 1273-13, 447-15 y 1446-15 son muy salinas

y las muestras 446-15 y 1447-15 son moderadamente salinas. En otras palabras, estos resultados nos indican que la muestra 447-15 tiene el mayor número de sales disueltas, mientras que la muestra 1447-15 tiene la menor cantidad de sales disueltas.

Tabla 5. Medición de pH, potencial y conductividad

Muestra	pH	DER	Potencial		CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	DER
			Ag/AgCl (mV)	DER		
1273-13	7.78	0.82	185.43	6.15	848.33	0.49
446-15	7.72	1.35	169.33	2.80	667.67	0.17
447-15	2.61	0.44	521.27	0.34	3080	1.71
1446-15	2.73	0.69	540.83	0.14	3023	3.54
1447-15	7.66	2.08	452.80	4.97	75.1	1.50

Los análisis se realizaron por triplicado para cada muestra. En la tabla 5 también se reporta la media de las tres mediciones y el análisis estadístico para determinar si existe repetibilidad en las mediciones por medio de la desviación estándar relativa; el criterio de aceptación de la medición es de 3% de acuerdo con los criterios del laboratorio. La muestra 1273-13 no muestra repetibilidad en el análisis de potencial, el análisis de la muestra 446-15 aunque es repetible, su DER en la prueba de potencial se encuentra en los límites del 3%, lo que nos indica quizá falta de homogeneidad o estabilidad de la muestra; la muestra 447-15 es repetible en todas las pruebas; la muestra 1446-15 no presenta repetibilidad en la medición de CE y la muestra 1447-15 no es repetible en la medición de pH.

La repetibilidad es un indicador de la precisión de los resultados y la homogeneidad de la muestra. La precisión mide la variabilidad del proceso a través de la desviación estándar (INECC-CCA 2009; EURACHEM 2012), así que, si existe una desviación estándar baja significa que la variabilidad en los resultados es baja y el método de medición es preciso y la muestra homogénea, por esta razón limitamos la desviación estándar a un máximo de 3%.

5.2 Prueba para extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO₂

Esta prueba de extracción tiene el propósito de caracterizar la peligrosidad de los jales por su toxicidad. En el extracto obtenido se cuantificaron los metales y metaloides regulados en la NOM-052-SEMARNAT-2005 (Diario Oficial de la Federación 2006). Si la concentración en el extracto de uno o varios elementos enlistados en la norma es superior a los límites permisibles señalados, los jales se consideran peligrosos por su toxicidad, ya que pueden ser transportados y contaminar otros medios abióticos (Gutiérrez Ruiz et al. 2007).

La toxicidad de los metales y metaloides en los jales no depende de su concentración total sino de la concentración de la fracción extraíble bajo condiciones ambientales. La fracción extraíble es la que puede presentar un riesgo ambiental, ya que es móvil en el ambiente. También se considera a esta fracción extraíble como una medida indirecta de la fracción biodisponible, ya que reacciona fácilmente dentro de los organismos vivos (Diario Oficial de la Federación 2004).

De acuerdo con los límites máximos permisibles de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) de la NOM-052-SEMARNAT-2005 (Tabla 1) ningún jal presenta

toxicidad al ambiente dado que las concentraciones de los EPT's se encuentran por debajo de lo permitido (Tabla 6). Estas concentraciones de EPT solubles son bajas e indican que los EPT están asociados a fases sólidas estables bajo las condiciones actuales del medio (Gutiérrez Ruiz et al. 2007; Aguilar et al. 2004). Las concentraciones solubles registradas en los jales indican que los EPT's son muy poco móviles y, por lo tanto, no representan un riesgo ambiental de consideración. Lo cual es ideal en un material para usarse como MR.

El criterio de aceptación del laboratorio de 20% en la determinación de concentraciones solubles es alto por tratarse de matrices complejas ambientales. Los valores de DER en algunos casos son mayores al criterio impuesto, por ejemplo: As para la muestra 447-15 se obtuvo un DER de 42.86 y para Pb en la muestra 1446-15 de 57.7 %. Las concentraciones obtenidas en ambos casos son bajas, cercanas al límite de cuantificación, teniendo una mayor incertidumbre de medición, nuevamente esto indica posiblemente la no homogeneidad de la muestra. Adicionalmente, ambas muestras tienen pH ácido lo que puede indicar procesos activos de oxidación de sulfuros que aumentan la movilidad de los EPT's.

Tabla 6. Resultados de la prueba de extracción de metales y metaloides con agua con CO₂. Elementos normados.

Elemento	LD ¹ mg/L	LC ² mg/L	1273-13		446-15		447-15		1446-15		1447-15	
			\bar{X} ³ mg/L	DER ⁴	\bar{X} mg/L	DER	\bar{X} mg/L	DER	\bar{X} mg/L	DER	\bar{X} mg/L	DER
Ag	0.02	0.06	<LD	NA ⁵	0.08	0.07	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
As	0.02	0.06	<LD	NA	<LD	NA	0.40	42.86	<LD	NA	<LD	NA
Ba	0.01	0.04	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	0.12	13.5
Cd	0.01	0.05	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	0.34	14.7	<LD	NA
Pb	0.02	0.07	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
Se	0.04	0.13	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA

¹ LD Límite de Detección

² LC Límite de Cuantificación

³ X Promedio de tres mediciones

⁴ DER Desviación estándar relativa

⁵ NA La DER no aplica ya que son valores menores a LD y LC

Tabla 7. Resultados de la prueba de extracción de metales y metaloides con agua con CO₂. Elementos no normados.

Elemento	LD ⁶ mg/L	LC ⁷ mg/L	1273-13		446-15		447-15		1446-15		1447-15	
			\bar{X} ⁸ mg/L	DER ⁹	\bar{X} mg/L	DER	\bar{X} mg/L	DER	\bar{X} mg/L	DER	\bar{X} mg/L	DER
Al	0.01	0.04	0.05	20.1	0.08	57.8	15.2	5.90	19.8	16.6	<LD	NA
Be	0.01	0.04	<LD	NA ¹⁰	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
Ca	0.25	0.50	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	2.45	8.94	23.8	2.59
Co	0.01	0.04	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
Cu	0.02	0.05	<LD	NA	<LD	NA	0.65	17.7	0.43	7.39	<LD	NA
Fe	0.01	0.04	<LD	NA	<LD	NA	60.6	18.4	11.3	4.60	<LD	NA
Mg	0.05	0.17	4.57	3.08	0.89	33.0	4.09	7.20	9.98	19.3	0.64	7.49
Mn	0.02	0.05	<LD	NA	<LD	NA	1.87	6.67	10.9	13.4	<LD	NA
Ni	0.01	0.04	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
Tl	0.05	0.15	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
V	0.01	0.05	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
Zn	0.03	0.10	<LD	NA	<LD	NA	11.3	6.75	23.0	10.9	<LD	NA

⁶ LD Límite de Detección

⁷ LC Límite de Cuantificación

⁸ X Promedio de tres mediciones

⁹ DER Desviación estándar relativa

¹⁰ NA La DER no aplica ya que son valores menores a LD y LC

Adicionalmente se determinaron las concentraciones de Al, Be, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V y Zn (Tabla 7), que, aunque no están normados pueden considerarse tóxicos en ciertas condiciones. Elementos como Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn son elementos traza con efectos fisiológicos que en altas concentraciones llegan a ser tóxicos (López S. 2013); el Zn, Ni, Cu, V, Co, W y Cr son tóxicos con importancia biológica moderada; y elementos como As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb y U, no tienen importancia biológica significativa como elementos traza y se consideran tóxicos (Volke Se púlveda et al. 2005). Ninguno de los elementos anteriormente mencionados presenta concentraciones significativas para que puedan ser consideradas tóxicas.

