



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

TESIS

**DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UNA METODOLOGÍA
ANALÍTICA PARA EFECTUAR EL BALANCE ÁCIDO-BASE EN
MUESTRAS DE JALES**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

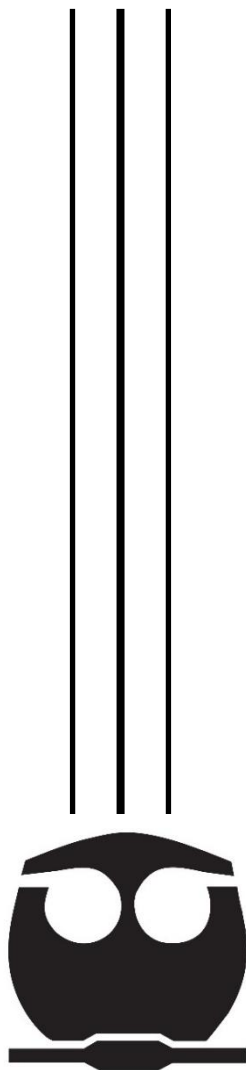
PRESENTA

ALAN LUNA AGUIRRE

TUTOR:

DRA. NORMA RUTH LÓPEZ SANTIAGO

MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO, 2022





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: Marcos Francisco Villanueva Hernández

VOCAL: Profesor: Norma Ruth López Santiago

SECRETARIO: Profesor: Silvia Citlalli Gama González

1er. SUPLENTE: Profesor: Joaquín Preza de la Vega

2° SUPLENTE: Profesor: Claudia Inés Rivera Cárdenas

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA
AMBIENTAL, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

DRA. NORMA RUTH LÓPEZ SANTIAGO

SUSTENTANTE:

ALAN LUNA AGUIRRE

AGRADECIMIENTOS

Agradecido con la Universidad Autónoma de México, institución a la que pertencí desde los 14 años edad, desde entonces obtuve un crecimiento académico y personalmente y como a muchos otros jóvenes, me dio la oportunidad de tener una formación profesional que me permita ser un ciudadano responsable y que aporte en el desarrollo de mi comunidad.

Agradecido con la Facultad de Química, académicos, profesores, compañeros, a todo el personal en general que hace posible que la calidad de enseñanza y la estadía ahí sean de los mejores recuerdos que un estudiante puede llevarse en la vida.

Agradecimiento a la doctora Norma Ruth López Santiago por su paciencia, por su apoyo y su accesibilidad para que este proyecto pudiera salir adelante.

A la Dra. Margarita Gutiérrez Ruiz por permitirme realizar este trabajo en el laboratorio que ella dirige. A la Q.F.B Reyna Roldan Armas por toda la amabilidad y disposición que me prestó en mi estancia en el laboratorio. A todo el personal de LABQA.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM por la beca otorgado para la realización de este trabajo a través del proyecto PE201618 “Enseñanza de la validación de métodos analíticos”.

DEDICATORIAS

A mis padres Leticia Aguirre Baltazar y José Luis Luna Mondragón, a ellos les debo absolutamente todo en esta vida y son quienes me han apoyado en cada momento de mi vida, con su educación, los principios y valores que me inculcaron y el amor que me han dado es que hoy he conseguido ser una persona de bien y he conseguido cumplir objetivos importantes en mi vida.

A mi tía Verónica Luna Mondragón que ha sido una segunda madre y una hermana mayor para mí, quien siempre me ha impulsado y que continúa haciéndolo.

A mis abuelos, mi abuelo Pepe Luna Olmedo, mi abuela Agustina Mondragón Peralta, mi abuelo Joel Aguirre Cisneros, mi abuela Sara Baltazar Martínez, todos ellos siempre me llenaron de cariño y felicidad, siempre han estado cuando los he necesitado y todos contribuyeron en gran medida en mi crecimiento.

A mis compañeros y especialmente a esos compañeros que se volvieron amigos, Dante e Hiram, es un gran placer haber compartido clases y poder conservar su amistad. A Cynthia, gracias por todo el apoyo y por tu compañía. A Ángel Esaú, con quien inicié la aventura de ser parte de la Universidad Nacional Autónoma de México, gracias por los años de amistad y por tanto aprendizaje. A mis amigos del barrio, a Iván, a Chucho, a Oscar, a Edgar.

A mi maestro Facundo, por tantas enseñanzas que me dan fuerza para continuar a pesar de las adversidades.

A la vida misma, que ha sido generosa conmigo, me ha dado lo necesario para realizar mi sueño de estudiar la carrera de Química, de estudiar ciencia y comprender lo increíble de la realidad y el mundo en el que vivo, que la ciencia y la búsqueda del conocimiento es un gran camino a tomar.

“Por mi raza hablará el espíritu”.

Contenido

Listado de Tablas.....	vii
Listado de Ilustraciones	ix
Resumen	x
Introducción	xi
Objetivos.....	xiii
I. Marco Teórico.....	1
1 Jales	1
1.1 Composición de jales.....	1
1.2 Manejo de jales.....	3
2 Presa de jales	3
3 Drenaje ácido de mina (DAM)	5
3.1 Composición y formación del DAM	6
3.2 Consecuencias generadas por el DAM.....	8
4 Balance Ácido-Base en Jales.....	9
4.1 Determinación de Azufre Total.....	10
4.2 Determinación de sulfatos.....	12
4.1 Potencial de neutralización	13
5 Validación de métodos.....	16
II. Metodología Experimental.....	18
6 Reactivos, disolventes, materiales y equipos	18
6.1 Reactivos.....	18
6.2 Materiales, accesorios y consumibles de equipos.....	18
6.3 Equipos.....	18
7 Validación de la metodología analítica para efectuar el balance ácido-base en muestras de jales.....	19
7.1 Validación de la Determinación del Potencial de Neutralización (PN)	19
7.2 Validación de Determinación del Potencial de Acidez (PA).....	20
7.3 Caracterización de un material de referencia	25
7.4 Aplicación a Muestras Ambientales.....	26
III. Resultados y Discusión.....	27
8 Validación de la metodología analítica para efectuar el balance ácido-base en muestras de jales.....	27
8.1 Validación de la Determinación del potencial de Neutralización (PN).....	27

8.2	Validación de la Determinación del Potencial de Acidez	29
8.2.1	Validación de la Cuantificación de Sulfatos Metálicos	29
8.2.2	Pruebas de Competencia Técnica	33
8.3	Incertidumbre	34
9	Caracterización del Material de Referencia Interno (MRI)	35
9.1	Descripción física	35
9.2	Análisis mineralógico	35
9.3	Balance Ácido Base del MRI	38
10	Validación de la determinación del Balance Ácido Base	43
11	Establecimiento del programa de control de calidad	44
12	Aplicación a muestras ambientales	46
IV.	Conclusiones	49
	Referencias	50
	Anexo A. Estimación de incertidumbre	52
	A.1 Estimación de la incertidumbre del Potencial de Neutralización	52
	A.2 Estimación de la incertidumbre de la determinación de sulfatos Metálicos	62
	A.3 Estimación de la incertidumbre de la determinación de azufre total	69

Listado de Tablas

Tabla 1 Principales tipos de construcción de las presas de jales	4
Tabla 2 Sectores que pueden verse afectados por el DAM y el impacto que les puede ocasionar	8
Tabla 3 Modos vibracionales del SO ₂ y longitudes de onda de absorción	11
Tabla 4 Ventajas y desventajas del método de análisis de azufre total por combustión inductiva y detección IR	12
Tabla 5 Evaluación de la interferencia a los sulfatos por la presencia de un ion	14
Tabla 6 Evaluación de la interferencia a los sulfatos por la presencia de dos o más iones	15
Tabla 7 Plan de Validación para la Prueba de PN.....	20
Tabla 8 Pruebas de Competencia Técnica (PDT)	22
Tabla 9 Puntos de la curva de Calibración para sulfatos metálicos	23
Tabla 10 Plan de Validación para la Prueba de Cuantificación de Sulfatos Metálicos	25
Tabla 11 Resultados de la Validación de PN.....	28
Tabla 12 Informe de Validación para PN.....	29
Tabla 13 Curvas de Calibración de Sulfatos Metálicos.....	30
Tabla 14 Resultados de los diez blancos de estándar independientes y la obtención del LOD y el LOQ	31
Tabla 15 Resultados de la validación para sulfatos.....	31
Tabla 16 Informe de Validación para Sulfatos Metálicos	32
Tabla 17 Resultados de las PDT.....	33
Tabla 18 Cuadro de PDT	34
Tabla 19 Cuadro de Validación de Azufre Total, tomado de Piña, 2016.....	34
Tabla 20 Caracterización mineralógica del MRI de jal 270-18.....	36
Tabla 21 Balance Ácido Base del MRI	38
Tabla 22 Resumen Caracterización Balance Ácido Base del MRI.....	43
Tabla 23 Informe de validación para la determinación del balance ácido-base de jales metálicos.....	44
Tabla 24 Programa de Control de Calidad para PN	45
Tabla 25 Programa de Control de Calidad para Sulfatos Metálicos.....	45
Tabla 26 Programa de Control de Calidad para Azufre Total, basado en el control de calidad de Piña, 2016.....	45
Tabla 27 Resultados de análisis de muestras ambientales de jales y los controles de calidad para PN	46

Tabla 28 Resultados de análisis de muestras ambientales de jales y los controles de calidad para Sulfatos Metálicos.....	46
Tabla 29 Resultados de análisis de muestras ambientales de jales y los controles de calidad para Azufre Total	47

Listado de Ilustraciones

Ilustración 1 Diferenciación entre mineral, suelo, desechos de roca y jales.....	x
Ilustración 2 Procedimiento experimental para análisis de potencial de neutralización en jales	19
Ilustración 3 Procedimiento experimental para análisis de Azufre Total	21
Ilustración 4 Procedimiento experimental para análisis de Sulfatos Metálicos.....	24
Ilustración 5 Curva de Calibración para Sulfatos Metálicos	30
Ilustración 6 Difractograma del jal MRI.....	37
Ilustración 7 Caracterización mineralógica del MRI de jal 270-18.....	37
Ilustración 8 Carta Control para la prueba de Potencial de Neutralización del MRI	39
Ilustración 9 Carta Control para la prueba de porcentaje de Sulfatos Metálicos por Turbidimetría del MRI.....	40
Ilustración 10 Carta Control para la prueba de Azufre Total en Horno de Inducción del MRI	41
Ilustración 11 Carta Control para el Balance Ácido Base.	42
Ilustración 12 Curva de Calibración de la aplicación del método de Sulfatos Metálicos	47
Ilustración 13 Curva de Calibración de la aplicación del método de Azufre Total	48

Resumen

En el presente trabajo se presentan los resultados de la validación de una metodología para análisis del Balance Ácido Base en muestras ambientales de jales, con base en la NOM-141-SEMARNAT-2003. El Balance Ácido-Base se obtiene de la relación entre el potencial de neutralización (PN) y el potencial de acidez (PA) de tres diferentes pruebas: la determinación del PN que se realiza mediante una retro titulación ácido base de los minerales potenciales consumidores de acidez, expresada en $\text{kg}_{\text{CaCO}_3}$ /tonelada de jal y la prueba de PA, que se lleva a cabo cuantificando los sulfuros como azufre total menos sulfatos, esta cuantificación se lleva a través de la determinación de azufre total por combustión en horno de inducción y detección infrarroja y la determinación de sulfatos metálicos mediante turbidimetría.

Un punto importante de este trabajo es que la metodología validada permitió efectuar la caracterización de un jal con el fin de obtener un material de referencia interno (MRI) para la prueba de balance Ácido-Base de jales, adicionalmente se llevó a cabo el análisis mineralógico por Difracción de Rayos X. Las pruebas arrojaron resultados que cumplieron con los requisitos previstos para poder considerar al jal como MRI; Azufre total= 4.26 %m/m, Sulfatos Metálicos= 1.08 %m/m, Sulfuros= 3.17 %m/m, PA= 99.13, PN= 330.11 Kg CaCO_3 /ton de jal, Balance Ácido Base= 3.3.

Así mismo los resultados obtenidos permitieron el establecimiento de un programa de Control de Calidad para las pruebas de PN y sulfatos metálicos, se propuso una modificación al programa de Control de Calidad del procedimiento de análisis de azufre total, con esto los resultados obtenidos de la metodología validada adquieren mayor confiabilidad y se puede llevar un seguimiento eficaz de la validación y detectar posibles variaciones en los métodos de análisis.

Introducción

Los jales forman parte de los residuos generados por la actividad minera, son una mezcla de los componentes de la roca extraída durante la explotación de la mina y de diferentes sustancias que se utilizan para extraer los metales de interés o de valor económico. Dependiendo del sitio de explotación minera, estos residuos pueden contener altas concentraciones de sulfuros metálicos, que, debido a la acción del oxígeno del aire, la lluvia e incluso microorganismos, pueden oxidarse a ácido sulfúrico y generar drenaje ácido.

El drenaje ácido de mina o drenaje ácido de rocas es de importancia ambiental, económica y social, ya que puede dañar la flora y fauna de las zonas aledañas a la mina, y puede modificar de forma perjudicial al ecosistema, ocasionar pérdidas económicas importantes debido a la pérdida de biodiversidad, afectar la salud directa o indirectamente de poblaciones cercanas al área de la mina, debido a que entre otras cosas, puede infiltrarse en aguas subterráneas, por su acidez puede disolver y liberar elementos tóxicos, que, en circunstancias ambientales naturales, no podrían tener movilidad en el ambiente.

La explotación minera es una actividad económica importante alrededor del mundo, y es una de las principales actividades económicas de México, por lo que es importante regular toda actividad relacionada a la minería. La NOM-141-SEMARNAT-2003 establece el procedimiento para la caracterización de los jales, así como las especificaciones y criterios para la preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post operación de presas de jales.

La caracterización de jales, específicamente tratando el tema del drenaje ácido de mina, implica la cuantificación de sulfuros metálicos, la cuantificación de compuestos neutralizantes de drenaje ácido, principalmente compuestos calcáreos. Los jales pueden contener sulfuros metálicos y la potencial capacidad de generar ácido sulfúrico, sin embargo, también pueden contener compuestos neutralizantes que tienen la capacidad de evitar o mitigar la producción de drenaje ácido, o de neutralizar el ácido que ya se generó.