El pH es el factor más influyente en la movilización de metales debido a las reacciones de hidrólisis de los cationes, provocando un aumento de la solubilidad y por tanto de la movilidad de los metales de forma inversamente proporcional al pH del jale; de tal manera que a pH neutros y básicos se encuentran minerales poco solubles (Ramos Gómez et al. 2012). Esto se comprueba porque los jales 447-15 y 1446-15, de yacimientos de Zn-Ag, que presentan pH bajos son los que contienen el mayor número de metales solubles.

5.3 Prueba de Balance Ácido-Base para jales que contienen sulfuros de metales

Para determinar si los jales son generadores potenciales de acidez, se aplicó la prueba modificada de balance ácido base (BAB). Se determinó el Potencial de Neutralización (PN) y el Potencial de Acidez (PA).

La aplicación de la prueba de BAB permite pronosticar si en el futuro, cuando los jales se oxiden, habrá o no suficiente cantidad de minerales neutralizadores que consuman la acidez que se genere por la oxidación de los sulfuros metálicos (Serrato-De la Peña 2012; Gutiérrez Ruiz et al. 2007). Es importante señalar que aunque un jal puede contener sulfuros minerales, no necesariamente será generador de drenaje ácido, aunque el jal puede reaccionar bajo las condiciones ambientales existentes y liberar elementos metálicos en solución (Santos Martínez 2006).

5.3.1 Potencial de neutralización (PN)

El PN es una medida de los carbonatos disponibles para neutralizar el ácido (López S. 2013), por este motivo, antes de comenzar la titulación de los jales se realizó la medición cualitativa de carbonatos de cada muestra y se calificaron como nulos, bajos, moderados o fuertes. La Tabla 8 presenta la reactividad de cada muestra frente al ácido; como se observa, la muestra 446-15 fue la de mayor grado de reacción.

Tabla 8. Medición cualitativa de carbonatos

Muestra	Grado de reacción
1273-13	Fuerte
446-15	Muy fuerte
447-15	Nulo
1446-15	Nulo
1447-15	Fuerte

Dependiendo del grado de reacción fue la cantidad de HCl que se agregó a la muestra para su titulación por retroceso con NaOH 0.1 M.

En la Figura 3, se presenta la curva de titulación del exceso de HCl agregado de la muestra 447-15 para ejemplificar las gráficas que se obtuvieron en esta prueba. Para este caso en particular, se gastaron 13.2 mL aproximadamente de NaOH 0.1 M para llegar a un pH de 8, el cual se especifica en la NOM-141-SEMARNAT-2003 es el pH donde se debe tomar en cuenta los mL de NaOH gastados para el punto de equivalencia.

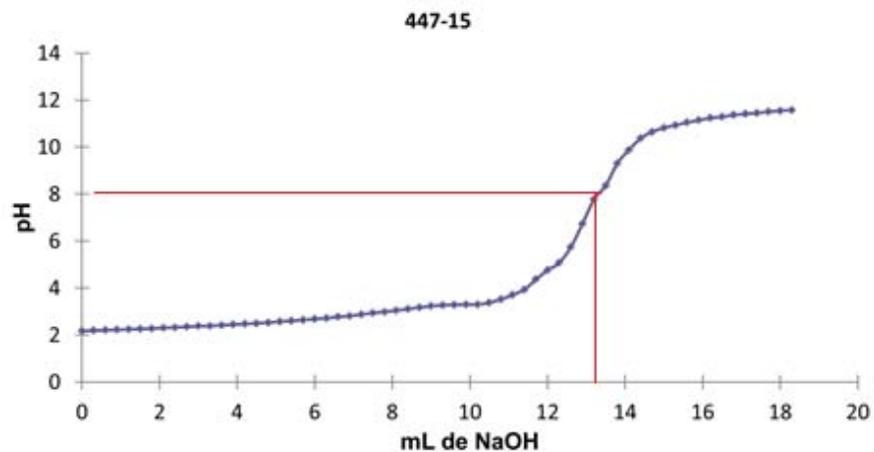


Figura 3. Curva de titulación de la muestra 447-15, titulada con NaOH 0.1 M

Al realizar las curvas de titulación para obtener el potencial de neutralización, hubo varios factores a controlar para que las mediciones tuvieran el menor error posible. Algunos de estos factores fueron: la cantidad de HCl agregado que dependía del pH, la agitación uniforme, el tiempo de agitación, la cantidad de NaOH agregada y el intervalo de tiempo para que la muestra se estabilizara.

Para obtener el PN es necesario conocer el volumen gastado de HCl, el volumen y concentración de NaOH utilizados en la titulación y lo que se pesó de la muestra. El PN se expresa en $\text{kg}_{\text{CaCO}_3}/\text{ton}$ de jales y se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

$$PN = \frac{(V_f \text{ en mL de HCl}) - (\text{Concentración NaOH} * \text{Vol en mL de NaOH})}{\text{peso de la muestra (g)}}$$

Ecuación 4. Potencial de neutralización

Los resultados de l potencial de ne utralización pr omedio obtenidas de l as determinaciones por triplicado se presentan en la Tabla 9. Los resultados completos de las repeticiones se presentan en el Anexo I. El potencial de neutralización de la muestra 1273-13 va desde 193.2 hasta 198.8, con un valor promedio de 196.4 con un DER de 1.5%, lo que nos indica que la muestra tiene repetibilidad en esta prueba, ya que el criterio de aceptación definido es del 3% máximo. El intervalo de PN de la muestra 446-15 es de [193.8-212.94] con un valor promedio de 205.1 y con una DER de 4.9%, lo cual indica que la repetibilidad no cumple con el criterio establecido. Para la muestra 447-15 la prueba es repetible, ya que presenta un DER de 1.8% y tiene un intervalo que va desde 139.8 a 144.6 y un valor promedio de 142.7. La muestra 1446-15, se puede ver claramente que no cumple con la repetibilidad, ya que tiene un valor de 0.8 de PN y una DER de 46.78%, este valor tan alto se debe a que los valores obtenidos de las mediciones son pequeñas y una mínima variación aumenta en gran medida su error. La muestra 1447-15 presenta un intervalo de PN de 230.9 a 234.5, con una DER de 0.8%, lo cual indica que si presenta repetibilidad.

Tabla 9. Promedio de la prueba de potencial de Neutralización

Muestra	PN	DER
1273-13	196.4	1.5
446-15	205.1	4.9
447-15	142.7	1.8
1446-15	0.8	46.8
1447-15	232.7	0.8

5.3.2 Potencial de acidez (PA)

De acuerdo a la NOM-141-SEMARNAT-2003, para la determinación del potencial de acidez, es necesario cuantificar el azufre total y el azufre en forma de sulfatos, para así obtener la cantidad de azufre en forma de sulfuros presentes en las muestras.

La norma no especifica un método para realizar estas determinaciones, por tanto, se eligieron tres métodos para cuantificar azufre total y realizar una comparación para ver que método es más eficiente.

Los resultados completos de todas las determinaciones se presentan en el Anexo I.

5.3.2.1 Concentración de azufre total

Los métodos elegidos para determinar azufre total fueron Fluorescencia de Rayos X (FRX), Espectroscopia de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y por Horno de Inducción (HI).