El balance entre los sulfuros metálicos y los compuestos neutralizantes presentes en los jales determinará la potencial producción de drenaje ácido, por lo que es una de las características más importantes que poseen los jales a tomar en cuenta y que debe de monitorearse con regularidad. Según la NOM-141-SEMARNAT-2003, el balance entre minerales se realiza mediante un cociente entre la concentración de sulfuros metálicos y

los minerales neutralizantes, el valor del cociente determinará si los jales se consideran como potenciales productores de drenaje ácido o no.

En la NOM-141-SEMARNAT-2003 nos marca diferentes metodologías analíticas para la caracterización de los jales. Para los componentes neutralizadores está indicado llevar a cabo una retro titulación ácido base, se añade un exceso de ácido clorhídrico a los jales, es decir, se realiza una reacción entre los minerales calcáreos y el ácido, el exceso de ácido remanente, se titula con hidróxido de sodio, de esta forma es posible determinar la concentración de componentes neutralizadores, ya que conocemos la concentración de hidróxido de sodio que se utilizó para neutralizar el exceso de ácido, conocemos entonces la concentración de ácido remanente, conocemos la concentración de ácido que reaccionó con los minerales neutralizantes del jal y finalmente, de esta forma, podemos conocer la concentración de compuestos que pueden neutralizar al drenaje ácido.

Para la cuantificación de sulfuros metálicos la NOM-141-SEMARNAT-2003 establece que se realice un análisis por turbidimetría y un análisis por combustión y detección infrarroja. Esta metodología permite la cuantificación de los sulfuros metálicos de forma indirecta, para ello se cuantifica el azufre total y los sulfatos que contiene el jal, y la diferencia entre estos nos presenta la concentración de sulfuro metálico, ya que se considera que el azufre en los jales puede encontrarse como sulfato o como sulfuro. La concentración de azufre total se lleva a cabo por combustión del jal en un ambiente rico en oxígeno y la detección del azufre total en forma de SO_2 por espectroscopia infrarroja. Para la concentración de sulfatos se realiza una reacción de los sulfuros del jal con cloruro de bario, y se cuantifican los sulfatos en forma de la sal de BaSO_4 , esta sal se mantiene en suspensión, por lo cual, se mide la turbidez de la sal por medio espectrofotometría UV-Vis.

La metodología analítica para la caracterización de los jales debe ser validada, la validación permitirá obtener resultados sustentados con evidencia que justifique que son confiables. A partir de resultados confiables es que se puede llevar a cabo la toma de decisiones por parte del responsable.

Objetivos

Objetivo General

Desarrollar y validar una metodología analítica para efectuar el balance ácido base en muestras de jales

Objetivos particulares

- Plantear una metodología analítica para efectuar el balance ácido base para jales que contienen sulfuros metálicos
- Definir los parámetros de desempeño y realizar la validación
- Caracterizar un jal que pueda servir como MRI del laboratorio
- Proponer un programa de control de calidad interno para la metodología analítica validada
- Determinar el balance ácido-base de muestras de jales

I. Marco Teórico

1 Jales

Se llama jal o jales a los residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales que por sus características tóxicas, determinadas por su composición u oxidación y por su forma de manejo, pueden representar un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud de la población en general, por lo que es necesario establecer los criterios y procedimientos para su correcta disposición (SEMARNAT, 2003).

Los jales se constituyen de mezclas de la fracción más fina de roca triturada y fluidos que se generan por la actividad minera durante los diferentes métodos de separación y concentración de carbón, combustibles minerales o minerales de importancia económica como zinc, cobre, plata, entre otros (Kossoff, 2014). La denominación “jales” es un término genérico que es utilizado para referirnos al subproducto residual del beneficio de minerales, contienen todos los constituyentes de la roca extraída excepto el metal de interés económico, además contienen los compuestos químicos que se pudieron haber añadido durante todo el proceso de extracción. La concentración de los metales de interés suele ser pequeña, por tanto, es necesario someter la mena del mineral a procesos de triturado y molienda, hasta obtener un tamaño de grano fino, los tamaños de grano suelen ir de los 0.25 mm hasta 1.00 mm (Blowes, 2014). Después la molienda se somete a procesos de extracción, estos procesos pueden ser separación gravimétrica o magnética, procesos de flotación o procesos de lixiviación.

1.1 Composición de jales

La composición química de los jales depende de diversos factores como la mineralogía del mineral y de la zona en donde se encuentra la mina, de las sustancias químicas utilizadas para extraer los metales y de las condiciones de almacenamiento. A pesar de la diversidad de factores mencionados es común encontrar la presencia de elementos como Si, O, Fe, Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P, Ti y S, elementos que son los principales componentes de la corteza terrestre (Ronov, 2013). Pueden contener metales pesados o tóxicos, como As, que pueden ser liberados en la superficie o en cuerpos de agua, debido a su solubilidad. Es común que contengan minerales de sulfuro, como la pirita (FeS_2), la arsenopirita (FeAsS), la calcopirita (CuFeS_2), o la galena (PbS) (Lim et al., 2009). Por ejemplo, las

zonas ricas en carbón, minerales metálicos con oro, plata o cobre, suelen ser ricos en minerales de sulfuro (Jacobs, 2014). Estos sulfuros presentes en forma de sulfuros metálicos pueden representar un riesgo para el medio ambiente, ya que son compuestos potenciales generadores de acidez al oxidarse.

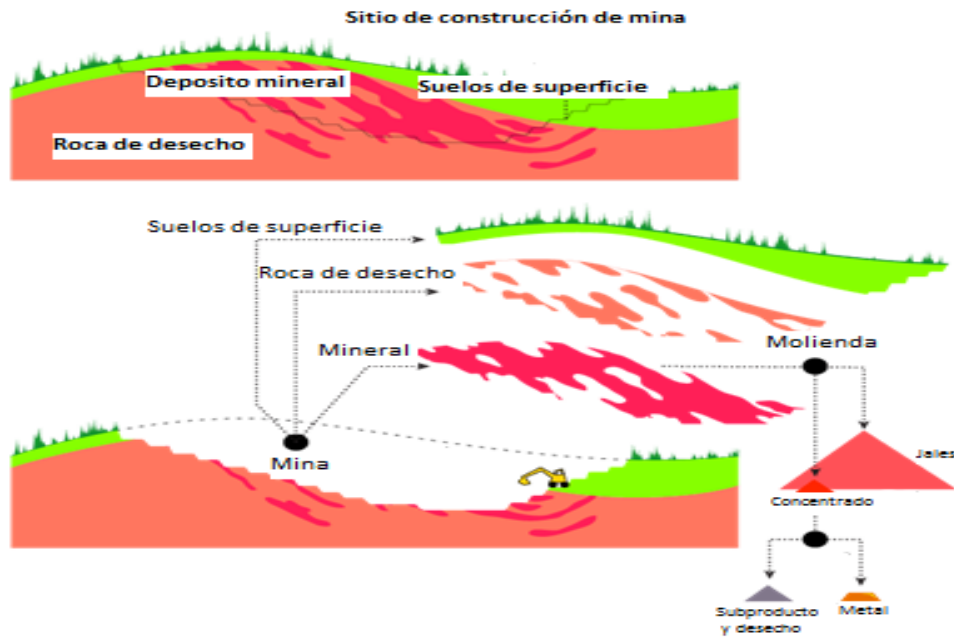


Ilustración 1 Diferenciación entre mineral, suelo, desechos de roca y jales.
Tomado de <http://www.groundtruthtrekking.org/Graphics/Mining-terms.html>1, 29 de julio 2019.