Los resultados de las 3 técnicas se muestran en la Tabla 10. Las desviaciones estándar relativas de las determinaciones por HI y FRX indican que cumplen con el criterio de aceptación. Para el caso de ICP, el criterio de aceptación de la desviación estándar relativa es del 20%, ya que se trata de matrices complejas y la preparación de muestra para el método se realiza por medio de digestiones parciales, esto nos lleva también a que parte de la concentración de azufre pudo no haber reaccionado totalmente y, por tanto, la concentración obtenida sea menor a la concentración total.

Tabla 10. Concentración de azufre total por tres métodos distintos (tabla de comparación de métodos)

Muestra	HI	FRX	ICP
	(%S)	(%S)	(%S)
1273-13	7.30 (0.41)	3.36 (1.5)	5.48 (19.7)
446-15	3.95 (2.48)	2.26 (2.27)	2.45 (9.78)
447-15	4.03 (0.00)	3.16 (0.80)	2.78 (5.32)
1446-15	5.99 (0.25)	6.57 (0.82)	3.91 (3.54)
1447-15	0.49 (1.59)	6.57 (2.1)	3.92 (5.69)

Nota: El valor entre paréntesis es la DER.

Se realizó una correlación en Excel entre los datos para saber cuáles datos eran más comparables y de acuerdo a la Tabla 11, ICP y HI presentan resultados más parecidos.

Tabla 11. Correlación de datos de métodos para determinación de azufre

	HI	FRX	ICP
HI	1		
FRX	-0.316	1	
ICP	0.652	0.298	1

Para determinar que técnica es la más apta, se tiene que tomar en cuenta la precisión, sencillez del método y el límite de detección de cada equipo. La técnica de FRX es una técnica semicuantitativa, es decir, las concentraciones obtenidas son una aproximación, mientras que las técnicas de ICP y HI son técnicas cuantitativas. En el caso de Fluorescencia de Rayos X, la emisión y absorción de los fotones se restringe a las capas electrónicas más externas de los átomos, mientras que la espectroscopia determina la abundancia por medio

de la relación masa-carga de los iones. También cabe destacar que la espectroscopia es una técnica a la vez que sensible que posee límites de detección del orden de partes por billón (ppb) y en FRX sus límites de detección son del orden de partes por millón (ppm) (Litter et al. 2009; Margui et al. 2011). El HI se basa en el principio de combustión de la muestra para obtener un gas que es detectado por medio de celdas infrarrojas, presenta límites de detección del orden de ppm (Piña Contreras 2017). También cabe destacar que el método por horno de inducción es un método sencillo y rápido donde las muestras no necesitan un tratamiento previo, lo contrario al ICP, lo que aumenta el error por la preparación de muestra, además de utilizar menor cantidad de reactivos, haciendo al HI un método más barato que ICP.

En la Tabla 12 se muestra un resumen de las características de cada técnica.

Tabla 12. Comparación de los métodos ICP, FRX y HI

Características						
Técnica	Tratamiento previo de la muestra	Sencillez	Costo	Método	LD	Tiempo ¹¹
FRX	No	Si	Bajo	Semicuantitativa	ppm	20 min
ICP	Si	No	Alto	Cuantitativa	ppb	2 horas
HI	No	Si	Bajo	Cuantitativa	ppm	10 min

Con base en los resultados de las comparaciones de las tres técnicas, las concentraciones que se utilizarán en el cálculo del potencial de acidez son los valores obtenidos con la técnica de horno de inducción, ya que demostró ser una técnica eficiente, sencilla, rápida y confiable.

¹¹ Los tiempos son aproximados

Tabla 13. Concentración de azufre total por horno de inducción

Medición (unidades)	1273-13 (%S)	446-15 (%S)	447-15 (%S)	1446-15 (%S)	1447-15 (%S)
1	7.30	4.01	4.03	6.01	0.49
2	7.27	4.01	4.03	5.99	0.49
3	7.33	3.84	4.03	5.98	0.48
Promedio	7.30	3.95	4.03	5.99	0.49
DER	0.41	2.48	0.00	0.25	1.18

En la Tabla 13 se presentan los resultados de la determinación de azufre total con el HI LECO, se observa claramente que las desviaciones estándar se encuentran por debajo del 3%. En la Figura 4 se ejemplifica una gráfica que se obtiene del equipo con la concentración y la desviación estándar relativa.

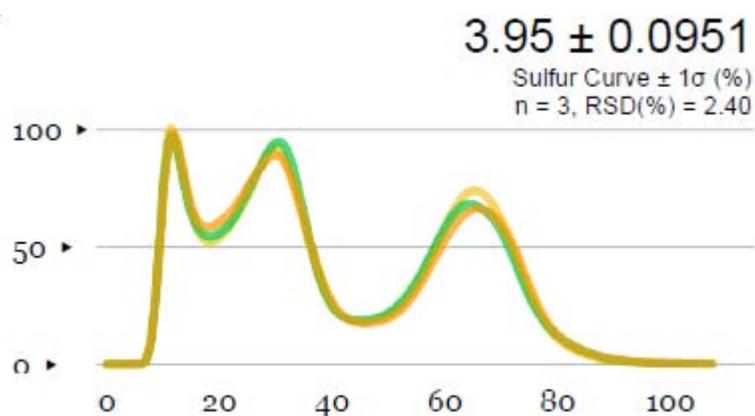


Figura 4. Gráfica de la concentración de azufre para la muestra 446-15, obtenida del equipo LECO

5.3.2.2 Concentración de sulfatos

Los resultados completos de todas las determinaciones se presentan en el Anexo I.

Para la determinación de sulfatos se utilizó el método turbidimétrico. La Tabla 14 muestra los resultados de las concentraciones promedio y la DER. Las muestras 1273-13 y 447-15 cumplen con la repetibilidad aceptada, el resto de las muestras no, pues su DER se encuentra por encima del 3%.

Tabla 14 Concentración de sulfatos

Muestra	SO ₄ ²⁻ (%)	DER
1273-13	0.17	0.90
446-15	0.24	5.47
447-15	3.81	0.79
1446-15	3.85	3.66
1447-15	0.02	15.5

En la determinación de sulfatos, se encontró una desventaja del método; para muestras con altas cantidades de sulfatos, el método requiere de varias diluciones o una sola dilución muy grande, que puede aumentar el error del método. El intervalo lineal para la determinación de sulfatos es de 3 a 40 mg/L, sin embargo, las muestras que caracterizamos presentan valores desde 11 hasta 1923 mg/L de sulfatos, los resultados de concentraciones altas se diluyeron y se observa que la incertidumbre es alta.

Aunque existen otros métodos para determinar sulfatos:

- 🧪 Método fotométrico: Determinación de sulfatos por titulación con K_2CrO_4 en donde el sulfato es precipitado en un exceso de $Pb(NO_3)_2$ utilizando como indicador siloxano (Elizondo De Cota 1987).
- 🧪 Método gravimétrico: El ion sulfato se precipita con HCl como sulfato de bario, por la adición de cloruro de bario, después pasa por un periodo de digestión, se filtra, se lava, se calcina y se pesa como sulfato de bario (Diario Oficial 1992).

Se utilizó la técnica de turbidimetria puesto que, se contaba con el material y los reactivos para la prueba.

Con los resultados de azufre total obtenidos por la técnica de horno de inducción y la concentración de sulfatos determinada por turbidimetria se calculó la concentración de sulfuros (S^{2-}) como la diferencia entre el azufre total (S_{total}) y el azufre como sulfatos ($S_{SO_4^{2-}}$):

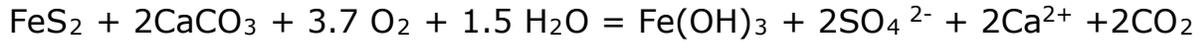
$$\% S^{2-} = (\% S_{total} - \% S_{sulfatos})$$

Ecuación 5. Porcentaje de sulfuros

Tabla 15. Concentración de azufre, sulfatos y sulfuros de las muestras

Muestra	S total (%)	SO_4^{2-} (%)	S^{2-} (%)
1273-13	7.30	0.17	7.13
446-15	3.95	0.24	3.71
447-15	4.03	3.81	0.22
1446-15	5.99	3.85	2.15
1447-15	0.49	0.02	0.46

Para el cálculo del potencial de acidez, la concentración obtenida de sulfuros se multiplica por 31.25; valor que se obtiene de la siguiente reacción de neutralización de los sulfuros (Diario Oficial de la Federación 2004):



Ecuación 6. Reacción de neutralización de sulfuros

De acuerdo a la estequiometría de la Ecuación 6, 1 tonelada de jal que contiene 10 kg de azufre total (1%) requiere 31.25 kg de CaCO_3 para no producir acidez. Por lo anterior, el potencial de acidez (PA) expresado como kg requeridos de CaCO_3 /ton de jales, se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{PA} = \% \text{S}^{2-} \times 31.25$$

Ecuación 7. Potencial de Acidez

Los resultados del potencial de acidez se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Potencial de Acidez

Muestra	PA
1273-13	222.7
446-15	116.09
447-15	6.78
446-15	67.05
1447-15	14.44

5.3.3 Potencial de Neutralización Neto (PNN)

Para obtener el PNN se utilizó la siguiente ecuación:

$$PNN = \frac{PN}{PA}$$

Ecuación 8. Potencial de Neutralización Neto

Seguendo la NOM-141-SEMARNAT-2003 (Diario Oficial de la Federación 2004), se deben tomar en cuenta la siguientes consideraciones:

Si $PNN \leq 1.2$, los jales son potenciales generadores de drenaje ácido.

Si $PNN > 1.2$, los jales no son potenciales generadores de drenaje ácido.

Tabla 17. Potencial de Neutralización Neto

Muestra	PA	PN	PNN
1273-13	222.7	196.4	0.88
446-15	116.09	205.1	1.77
447-15	6.78	142.7	21.3
1446-15	67.05	0.8	0.012
1447-15	14.44	232.7	16.1

De acuerdo a la normatividad mexicana, se concluye que las muestras 1273-13 y 1446-15 son generadoras de drenaje ácido, mientras que las muestras 446-15, 447-15 y 1447-15 no son generadoras de drenaje ácido, ya que la cantidad de minerales neutralizadores es suficiente para neutralizar la acidez que generen los sulfuros presentes en estos jales cuando se oxiden.

La oxidación de los sulfuros metálicos no siempre genera drenaje ácido (DA). La capacidad de los residuos mineros para generar DA depende del balance entre la concentración de minerales que pueden producir drenaje ácido (sulfuros metálicos) y los minerales básicos que son consumidores potenciales de acidez por su contenido de carbonatos e hidróxidos. Cuando la capacidad de neutralización es mayor que la capacidad de producción de acidez en los

residuos mineros se clasifican como no generadores de DA, ya que la acidez producida durante la oxidación de los sulfuros metálicos es eficientemente consumida por la disolución de los minerales alcalinos (Morales Arredondo 2010).

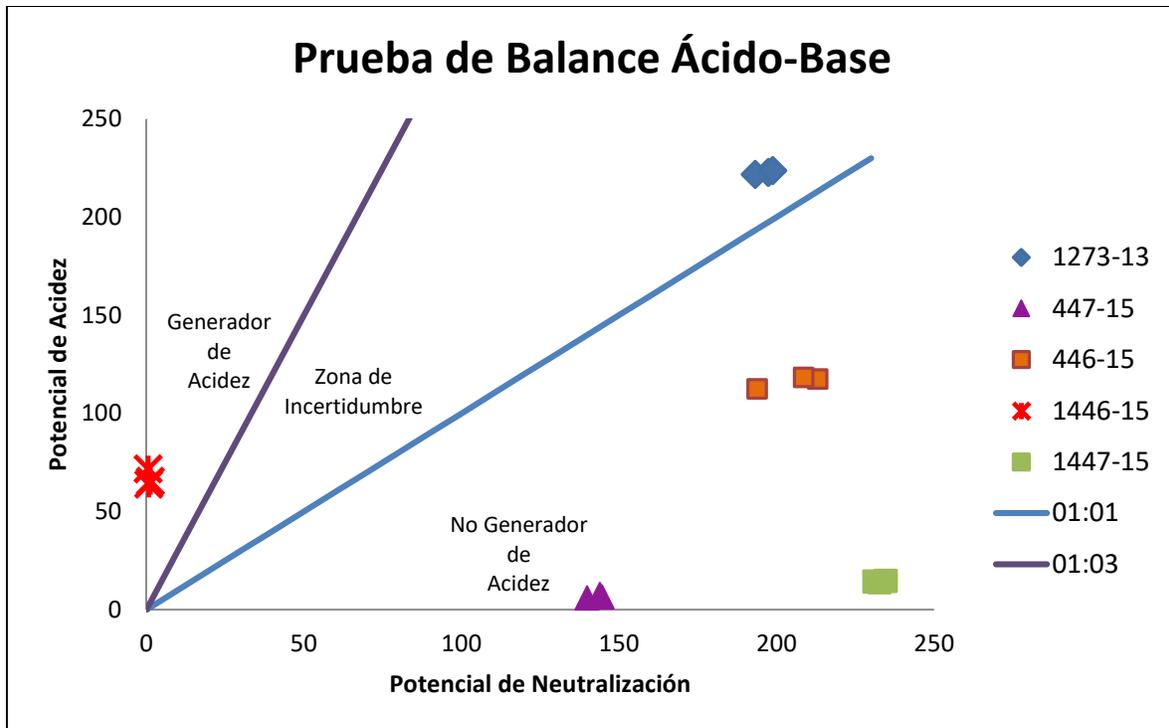


Figura 5. Valores del Potencial de Acidez (PA) vs. Potencial de Neutralización

En la Figura 5 se muestra la clasificación según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (por sus siglas en inglés EPA) (EPA 2017), que si se toman en cuenta las generalidades de la EPA, tenemos que, la muestra 1446-15 es generadora de ácido, la muestra 1273-13 se encuentran en una zona de incertidumbre, es decir, la muestra podría generar una cantidad de drenaje ácido, y las muestras , 446-15, 447-15 y 1447-15 no son generadoras de drenaje ácido.

De acuerdo con López Sánchez, (López S. 2013), para muestras con potencial de neutralización neto (PNN) mayor a 20 ton CaCO_3 /ton de residuos el potencial de generación de acidez se considera bajo (relación 3:1). Para PNN entre -20 y 20 (relaciones entre 1:1 y 3:1), el potencial de generación de acidez se presenta con incertidumbre.

5.4 Concentraciones totales

Para continuar con la caracterización de las muestras y conocer su composición elemental se determinaron las concentraciones totales de los jales.