Los jales son distintos de la roca de desecho, también son distintos del suelo y la materia orgánica que se elimina de la superficie sobre el depósito de mineral. Los residuos como la roca excavada sin mineral de interés, el suelo removido y la materia orgánica suelen ser materiales destinadas a actividades de construcción en la mina. En la **Ilustración 1** se pueden apreciar las diferentes secciones que se extraen en la excavación de la mina. Diferencias generales entre los residuos de roca y los jales de acuerdo con la **NOM-141-SEMARNAT-2003** y la **NOM-157-SEMARNAT-2009**:

Residuos de roca

- Tamaño de grano entre 1mm – 50mm
- Reactividad moderada
- Permeabilidad moderada
- Se encuentran secos

Jales

- Tamaño de grano entre 0.25mm – 1mm
- Altamente reactivo (presencia de sulfatos)
- Baja permeabilidad
- Depositados en agua

Los jales y los residuos de roca generados pueden ser manejados de diferentes maneras de acuerdo con las siguientes normas **NOM-141-SEMARNAT-2003**, **NOM-157-SEMARNAT-2009** y **NOM-059-SEMARNAT-2010**:

- Depositados sobre la superficie en presas;
- Utilizados como relleno en la abertura de la mina cuando están secos;
- Depositados en lagos profundos;
- Desechados en alta mar;
- Procesados para recuperación de metales secundarios;

1.2 Manejo de jales

El manejo de jales dependerá de diversos factores como la naturaleza del mineral, el proceso de beneficio, la zona en donde se encuentre la mina o condiciones climatológicas (Ritcey, 2005).

La **NOM-059-SEMARNAT-2010** indica algunas implicaciones ambientales potenciales derivadas del manejo de jales incluyen:

- Contaminación de cuerpos de agua por filtración de aguas ácidas que contienen alto contenido de metales y otras sustancias;
- Contaminación del aire y del agua debido a la erosión de los jales secos;
- Posible riesgo de falla catastrófica de la presa y liberación del contenido, etc.;
- Modificación física y estética del entorno;

Los métodos para el tratamiento y manejo de los jales han evolucionado, buscando, por una parte, reducir daños ambientales y, por otro lado, la realización de aplicaciones más rentables. Prácticas como la descarga de jales en lagos y mares o el relleno de la abertura de la mina con los jales son procedimientos que fueron ampliamente utilizados en el siglo XIX. Debido al daño ambiental causado por este tipo de metodologías se han desarrollado técnicas diferentes, entre las cuales destaca las presas de jales.

2 Presa de jales

Los procesos de obtención de minerales son parcialmente eficientes, entre un 95% y 98% de la roca extraída de la mina se convierte en residuo después de la extracción del mineral deseado (Yilmaz, 2017). Las grandes cantidades de jales que se obtienen suelen

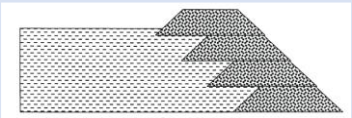
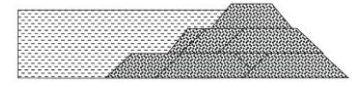
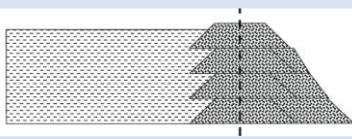
depositarse en la presa de jales, la función de la presa es el almacenamiento o disposición final de los jales, en México este tipo de presas son un sistema contemplado por el **Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Residuos Peligrosos**.

La presa suele ubicarse cerca de la mina para reducir costos de transporte, esta es la principal limitación al momento de seleccionar el sitio de construcción de la presa. En la selección de la ubicación de la presa deben tomarse en cuenta otras variables como, las propiedades fisicoquímicas de los jales, su reactividad, la distribución de tamaño de partícula. Características referentes al sitio como la actividad sísmica local, las condiciones geológicas, topográficas e hidrológicas y los factores ambientales también son considerados (Mohd, 1995).

Clasificación de las presas de jales

Hay dos tipos principales de presas de jales: de anillo y de valle. Las presas de anillo se construyen en áreas planas, y consisten en un dique poligonal que encierra completamente la laguna de sedimentación. Las presas de valle se construyen rodeando un valle natural o una parte del valle. Dentro de los dos tipos principales de presas de jales encontramos tres métodos de construcción, Tabla 1.

Tabla 1 Principales tipos de construcción de las presas de jales

Método de construcción	Descripción del método	Desventajas del método
<p>Aguas arriba</p> 	<p>La elevación de la presa se realiza hacia el interior, y cada muralla sucesiva de la presa se coloca sobre la superficie de la muralla anterior</p>	<p>La punta de cada muralla sucesiva es un punto de debilidad estructural ante material denso</p>
<p>Corriente abajo</p> 	<p>Las murallas de la presa se colocan hacia afuera, de modo que se encuentre sobre un material denso y drenado</p>	<p>Requiere más material para la construcción de la que se puede obtener a partir de la excavación</p>
<p>Línea central</p> 	<p>La elevación secuencial de la presa se realiza sin ningún movimiento lateral de su línea central</p>	<p>Asentamiento de partes de la muralla de la presa</p>

Elaborada con información Younger, Banwart, & Hedin, 2002b

En México las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio donde se construirá la presa, así como su construcción y operación son reguladas por la **NOM-141-SEMARNAT-2003**, en esta se señalan especificaciones y criterios ambientales para las diferentes etapas de operación que se llevan a cabo en una presa de jales, parámetros como:

- Cambio de uso de suelos;
- Caracterización de jales (análisis de constituyentes tóxicos o potencial generación de acidez);
- Caracterización del sitio (clima, edafología, geología, hidrología, biodiversidad y ecosistemas, daño potencial);
- Preparación del sitio (prevención o control de contaminación, reciclaje de agua, protección de biodiversidad y ecosistemas, propiedades del suelo, capacidad de soportar el volumen de jales);
- Criterios de proyecto (estimar volumen de almacenamiento, manejo de escurrimientos, escurrimientos pluviales, materiales para la construcción de la presa, sistemas de recuperación de agua para recirculación al proceso);
- Construcción y operación (métodos constructivos);
- Post operación (evitar emisión de partículas sólidas, evitar escurrimientos, evitar fallas en la estructura, medidas especiales en caso de potencial generación de drenaje ácido);
- Monitoreo (aguas subterráneas, aguas superficiales, taludes, dispersión de partículas, protección de especies en peligro, bitácora y evidencia gráfica).

3 Drenaje ácido de mina (DAM)

Generalmente se conoce como drenaje ácido al lixiviado contenido y/o drenado de minas que ha sido afectado por la oxidación natural de minerales sulfurosos contenidos en las rocas o residuos expuestos al aire, agua o microorganismos catalizadores de la oxidación de sulfuros de acuerdo con la. Estos pueden provenir de minas activas o abandonadas que tienen un pH bajo y/o concentraciones muy elevadas de metales potencialmente tóxicas (Georgopoulou, 1996; Younger, 2002).

El DAM no es relevante cuando la mina está activa debido a que los niveles freáticos se mantienen bajos mediante el bombeo, pero suele resultar una situación crítica en minas

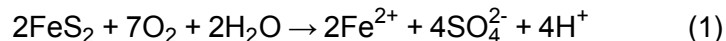
inactivas o abandonadas donde las bombas se apagan, lo que provoca el rebote de los niveles freáticos (Johnson, 2005). Durante la extracción de minerales y otras actividades mineras se alteran las condiciones del subsuelo, aumentando la exposición del agua al oxígeno del aire, lo que deviene en la disolución oxidativa de minerales de sulfuro metálico. El agua o disolución resultante es el drenaje ácido de la mina. La acidez puede interactuar con otros minerales liberando más metales al medio, minerales como Al^{3+} , con Mn^{2+} , Zn^{2+} , y en menor medida, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y el metaloide As suelen disolverse fácilmente en medios ácidos (SEMARNAT, 2010).

3.1 Composición y formación del DAM

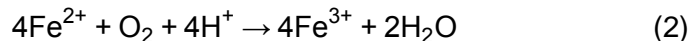
Hay dos componentes principales en la aparición de DAM;

- Altas concentraciones de iones hidronio (H^+).
- Acidificación por metales, debido a la presencia de los metales antes mencionados que al disolverse reaccionan con compuestos alcalinos, formando hidróxidos y liberando protones al medio.

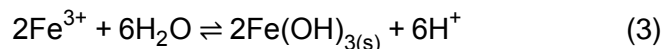
Las reacciones químicas que dan lugar a la generación de drenaje ácido parten de la oxidación de la FeS_2 (pirita). El primer paso es la oxidación del mineral de sulfuro de hierro y su disolución en iones de hierro ferroso, sulfatos e hidronio:



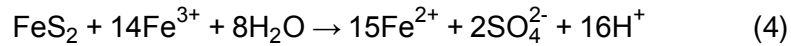
Si la concentración de oxígeno disuelto es suficiente o la disolución se encuentra en contacto con la atmósfera, gran parte del Fe^{2+} se oxidará a Fe^{3+} consumiendo acidez en el proceso:



A valores de pH entre 2.3 y 3.5, el Fe^{3+} precipita como $Fe(OH)_3$ (oxohidróxido de hierro III) (Akcil & Koldas, 2006), el cual es la causa del tono rojo ocre que suelen tener los depósitos de jales, el pH del medio disminuye, la concentración de Fe^{3+} libre disminuye:



El Fe^{3+} libre que no precipita puede contribuir en la oxidación de la FeS_2 produciendo más acidez al medio y hierro ferroso:



El hierro ferroso producido en la reacción (4) puede volver a oxidarse, de este modo, puede generarse un ciclo entre las reacciones (2), y (4), hasta que el oxígeno disponible se agote (Singer C. & Ww, 1970).

Se puede considerar que la formación de DAM ocurre en tres pasos generales:

1. Oxidación de sulfuro de hierro, y oxidación de minerales de sulfuro por Fe^{3+} ;
2. Oxidación de Fe^{2+} ;
3. Hidrólisis y precipitación de Fe^{3+} .

La generación de DAM no es solamente un proceso químico, es una conjunción de procesos químicos, físicos y ambientales, se pueden enunciar diversos factores que determinarán la generación de ácido:

- pH: los suelos, los compuestos químicos y otros materiales con los que se almacena la pirita en la presa determinarán el pH del medio;
- Temperatura del sitio: a mayores temperaturas, mayor convección del aire y mayor contacto de la pirita con el oxígeno;
- Superficie de la pirita expuesta, a mayor superficie en contacto de la pirita con el oxígeno atmosférico mayor será su oxidación;
- Oxígeno atmosférico;
- Concentración de oxígeno en la fase acuosa.
- Grado de saturación del agua;
- Actividad química de Fe^{3+} : la oxidación de hierro ferroso (Fe^{2+}) a hierro férrico (Fe^{3+}) es uno de los pasos determinantes para la producción de DAM, el proceso completo depende en gran medida de la disponibilidad de hierro férrico. Por debajo de pH 3, la oxidación de la pirita por el hierro férrico es aproximadamente 10 a 100 veces más rápida que por el oxígeno es por esto que la oxidación de la pirita por los iones de hierro (III) es la reacción dominante (Singer C., 1970);
- Energía de activación de las diferentes reacciones que ocurren;
- Actividad bacteriana: Existen organismos como la bacteria procarionta *Acidithiobacillus ferrooxidans* que se encuentra en entornos naturales de pH de 2, y se ha encontrado ampliamente dispersa en entornos afectados por la minería.

Cataliza la oxidación del hierro, el azufre y el hidrógeno, por lo que su presencia favorece la producción de DAM (Quatrini & Johnson, 2018).

3.2 Consecuencias generadas por el DAM

La oxidación de la pirita promueve la creación de ácido sulfúrico que posteriormente promueve la liberación de metales al disolverlos. Si el DAM fluye hacia aguas subterráneas, arroyos y ríos, se pueden causar problemas ambientales y socioeconómicos en la región afectada. Las potenciales afectaciones abarcan daño a organismos acuáticos y/o población humana, destrucción de ecosistemas, corrosión de infraestructura y contaminación del agua dulce (Singh, 1987).

En la **Tabla 2** se presentan diferentes riesgos y afectaciones que ocasiona el DAM cuando llega a aguas subterráneas, arroyos o ríos, riesgos a la salud humana y a la fauna, según (Simate, 2014). Si los productos ácidos se eliminan del mineral de sulfuro, pueden encontrar un mineral que consume ácido a medida que se disuelven; la neutralización resultante proporcionará una atenuación natural de la acidez y el hierro de la solución y neutralizará el pH (Younger, 2002). Las concentraciones de sulfato generalmente no se ven afectadas por la neutralización, lo que es una indicación del grado de generación de ácido, incluso después de la neutralización por minerales que consumen ácido.

Tabla 2 Sectores que pueden verse afectados por el DAM y el impacto que les puede ocasionar

Sector afectado	Efecto de metales pesados	Efecto de pH bajo
Salud humana y animal	Pueden provocar envenenamiento o toxicidad debido a que interrumpen funciones metabólicas ya que pueden acumularse en órganos vitales e inhiben la absorción de minerales	La afectación se da de forma indirecta. En el DAM se forman precipitados de óxidos e hidróxidos de hierro, estos son de tamaño fino y se sedimentan en el fondo de ríos, arroyos u océanos. La fauna que se alimenta en el fondo del río o arroyo u océano ya no puede alimentarse y, por lo tanto, desaparece de la cadena alimenticia, provocando un desbalance ecológico a gran escala
Vida vegetal	Las altas concentraciones de metales pesados en los tejidos de las plantas pueden afectar el crecimiento de las plantas. En general, las plantas experimentan estrés oxidativo que conduce al daño celular, interrumpiendo así la fisiología y morfología de las plantas	El pH del suelo determina la disponibilidad de nutrientes, por tanto, el crecimiento de diferentes tipos de plantas. El pH ácido provoca que nutrientes como el nitrógeno y fósforo se sujeten al suelo y no puedan ser aprovechados, además puede liberar minerales tóxicos como el aluminio, hierro o manganeso. También inhibe el funcionamiento de microorganismos que degradan materia orgánica
Vida acuática	Los organismos acuáticos consumen metales pesados directamente del agua contaminada e indirectamente a través su alimento. El cadmio, el cobre, el plomo y el zinc son metales tóxicos, la exposición a estos metales puede provocar efectos mortales o no letales en la fauna acuática	El pH de las aguas afecta las funciones fisiológicas normales de los organismos acuáticos, incluido el intercambio de iones con el agua y la respiración. Cuando el pH ambiental supera el rango fisiológicamente tolerado (pH<6) por los organismos acuáticos, puede dar lugar a efectos como disminución en las tasas de crecimiento o consecuencias mortales.