Una característica de los jales, es que presentan altas concentraciones de metales y metaloides, esto se observa claramente en la Tabla 18, hay concentraciones muy altas de ciertos elementos. Para la muestra 1273-13, metales como aluminio, calcio, hierro y magnesio se encuentran en concentraciones mayores a 31093 mg/Kg. En la muestra 446-15, calcio, hierro y manganeso se encuentran en concentraciones por encima de 18103 mg/Kg. La muestra 447-15 contiene elevadas concentraciones de metales como aluminio, arsénico, calcio, hierro y plomo. La muestra 1446-15 presenta concentraciones altas de arsénico, hierro, plomo y zinc. Por último, la muestra 1447-15, tiene concentraciones elevadas en calcio, hierro, magnesio, manganeso, plomo y zinc.

Tabla 18. Concentraciones totales

Elemento	1273-13				446-15		447-15		1446-15		1447-15	
	LD (mg/Kg)	LC (mg/Kg)	X (mg/Kg)	DER								
Ag	0.01	0.03	<LD	NA	38.3	7.53	56.6	20.5	41.3	3.03	77.1	6.14
Al	0.02	0.05	23853	2.96	4838	4.23	2829	6.21	1541	3.11	1841	5.83
As	0.01	0.04	46.3	7.15	2268	4.79	1081	4.86	2089	3.73	1648	2.69
Ba	0.01	0.03	43.8	2.86	103	4.91	210	6.62	90.0	7.35	232	5.23
Be	0.01	0.04	<LD	NA								
Cd	0.01	0.03	7.50	0.00	51.3	0.00	6.66	10.8	11.7	6.19	427	0.94
Cr	0.01	0.03	57.1	4.56	10.0	0.00	9.57	7.58	9.58	7.53	<LD	NA
Cu	0.02	0.05	1622	3.03	103	2.11	42.5	7.83	101	2.58	807	1.44
Fe	0.1	0.35	146368	2.61	152655	1.62	39520	16.3	75380	2.82	125421	2.55
Mg	0.1	0.35	31093	6.74	6676	1.31	374	29.9	448	2.34	10655	13.9
Mn	0.01	0.04	1602	3.58	18103	4.31	74.1	5.44	375	3.18	6392	2.87
Mo	0.02	0.06	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	9.58	7.53
Ni	0.02	0.05	37.5	5.77	13.8	47.2	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
Pb	0.01	0.03	<LD	NA	699	0.98	3070	5.99	3303	3.84	17818	0.93
Se	0.01	0.05	<LD	NA								
Tl	0.01	0.03	<LD	NA	14.2	20.4	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
V	0.01	0.03	28.3	2.55	14.6	4.95	12.9	5.60	20.8	3.46	12.08	5.97
Zn	0.03	0.11	57.9	2.49	5436	1.91	926	6.48	1640	3.22	57198	3.34

5.5 Elección de posible MR

Con los resultados obtenidos en la caracterización de las cinco muestras de jales, hay una muestra en particular que presenta repetibilidad en la mayoría de las pruebas, no es generadora de drenaje ácido, no es tóxica de acuerdo a los elementos normados en la NOM-052 y contiene suficientes elementos para ser utilizados como referencia, se trata de la muestra 447-15.

Tabla 19. Caracterización de la muestra 447-15

Prueba	Valor	DER
pH	2.61	0.44
Potencial	521.27 mV	0.34
Conductividad eléctrica	3078 μ S	0.08
Potencial de Neutralización	142.7	1.8
Contenido de azufre	4.03 %S	0

Para comprobar si la muestra 447-15 mantiene las mismas condiciones con el paso del tiempo se realizaron pruebas de homogeneidad y estabilidad 10 meses después para así determinar si cumple con las características de un material de referencia.

Para ello, la muestra bajo resguardo (10 kg) se volvió a homogeneizar y cuartear para realizar las siguientes pruebas.

5.5.1 Prueba de homogeneidad

Para un material de referencia es importante tener concentraciones e invariabilidad. De acuerdo con los criterios de aceptación de método de fluorescencia de Rayos X (FRX), para considerar un valor confiable, la DER del método debe estar por debajo del 15%.

Tabla 20. Prueba de homogeneidad de la muestra 447-15

Elemento	Promedio (mg/Kg)	DER
P	338.9	7.4
S	30648.1	0.6
Cl	274.1	13.4
K	13093.8	0.5
Ca	42673.4	0.5
Ti	1726.5	0.7
V	63.4	2.3
Cr	50.0	4.9
Mn	227.7	1.4
Fe	54987.9	0.4
Cu	66.9	6.8
Zn	1470.3	0.5
As	1919.6	0.7
Rb	76.4	1.4
Sr	53.9	1.7
Zr	66.4	1.6
Nb	15.6	10.7
Ag	56.0	5.9
Sb	170.8	4.0
Ta	50.1	10.3
Pb	3977.4	0.4
Th	41.2	5.4
U	12.1	11.3
Al	3449.0	8.4
Si	64100	0.6

En la Tabla 20 se presentan los promedios y las DER de las veinte mediciones realizadas. Las mediciones de cada elemento presentan una desviación estándar relativa menor al 15% lo cual, de acuerdo a los criterios de aceptación del laboratorio son aceptables.

5.5.2. Prueba de estabilidad en función del tiempo

Se eligieron las pruebas de pH, potencial, conductividad, contenido de azufre por su rapidez y sencillez, también se repitió la prueba de concentraciones totales que, aunque no es rápida ni sencilla se pretende verificar si existe un cambio en las concentraciones de los elementos puesto que, son una parte importante para un material de referencia. El tiempo entre las determinaciones fue de 10 meses. La muestra se retuvo en el laboratorio bajo resguardo, en condiciones ambientales de temperatura, en un recipiente que la mantuvo aislada de la luz.

En estas pruebas (Tabla 21) se demuestra que, a pesar del tiempo, las condiciones fisicoquímicas de la muestra 447-15 no varían de manera significativa. En pH, la variación del promedio fue de 0.02 unidades, en potencial la variación fue de 2.1 unidades y en CE fue de 430 unidades. En las repeticiones, la DER se encuentra por debajo del 0.58%, lo que indica que cada prueba presenta repetibilidad.

Tabla 21. Prueba de estabilidad en función del tiempo de la muestra 447-15

Muestra	pH		Potencial (mV)		CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	
	Medición 1	Medición 2	Medición 1	Medición 2	Medición 1	Medición 2
	1	2	1	2	1	2
447-15 A	2.60	2.58	519.3	524.6	3020	2640
447-15 B	2.60	2.59	522.8	523.5	3100	2660
447-15 C	2.62	2.60	521.7	523.3	3120	2630
Promedio	2.61	2.59	521.7	523.8	3080	2643
DER	0.44	0.38	0.34	0.13	1.71	0.57
t Student	1.89		2.28		13.7	
Valor crítico t Student	2.77		2.77		2.77	

Se calculó el valor de t de Student para determinar si existe diferencia entre las medias de cada repetición. Para pH se tiene una $t = 1.89$, el valor crítico es de 2.77, por tanto, corresponde a la misma muestra y su variación es pequeña. En la prueba de potencial, hay una $t = 2.28$ con un valor crítico de 2.77, lo cual indica que también se trata de la misma muestra y la variación entre las dos repeticiones no es significativa. Por último, en conductividad eléctrica, hay una $t = 13.7$, el valor crítico es de 2.77, para este caso, la t indica que las medias no son iguales, es necesario verificar este resultado. Por lo que la medición de conductividad eléctrica es una prueba que no entraría dentro de las características para el material de referencia pues la variación es significativa.

Para la prueba de contenido de azufre por el método de horno de inducción se comprueba que no existe diferencia entre las repeticiones, por tanto, es una prueba repetible y con estabilidad en la concentración.

Tabla 22. Determinación de azufre total

Repetición	Medición 1	Medición 2
1	4.03	4.03
2	4.03	4.03
3	4.03	4.04
Promedio	4.03	4.03
DE	0.000	0.006
DER	0.000	0.143

Tabla 23. Prueba de estabilidad en función del tiempo para concentraciones totales

Elemento	Medición 1 (mg/Kg)	Medición 2 (mg/Kg)	Promedio	DPR ¹²
Ag	56.62	64.77	60.7	13.4
Al	2829.8	3327.9	3078.6	16.2
As	1080.9	1148.1	1114.5	6.0
Ba	209.9	266.2	238.1	23.6
Ca	31097.1	31543.6	31320.3	1.4
Cd	6.66	6.24	6.5	6.5
Cr	9.57	9.11	9.3	5.0
Cu	42.46	49.88	46.2	16.1
Fe	39519.7	36440.9	37980.0	8.1
Mn	74.1	95.9	84.9	25.4
Pb	3069.6	3194.7	3132.1	4.0
V	12.9	12.9	12.9	0.4
Zn	925.6	960.9	943.2	3.7

¹² DPR desviación porcentual relativa

De acuerdo con la Tabla 23, la variación que existe en las dos mediciones de concentraciones totales es aceptable para la mayoría de los elementos, comprobando así la estabilidad de la muestra.

Para el caso de Ba y Mn como presentan desviaciones porcentuales relativas (DPR) elevadas, no se tomarían en cuenta estos elementos como materiales de referencia.

VI. CONCLUSIONES

El propósito del trabajo fue caracterizar cinco muestras de jales mineros para determinar si alguna cumplía los requisitos para ser utilizado como material de referencia interno, ésta caracterización se realizó de acuerdo a la normatividad mexicana y a los procedimientos del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA).

De las cinco muestras estudiadas:

-  Tres muestras (1273-13, 446-15 y 1447-15) no presentaron oxidación. Las muestras 447-15 y 1446-15 si presentaron oxidación.
-  Las muestras 1273-13, 446-15 y 1447-15 presentaron pH neutros y potenciales bajos comparados con los potenciales de las muestras 447-15 y 1446-15 los cuales fueron elevados, estas dos muestras presentaron pH ácidos. En cuanto a la conductividad eléctrica, las muestras 1273-13, 446-15 y 1447-15 presentaron valores bajos, mientras que las muestras 447-15 y 1446-15 tienen valores altos de CE, lo que indica mayor cantidad de elementos solubles.
-  Ninguna de las muestras es tóxica al ambiente, sus concentraciones de elementos potencialmente tóxicos se encuentran por debajo del límite permitido de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005.
-  En la medición cualitativa de carbonatos, se obtuvo que, la muestra 446-15 tuvo un grado de reacción muy fuerte, las muestras 1273-13 y 1447-15 tuvieron un grado de reacción fuerte y las muestras 447-15 y 1446-15 presentaron un grado de reacción nulo.
-  El valor del potencial de neutralización más alto fue de la muestra 1447-15 (232.7), seguido por la muestra 446-15 (205.1), 1273-13 (196.4),

447-15 (142.7) y 1446-15 (0.8), con estos valores se observa que los carbonatos no son las únicas sales que determinan el PN.

-  El potencial de acidez más alto corresponde a la muestra 1273-13 con un valor de 222.78, después le sigue la muestra 446-15 con un PA de 116, la muestra 1446-15 presenta un valor de 67.05, la muestra 1447-15 tiene un valor de 14.44 y por último la muestra 447-15 con 6.78 de uPA.
-  Las concentraciones totales muestran que los jales contienen diferentes elementos, los principales son Fe, Pb, Zn y Cu, la muestra 447-15 y 1446-15 presentaron el mayor número de elementos presentes.
-  La elección de la muestra como material de referencia se definió con base en la repetibilidad de las pruebas realizadas. La muestra 447-15 tuvo más pruebas repetibles.
-  En la prueba de homogeneidad para la muestra 447-15, se determinó que si es constante en las concentraciones de sus elementos. Esta prueba tuvo resultados satisfactorios, y a que se comprobó con las desviaciones estándar relativas que es una muestra homogénea.
-  Para determinar si la muestra presentaba estabilidad respecto al tiempo, se eligieron cinco pruebas (pH, conductividad eléctrica, potencial, contenido de azufre y concentraciones totales), se compararon con los primeros resultados de la caracterización y se demostró que no hay cambios significativos de sus valores en un tiempo de diez meses, salvo para la prueba de conductividad eléctrica.

Con los resultados de la caracterización de las cinco muestras de jales, se concluye que la muestra 447-15, presenta las características necesarias para su uso como material de referencia interno. Homogeneidad y estabilidad son características que se comprobaron presenta la muestra.

El laboratorio cuenta con 8 kg de la muestra 447-15 para su uso como material de referencia interno que se mantendrá en condiciones ambientales controladas para preservar la muestra.

El trabajo continuará con la determinación de la incertidumbre y trazabilidad para que la muestra cumpla con los requisitos de un material de referencia certificado, sin embargo, ya es posible tomarlo en cuenta como material de referencia interno.

VII. RECOMENDACIONES A LA NOM-141-SEMARNAT-2003

Aunque la norma mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 presenta los procedimientos, especificaciones y criterios para la caracterización de jales, también presenta varias deficiencias en los métodos y criterios.

La mayor deficiencia de esta norma es la determinación del potencial de neutralización, la cual se divide en determinar azufre total y azufre en forma de sulfatos. La primera de ellas es la determinación de azufre total, que de acuerdo con la norma nos recomienda utilizar técnicas como IR, combustión, etc., pero con la comparación que hicimos de tres técnicas nos dimos cuenta que existen métodos deficientes como FRX, donde la concentración de azufre no es confiable. Anteriormente se discutió cual es la deficiencia del método y en qué casos aumenta la incertidumbre de la determinación, mientras que el método de horno de inducción LECO, es una gran alternativa en tiempo, preparación de muestra, sencillez y exactitud en la concentración de sulfuros. Por tanto, se recomendaría incluir el método en la norma.

Para el caso de determinación de sulfatos, la norma recomienda un método de turbidimetría de 1986. La recomendación a la norma es que se buscaran métodos más exactos, precisos y actualizados.

De acuerdo con el punto 11.3 de la norma, para el caso de la prueba para extracción de metales y metaloides en jales con agua en equilibrio con CO_2 , no es posible medir la exactitud del método, puesto que, no existen materiales estándar de referencia. Se propone que el laboratorio use materiales de referencia internos para medir la exactitud.