Elaborada con información de Simate & Ndlovu, 2014

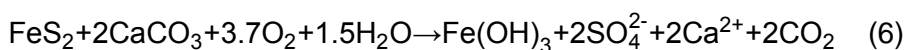
4 Balance Ácido-Base en Jales

Para determinar si los jales son generadores potenciales de acidez, se realiza el balance ácido base. Para efectuar dicho balance hay que emplear un conjunto de metodologías experimentales que permiten caracterizar a los jales y cuantificar su potencial generación de drenaje ácido. En México estos análisis se realizan bajo regulación y normalización de la norma **NOM-141-SEMARNAT-2003**, esta indica los diferentes procedimientos analíticos para la caracterización de los jales. Para llevar a cabo el balance se determinan: el potencial de neutralización y el potencial de acidez:

- A. El potencial de neutralización (PN) se mide mediante la reacción de los jales con ácido clorhídrico, y la posterior neutralización mediante titulación del ácido clorhídrico remanente con hidróxido de sodio, con esto se puede calcular la concentración de compuestos con potencial de neutralización presentes en el jal. El PN se calcula expresado en unidades de kg de carbonato de calcio/ton de jal (SEMARNAT, 2003).
- B. El potencial de acidez (PA) se determina mediante la concentración de sulfuro metálico, para esto se cuantifica la concentración de azufre total y la concentración de sulfatos presentes. El azufre total en los jales se cuantifica mediante la oxidación a altas temperaturas del jal en un ambiente rico en oxígeno y la detección y cuantificación de azufre total en forma de SO_2 por medio de espectroscopía infrarroja. La cuantificación de sulfatos se realiza mediante un método turbidimétrico, en donde se lleva a cabo una reacción del jal con cloruro de bario, de esta reacción se obtiene sulfato de bario. El PA se calcula como la diferencia entre el azufre total (S_{total}) y el azufre en forma de sulfatos ($S_{\text{SO}_4^{2-}}$) (SEMARNAT, 2003):

$$\%S^{2-} = \%S_{\text{total}} - \%S_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (5)$$

De acuerdo a la estequiometría de la reacción de neutralización de sulfuro, la concentración de sulfuro se multiplica por 31.25, donde por cada tonelada de jal que contiene 10 kg de sulfuro, se requieren 31.25 kg de CaCO_3 (Skousen et al., 2002):



De esta forma, el PA expresado como kg requeridos de CaCO_3 /ton de jal, se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$PA = \%S^{2-} * 31.25 \quad (7)$$

Para determinar si un jal es un potencial generador de DAM, se define el balance entre los minerales potencialmente generadores de acidez y los minerales potencialmente consumidores de acidez. Este balance indica la capacidad neutralizante neta de los constituyentes del jal.

$$PNN = \frac{PN}{PA} \quad (8)$$

Donde: PNN es el potencial de neutralización neto.

La relación entre los valores de Potencial de Neutralización (PN) y el Potencial de Acidez (PA) expresados ambos como kg de carbonato de calcio por tonelada de jales, permite evaluar si los jales contienen o no suficientes carbonatos de calcio para neutralizar a los sulfuros interpretando el cociente de la siguiente forma (SEMARNAT, 2003):

- Cuando $PN/PA \leq 1.2$; los jales son potenciales generadores de Drenaje ácido.
- Cuando $PN/PA > 1.2$, los jales no son potenciales generadores de Drenaje ácido.

4.1 Determinación de Azufre Total

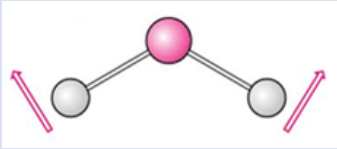
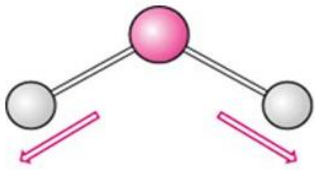
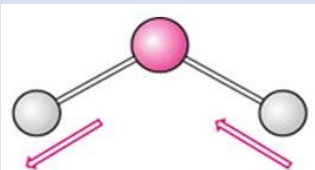
Existen diferentes metodologías para cuantificar azufre total, cada una con sus limitaciones y ventajas, todas dependientes de la naturaleza de la muestra, precisión de la metodología, de la disponibilidad de equipo e instrumentación, costo, etc. Metodologías como gravimetría, titulación, turbidimetría, espectrometría, técnicas electroquímicas, cromatografía, emisión de rayos x, combustión con detección infrarroja, espectrometría de masas y óptica, o quimioluminiscencia son técnicas comúnmente usadas para la cuantificación de azufre total (Sayi, 2003).

La **NOM-141-SEMARNAT-2003** considera la combustión del azufre en un ambiente rico en oxígeno, con la detección del dióxido de azufre por IR u otras técnicas. Este método es práctico, la muestra no requiere de preparación compleja, sólo se requiere que el jal o la muestra tenga un tamaño de partícula adecuado para que la oxidación del azufre sea eficiente, por lo que, de ser necesario, sólo se podría requerir de moler la muestra. El oxidante que se utiliza es oxígeno, este además funciona como gas acarreador. Se utiliza

un catalizador de trióxido de tungsteno (WO_3), con esto la reacción ocurre en un menor tiempo. La muestra molida se pesa en naves de cerámica, se introduce en el horno y se activa el paso del oxígeno y se comienza el análisis, el tiempo de análisis suele ser de entre 1-2 minutos (LECO, 2015).

El principio de la técnica está basado en la oxidación a altas temperaturas ($\approx 1350\text{ }^\circ\text{C}$) del azufre de la muestra en dióxido de azufre (SO_2), el dióxido de azufre es acarreado por el oxígeno (que cumple la doble función de oxidante y gas acarreador) a través de filtros para purificarlo y finalmente llega a la cámara del detector IR, donde es cuantificado el SO_2 (LECO, 2015, LECO, 2010). El SO_2 gaseoso absorbe en el infrarrojo en tres longitudes de onda, derivado de los tres modos vibracionales fundamentales que posee la molécula de SO_2 , Tabla 3.

Tabla 3 Modos vibracionales del SO_2 y longitudes de onda de absorción

Modo vibracional	Frecuencia Vibracional (cm^{-1})
 <p>Tijera</p>	508
 <p>Estiramiento Simétrico</p>	1153
 <p>Estiramiento Asimétrico</p>	1362

Briggs, 1970. imágenes tomadas de <https://slideplayer.com/slide/5208744>, 5 de Julio 2019

Existen diferentes ventajas que presenta la combustión en ambiente rico en oxígeno, principalmente en el aspecto de la generación de residuos, este método no genera residuos ni contaminantes de manera directa debido a que emplea energía eléctrica. Otra de las principales ventajas es que es aplicable a matrices sólidas, tanto inorgánicas como

orgánicas, dando la posibilidad de ser empleada en el sector minero, biológico, ambiental, geológico, etc. En la **Tabla 4** se presentan las ventajas y desventajas del método (Piña, 2016).