Con estos puntos se recomienda una actualización de la norma para facilitar el trabajo que se realiza dentro del laboratorio.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Aguilar, J. et al., 2004. Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time. *Environmental Pollution*, 132, pp.395–401.
2. CENAM, 2005. *Métodos analíticos adecuados a su propósito: Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados 2º*. EURACHEM, ed., Available at: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf.
3. Corrales-Pérez, D. & Romero Martín, F., 2013. Evaluación de la peligrosidad de jales de zonas mineras de Nicaragua y México y alternativas de solución. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65(3), pp.427–446.
4. Diario Oficial, 1992. Norma Mexicana Nmx-Aa-24-1984., pp.2–7.
5. Diario Oficial de la Federación, 2006. *NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.*, Available at: http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4912592&fecha=23/06/2006.
6. Diario Oficial de la Federación, 2004. *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. Available at: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PPD02/DO2282.pdf>.
7. Diaz de Armas, M. et al., 1998. Validación de técnicas analíticas utilizadas en el control de la calidad. *Revista Cubana de Farmacia*, 32(2), pp.106–112.
8. Elizondo De Cota, P., 1987. *Aplicabilidad analítica del horno de inducción*

- en la determinación de azufre.* Universidad Autónoma de Nuevo León.
9. ema, 2013. *Criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006/ISO/IE 17025:2005*, Available at: http://200.57.73.228:75/pqtinformativo/GENERAL/Carpeta_2_Criterios_evaluacion/MP-FE005_Criterios_de_aplicacion_NMX-EC-17025-IMNC-2006_2.pdf.
 10. EPA, 2007. *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*, Available at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>.
 11. EPA, 2017. *Water Quality Standards Handbook* U. Environmental Protection Agency States, ed., Available at: <https://www.epa.gov/wqs-tech/water-quality-standards-handbook>.
 12. EURACHEM, 2012. *Cuantificación de la incertidumbre en medidas analíticas*, Available at: http://www.citac.cc/QUAM2012_P1_ES.pdf.
 13. EURACHEM, 2016. *La adecuación al uso de los métodos analíticos: una guía de laboratorio para validación de métodos y temas relacionados 1º.*, España.
 14. Gutiérrez Ruiz, M., Romero, F.M. & González Hernández, G., 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de metales pesados en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(2), pp.170–184.
 15. INECC, 2006. *Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados*, Available at: https://books.google.com.mx/books/about/Manual_de_técnicas_de_análisis_de_suel.html?id=A69zscad8pcC.
 16. INECC-CCA, 2009. *Guía para la implantación, validación y verificación del desempeño continuo de un método analítico*, México.
 17. ISP, 2010. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación*

de métodos," Chile.

18. JCGM, 2012. Vocabulario internacional de metrología - Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM). *International Organization for Standardization Geneva ISBN*, 3ª Edición(Vim), p.104. Available at: <http://www.cem.es/sites/default/files/vim-cem-2012web.pdf>.
19. De la O-Villanueva, M. et al., 2013. Procesos erosivos en jales de la presa 1 de Nacozari de García, Sonora y su efecto en la dispersión de contaminantes. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65(1), pp.27–38.
20. Litter, M.I., Armenta, M.A. & Farías, S.S., 2009. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. *IBEROARSEN, CYTED, Buenos Aires, Argentina*, p.242.
21. López S., L.R., 2013. *Residuos mineros y la generación de drenaje ácido: pruebas de laboratorio y su aplicación en el diseño, construcción y operación de depósitos*. Universidad Nacional Autónoma de México.
22. Margui, E. et al., 2011. Aplicación de la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X en el estudio de la dispersión de metales en áreas mineras. *Boletín Geológico y Minero*, 122(2), pp.273–286.
23. Maroto, A. et al., 2001. Measurement uncertainty in analytical methods in which trueness is assessed from recovery assays. *Analytica Chimica Acta*, 440(2), pp.171–184.
24. Medel, A. et al., 2008. Caracterización de jales mineros y evaluación de su peligrosidad con base en su potencial de lixiviación. *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal*, 35, pp.32–35.
25. Morales Arredondo, J.I., 2010. *Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras de México: implicaciones ambientales*. Universidad Nacional Autónoma de México.
26. Piña Contreras, C.I., 2017. *Optimización y validación de la*

- determinación de azufre total en jales mineros por combustión y detección infrarroja*. Universidad Nacional Autónoma de México.
27. Ramos Gómez, M., Avelar, J. & Medel Reyes, A., 2012. Movilidad de metales en jales procedentes del distrito minero de Guanajuato, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28(1), pp.27–38.
 28. Rodríguez-Vázquez et al., 2012. Jales mineros en Parral: identificación y cuantificación de elementos potencialmente tóxicos y elementos recuperables en los depósitos de la mina La Prieta. *CIMAV*.
 29. Romero, F.M. & Ruíz, M.G., 2010. Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), pp.43–53.
 30. Romero Martín, F. et al., 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 24(2), pp.43–54.
 31. Santos-Jallath, J.E. et al., 2013. Influencia de jales mineros sobre el río Maconí, Queretaro, y evaluación del proceso de atenuación natural por dispersión. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65(3), pp.645–660.
 32. Santos Martínez, C.A., 2006. *Determinación de la peligrosidad de jales mineros con base en la normatividad ambiental mexicana y su efecto potencial en el ambiente*. Universidad Nacional Autónoma de México.
 33. Serrato-De la Peña, J.L., 2012. *Determinación de contaminantes presentes en lixiviados sintéticos y naturales de los Jales El Fraile en Taxco, Guerrero*. Universidad Nacional Autónoma de México.
 34. Trimarchi, C. & De Landaverde, N., 2014. *Resumen sobre criterios y recomendaciones para la selección de ensayos de aptitud y materiales de referencia*,
 35. UNODC, 2010. *Validación de métodos analíticos y la calibración del*

equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos, New York, Estados Unidos.

36. USEPA, 1986. *Method 9038: Sulfate (Turbidimetric)*, Available at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9038.pdf>.
37. Veciana, A.M., 2014. *Materiales de referencia. Utilización en el laboratorio de higiene industrial*, Available at: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTécnicas/NTP/Ficheros/601a700/ntp_656.pdf.
38. Volke Sepúlveda, T., Velasco Trejo, J. & De la Rosa Pérez, D., 2005. *Suelos contaminados por metales y metaloides, muestreo y alternativas para su remediación 1º*. S. de M. A. y R. N. I. N. de Ecología, ed.,

ANEXO I

Tablas completas de las pruebas de Potencial de Neutralización (PN) y Potencial de Acidez (PA)

Tabla 1. Datos completos de la prueba de neutralización

MUESTRA		1273-13 A		1273-13 B		1273-12 C	
PESO (g)		2.03		2.05		2.00	
Tiempo (horas)	HCl (mL)	pH	Potencial (mV)	pH	Potencial (mV)	pH	Potencial (mV)
0	3	6.28	44.2	6.27	45	6.22	47.8
2	2	2.45	257.1	2.61	246.6	2.7	241.4
22	4	2.45	258.2	2.29	265.9	2.31	264.8
NaOH (mL)		9.9		10.8		10.5	
PN		197.29		193.17		198.75	

MUESTRA		446-15 A		446-15 B		446-15 C	
PESO (g)		2.01		2.00		2.10	
Tiempo (horas)	HCl (mL)	pH	Potencial (mV)	pH	Potencial (mV)	pH	Potencial (mV)
0	3	7.8	-40.9	7.75	-37.9	6.71	25.2
2	2	3.8	180.4	2.69	241.1	2.83	246.2
22	2	2.6	247	2.56	249	2.68	240
24	2.5	2.5	245	2.50	246.5	2.1	269.4
48	0.5	2.22	261.5	2.2	262.2	2.07	269.7
NaOH (mL)		14.4		16.6		18.6	
PN		212.94		208.5		193.81	

MUESTRA		447-15 A		447-15 B		447-15 C	
PESO (g)		2.03		2.04		2.1	
Tiempo (horas)	HCl (mL)	pH	Potencial (mV)	pH	Potencial (mV)	pH	Potencial (mV)
0	3	2.21	268.8	2.23	267.5	2.19	270
NaOH (mL)		18.3		18.3		18.3	
PN		144.58		143.87		139.76	

MUESTRA		1446-15 A		1446-15 B		1446-15 C	
PESO (g)		2.0		2.07		2.02	
Tiempo (horas)	HCl (mL)	pH	Potencial (mV)	pH	Potencial (mV)	pH	Potencial (mV)
0	1	7.8	-40.9	7.75	-37.9	6.71	25.2
NaOH (mL)		97		98		95	
PN		0.75		0.48		1.24	

MUESTRA		1447-15 A		1447-15 B		1447-15 C	
PESO (g)		2.0		2.02		2.01	
Tiempo (horas)	HCl (mL)	pH	Potencial (mV)	pH	Potencial (mV)	pH	Potencial (mV)
0	1.5	7.8	-40.9	7.75	-37.9	6.71	25.2
2	2.5	3.8	180.4	2.69	241.1	2.83	246.2
22	3	2.6	247	2.56	249	2.68	240
24	2	2.5	245	2.50	246.5	2.1	269.4
48	1	2.22	261.5	2.2	262.2	2.07	269.7
NaOH (mL)		62		67		65	
PN		234.50		230.94		232.59	

Tabla 2. Resultados de las repeticiones en la prueba de potencial de acidez, determinación de sulfatos

Muestra	Dilución	SO ₄ ⁻² equipo (mg/L)	Absorbancia	FD (Vf/Vi)	Abs - Bco	SO ₄ ⁻² (mg/L)	SO ₄ ⁻² (Conc*FD)	SO ₄ ⁻² (mg/Kg)	SO ₄ ⁻² (%)	S total (%) HI	%S ²⁻	PA
Blanco	----	3.3	0.007	----	----	3.31	3.31	----	----	----	----	----
1273-13 A	01:05	17.7	0.17	5	0.1625	17.08	85.4	1708.1	0.17	7.3	7.13	222.79
1273-13 B	01:05	17.9	0.172	5	0.1648	17.29	86.43	1728.5	0.17	7.27	7.1	221.79
1273-13 C	01:05	17.6	0.169	5	0.1614	16.98	84.92	1698.3	0.17	7.33	7.16	223.76
Media								1711.6	0.17	7.3	7.13	222.78
Desviación std								15.4	0	0.03	0.03	0.98
Desviación std rel								0.9	0.9	0.41	0.44	0.44

Muestra	Dilución	SO ₄ ⁻² equipo (mg/L)	Absorbancia	FD (Vf/Vi)	Abs - Bco	SO ₄ ⁻² (mg/L)	SO ₄ ⁻² (Conc*FD)	SO ₄ ⁻² (mg/Kg)	SO ₄ ⁻² (%)	S total (%) HI	%S ²⁻	PA
Blanco	----	3.3	0.007	----	----	3.31	3.31	----	----	----	----	----
446-15 A	Dil 1:5	27.5	0.2592	5	0.2518	25.01	125.1	2501.2	0.250	4.01	3.76	117.5
446-15 B	Dil 1:5	23.1	0.2302	5	0.2228	22.44	112.2	2243.6	0.224	4.01	3.79	118.3
446-15 C	Dil 1:5	24.6	0.2488	5	0.2414	24.09	120.4	2408.8	0.241	3.84	3.60	112.5
Media								2384.5	0.238	3.95	3.71	116.1
Desviación std								130.5	0.013	0.10	0.10	3.16
Desviación std rel								5.47	5.472	2.48	2.72	2.72

Muestra	Dilución	SO ₄ ⁻² equipo (mg/L)	Absorbancia	FD (Vf/Vi)	Abs - Bco	SO ₄ ⁻² (mg/L)	SO ₄ ⁻² (Conc*FD)	SO ₄ ⁻² (mg/Kg)	SO ₄ ⁻²⁻ (%)	S total (%) HI	%S ²⁻	PA
Blanco	----	3.3	0.007	----	----	3.31	3.31	----	----	----	----	----
447-15 A	Dil 1:50	38.9	0.4082	50	0.4008	38.24	1912.2	38244.2	3.824	4.03	0.21	6.4
447-15 B	Dil 1:50	38.5	0.4031	50	0.3957	37.79	1889.6	37791.3	3.779	4.03	0.25	7.8
447-15 C	Dil 1:50	39	0.4095	50	0.4021	38.36	1918.0	38359.7	3.836	4.03	0.19	6.1
Media								38131.7	3.813	4.03	0.22	6.8
Desviación std								300.4	0.030	0.00	0.03	0.94
Desviación std rel								0.79	0.788	0.00	13.86	13.86

Muestra	Dilución	SO ₄ ⁻² equipo (mg/L)	Absorbancia	FD (Vf/Vi)	Abs - Bco	SO ₄ ⁻² (mg/L)	SO ₄ ⁻² (Conc*FD)	SO ₄ ⁻² (mg/Kg)	SO ₄ ⁻²⁻ (%)	S total (%) HI	%S ²⁻	PA
Blanco	----	5.4	0.0714	----	----	8.99	8.99	----	----	----	----	----
1446-15 A	Dil 1:50	47.1	0.4881	50	0.4167	39.66	1982.8	39656.3	3.966	6.01	2.04	63.9
1446-15 B	Dil 1:50	44	0.4573	50	0.3859	36.92	1846.0	36921.0	3.692	5.99	2.30	71.8
1446-15 C	Dil 1:50	36.2	0.4791	50	0.4077	38.86	1942.9	38857.0	3.886	5.98	2.09	65.4
Media								38478.1	3.848	5.99	2.15	67.0
Desviación std								1406.5	0.141	0.02	0.13	4.20
Desviación std rel								3.66	3.655	0.25	6.26	6.26

Muestra	Dilución	SO ₄ ⁻² equipo (mg/L)	Absorbancia	FD (Vf/Vi)	Abs - Bco	SO ₄ ⁻² (mg/L)	SO ₄ ⁻² (Conc*FD)	SO ₄ ⁻² (mg/Kg)	SO ₄ ⁻² (%)	S total (%) HI	%S ²⁻	PA
Blanco	----	2.2	0.039	----	----	6.11	6.11	----	----	----	----	----
1447-15 A	----	10.4	0.1209	1	0.0819	9.92	9.9	198.5	0.020	0.492	0.47	14.8
1447-15 B	----	14.5	0.1621	1	0.1231	13.58	13.6	271.6	0.027	0.488	0.46	14.4
1447-15 C	----	12.8	0.1448	1	0.1058	12.05	12.0	240.9	0.024	0.477	0.45	14.2
Media								237.0	0.024	0.49	0.46	14.4
Desviación std								36.7	0.004	0.01	0.01	0.30
Desviación std rel								15.50	15.505	1.60	2.09	2.09

Tabla 3. Resultados de las repeticiones en la prueba de potencial de acidez, determinación de azufre total por horno de inducción

Medición	1273-13 (%S)	446-15 (%S)	447-15 (%S)	1446-15 (%S)	1447-15 (%S)
1	7.3	4.01	4.03	6.01	0.49
2	7.27	4.01	4.03	5.99	0.48
3	7.33	3.84	4.03	5.98	0.47
Promedio	7.30	3.95	4.03	5.99	0.49
DE	0.03	0.09	0.00	0.01	0.01
DER	0.41	2.48	0.00	0.25	1.18

Medición	1273-13 (%S)	446-15 (%S)	447-15 (%S)	1446-15 (%S)	1447-15 (%S)
1	6.97	3.97	4.03	6.03	0.482
2	7.16	4.04	4.03	6.01	0.516
3	7.13	3.98	4.04	6.02	0.481
Promedio	7.09	4.00	4.03	6.02	0.49
DE	0.10	0.038	0.01	0.01	0.02
DER	1.44	0.94	0.14	0.16	4.04