Tabla 4 Ventajas y desventajas del método de análisis de azufre total por combustión inductiva y detección IR

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Poca manipulación de muestra • Fácil y rápida preparación, tiempo menor a 5 minutos • Tiempo de análisis entre 1-2 minutos • Nula generación de residuos líquidos al no emplear ningún tipo de disolvente • Se necesita poca cantidad de muestra para realizar el análisis <0.5 g • Aplica para un amplio intervalo de concentraciones. 	<ul style="list-style-type: none"> • Completa destrucción de la muestra • Baja disponibilidad de MRC's. • No aplica para muestras con bajo contenido de S debido a su alto límite de cuantificación >500 mg/kg. • Costosa al emplear instrumentación especializada y consumibles.

Tomada de Piña, 2016

4.2 Determinación de sulfatos

La turbidez es una expresión de la propiedad óptica de un medio que hace que la luz se disperse y se absorba en lugar de transmitirse a través de la muestra debido a la reducción de la transparencia de un líquido causado por la presencia de materia no disuelta, materia de tipo orgánica, coloidal, inorgánica o precipitaciones químicas con tamaños de partícula que van en el rango de nanómetros y hasta milímetros (Lawler, 2016).

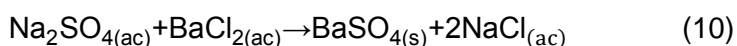
La turbidimetría es la medición de la turbidez lograda mediante la cuantificación del grado de atenuación de un haz de luz de intensidad inicial conocida que se produce cuando las partículas en suspensión interactúan con la luz incidente al absorber la energía de la luz. La intensidad de luz que se pierde al hacer pasar un haz de luz en una disolución con partículas suspendidas está dada de acuerdo con la ecuación (Lawler, 2016):

$$I = I_0 e^{-\tau l} \quad (9)$$

donde I es la intensidad del haz después de pasar a través de un medio de longitud l , I_0 es la intensidad del haz inicial, y τ es el coeficiente de turbidez del medio.

La cuantificación de sulfatos en jales se realiza mediante turbidimetría en UV-Vis, esta metodología está contemplada dentro de la **NOM-141-SEMARNAT-2003** entre otros métodos diferentes. El jal se pesa, se agrega una disolución ácida y se calienta, esto para disolver y extraer los sulfatos que estén contenidos, se agrega una sal de cloruro de bario (BaCl_2) y se analiza por turbidimetría. Para cuantificar la concentración de sulfatos se utiliza una curva de calibración como referencia, preparada a partir de un estándar de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

El fundamento del método se basa en la formación de una sal de sulfato de bario, a partir de la reacción de los sulfatos extraídos y la sal de BaCl_2 ,



Esta sal se mantiene en suspensión por la acción de un reactivo condicionante de HCl, NaCl, glicerina, etanol y agua, este reactivo evita que la sal de BaSO_4 se disuelva y se mantenga en suspensión. La sal de BaSO_4 dispersa energía UV a 420 nm (EPA 9038; Kolmert, 2000), el grado de turbidez de la disolución es lo que se cuantifica en el espectrofotómetro UV-Vis.

La presencia de diferentes iones, como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_3^{2-} , Fe^{2+} , Al^{3+} , PO_4^{3-} , no interfieren en la formación del BaSO_4 . A continuación se presenta la **Tabla 5**, en donde se muestra el efecto de la presencia de estos iones en la muestra (Sheen, 1935), incluso cuando hay más de un ion presente en la muestra, el efecto de interferencia es despreciable (Sheen, 1935), **Tabla 6**. Las pocas interferencias del método de análisis permiten tener resultados confiables.

4.1 Potencial de neutralización

El potencial de neutralización (PN) es una medida de la concentración de compuestos básicos que neutralizan o consumen la acidez generada por los jales. En condiciones ambientales reales de los jales, no todo el azufre se oxidará para producir ácido de igual forma tampoco estará disponible para reaccionar toda la capacidad neutralizante.

Tabla 5 Evaluación de la interferencia a los sulfatos por la presencia de un ion

Concentración de sulfatos (mg/L)	Concentración encontrada (mg/L)	Ion presente	Concentración del ion (mg/L)	Variación de la concentración de sulfato (mg/L)
2.5	2.6	Ca ²⁺	40	0.1
7.5	7.6	Ca ²⁺	62	0.1
15	15	Ca ²⁺	206	0.0
30	32	Ca ²⁺	412	2.0
35	35	Ca ²⁺	206	0.0
65	64	Ca ²⁺	412	1.0
2.5	2.4	Mg ²⁺	24	0.1
7.5	7.3	Mg ²⁺	30	0.2
15	15	Mg ²⁺	96	0.0
30	33	Mg ²⁺	96	3.0
30	32	Mg ²⁺	180	2.0
56	52	Mg ²⁺	180	4.0
2.5	2.4	SiO ₃ ²⁻	2.5	0.1
7.5	7.3	SiO ₃ ²⁻	5.0	0.2
15	15	SiO ₃ ²⁻	7.5	0.0
35	34.5	SiO ₃ ²⁻	7.5	0.5
30	32	SiO ₃ ²⁻	10	2.0
68	72	SiO ₃ ²⁻	15	4.0
2.5	2.4	Fe ²⁺	2.4	0.1
7.5	7.6	Fe ²⁺	2.4	0.1
15	15	Fe ²⁺	4.8	0.0
35	34.5	Fe ²⁺	4.8	0.5
30	31	Fe ²⁺	9.6	1.0
64	68	Fe ²⁺	16	4.0
2.5	2.4	Al ³⁺	1.0	0.1
7.5	7.5	Al ³⁺	2.0	0.0
15	15	Al ³⁺	5.5	0.0
37.5	36.5	Al ³⁺	5.5	1.0
30	32	Al ³⁺	10.8	2.0
64	62	Al ³⁺	15.6	2.0
2.5	2.5	PO ₄ ³⁻	2.2	0.0
7.5	7.5	PO ₄ ³⁻	5.5	0.0
15	16	PO ₄ ³⁻	11	1.0
37.5	34.5	PO ₄ ³⁻	11	3.0
37.5	35	PO ₄ ³⁻	11	2.5
60	32	PO ₄ ³⁻	16.5	2.0
64	63	PO ₄ ³⁻	26.4	1.0
64	66	PO ₄ ³⁻	26.4	2.0

Tomada de Sheen, et al., 1935

Tabla 6 Evaluación de la interferencia a los sulfatos por la presencia de dos o más iones

Concentración de sulfatos (mg/L)	Concentración encontrada (mg/L)	Iones presentes y concentración (mg/L)			Variación de la concentración de sulfato (m/L)
		Ca ²⁺	Fe ²⁺	SiO ₃ ²⁻	
7.5	7.8	103	2.0	10	0.3
32	31	103	5.0	10	1.0
		Al ³⁺	PO ₄ ³⁻	-	
24	24.5	10	20	-	0.5
56	54	10	20	-	2.0
		Ca ²⁺	PO ₄ ³⁻	-	
7.5	7.0	17	10	-	0.5
30	29.5	103	24	-	0.5
		Mg ²⁺	SiO ₃ ²⁻	-	
5.0	5.1	60	10	-	0.1
40	41.5	60	10	-	1.5

Tomada de Sheen et al., 1935

Muchos minerales presentes en los jales pueden neutralizar el ácido, retrasar la aparición de DAM o pueden prevenir su generación si están presentes en la concentración suficiente. Los minerales de carbonato como la calcita y la dolomita son los minerales neutralizantes más efectivos porque tienen una reactividad relativamente alta (Lawrence, 1997). En general, los minerales más efectivos para neutralizar el ácido son los que contienen carbonato de calcio y carbonato de magnesio (Lapakko, 1994). Para minerales de baja reactividad, su presencia en un jal no necesariamente proporcionará protección contra el DAM si la tasa de neutralización es menor que la tasa de generación de ácido. Los minerales de silicato también pueden ser neutralizadores importantes debido a su abundancia, pero sus reactividades relativas son bajas, por lo que su capacidad neutralizante es menor a la de los carbonatos (Goldich, 1938).

El PN debido a minerales de carbonato también se puede determinar a partir del análisis del contenido de carbono inorgánico, sin embargo, esta clase de análisis no tienen en cuenta la contribución neutralizante potencial de los minerales de silicatos u otros minerales básicos reactivos.

El análisis utilizado para cuantificar el PN está basado en diferentes metodologías. El método presentado por Sobek, 1978, cuantifica la cantidad de bases neutralizantes, incluidos los carbonatos, presentes en los jales, los jales se tratan con un exceso conocido de ácido clorhídrico estandarizado. La muestra y el ácido se calientan para asegurar que la reacción entre el ácido y los neutralizadores se complete. El equivalente de carbonato de

calcio de la muestra se obtiene determinando la cantidad de ácido no consumido mediante titulación con hidróxido de sodio estandarizado.

El método modificado es similar al método anterior con algunas excepciones. La determinación de PN utiliza una digestión ácida más larga (24 horas) a temperatura ambiente, en lugar de ácido clorhídrico hirviendo como se usa en el método de Sobek. Cuando se titula con hidróxido de sodio para determinar el ácido que se consume en la digestión, se utiliza un punto final de 8.3 en lugar de 7. Este último método está contenido en la norma **NOM-141-SEMARNAT-2003**, y busca analizar en condiciones más cercanas a las que se pueden encontrar los jales en la presa.

5 Validación de métodos

La validación de un método es un procedimiento de verificación para definir un requisito analítico, y la confirmación a través del examen y la aportación de evidencia objetiva de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas (VIM, 2012; ISO, 2015; ISO, 2017). Si el resultado de un análisis no genera confianza, entonces tiene poco valor. La validación de métodos le permite a los químicos demostrar que un método es adecuado para el uso previsto. Para esto la validación proporcionará un conocimiento sólido y experiencia en los detalles prácticos para llevar a cabo el método, incluyendo el conocimiento de las etapas críticas del proceso. La validación da al laboratorio y sus empleados una mayor confianza en sus propios resultados (Magnusson, 2014).

Un método debe ser validado cuando se hace uso de métodos con las siguientes características (ISO, 2017):

- Métodos no normalizados;
- Métodos diseñados/desarrollados por el laboratorio;
- Métodos normalizados usados fuera de su ámbito de aplicación;
- Ampliaciones o modificaciones de métodos normalizados.

Los parámetros de desempeño que más se usan para demostrar las capacidades del método, son los siguientes:

Selectividad analítica: se relaciona con el grado en el que un método puede ser utilizado para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes de comportamiento similar (Bretnall, 2010; Eurachem, 2016).

Precisión: la precisión de un procedimiento analítico expresa la cercanía entre el valor que se acepta como un valor verdadero convencional o un valor de referencia aceptado y el valor encontrado. La precisión puede considerarse en tres niveles: repetibilidad y repetibilidad intermedia y reproducibilidad (Eurachem, 2016).

- **Repetibilidad:** expresa la precisión en las mismas condiciones de funcionamiento como lo son el mismo procedimiento de medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medida, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas del mismo objeto o de un objeto similar en un periodo corto de tiempo (Eurachem, 2016).
- **Repetibilidad intermedia:** condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye diferentes lugares, operadores, sistemas de medida y mediciones repetidas de los mismos objetos u objetos similares (Eurachem, 2016).

Límite de detección: es la cantidad más baja de analito en una muestra que puede detectarse usando un procedimiento de medición, pero no necesariamente cuantificarse como un valor exacto (Eurachem, 2016).

Límite de cuantificación: es la cantidad más baja de analito en una muestra que puede determinarse cuantitativamente con la precisión y exactitud adecuadas (Eurachem, 2016).

Intervalo de trabajo: intervalo entre la concentración superior e inferior del analito en la muestra (incluidas estas concentraciones) para el cual se ha demostrado que el procedimiento analítico tiene un nivel adecuado de precisión, exactitud y linealidad (Eurachem, 2016).

Intervalo lineal o linealidad: es la capacidad del método (dentro de un rango dado) para obtener resultados de prueba que son directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra (Eurachem, 2016).

Robustez: La robustez de un procedimiento analítico es la medida de su capacidad para no verse afectado por pequeñas, pero deliberadas, variaciones en los parámetros del método y proporciona una indicación de su fiabilidad durante el uso normal (Eurachem, 2016).

II. Metodología Experimental

6 Reactivos, disolventes, materiales y equipos

6.1 Reactivos

Agua desionizada	Na ₂ SO ₄ grado reactivo JT Baker
Hidróxido de sodio grado reactivo JT Baker	Oxígeno pureza 2.5
Ácido Clorhídrico 36% grado analítico JT Baker	Catalizador de combustión (óxido túgstico) COMCAT de LECO®
Cloruro de Bario grado turbidimétrico JT Baker	Materiales de referencia certificados (MRC) para la calibración trazables a NIST, con concentración de azufre total (% p/p) de 0.54, 1.12, 2.06, 3.24 y 4.16 de LECO
Etanol 95% grado reactivo Merck	Jal de referencia interno, clave LABQA 270-18
NaCl grado reactivo JT Baker	
Glicerol grado reactivo Merck	

6.2 Materiales, accesorios y consumibles de equipos

Espátula metálica	Tenazas metálicas
Matraces Erlenmeyer 250 mL	Mortero de cerámica
Bureta 25 mL	Desecador
Pinza de tres dedos	Soporte Universal
Vasos de precipitados 50 y 100 mL	Agitador Magnético
Naves de cerámica	

6.3 Equipos

Horno LECO S-832	Agitador Orbital Fisher 6x153444
Software Cornerstone®	Potenciómetro Thermo
Computadora HP	Espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 8454
Balanza analítica Ohaus	Agilent ChemStation

7 Validación de la metodología analítica para efectuar el balance ácido-base en muestras de jales

7.1 Validación de la Determinación del Potencial de Neutralización (PN)

La determinación del potencial de neutralización implica la medición cuantitativa de compuestos con potencial de neutralización expresada como carbonatos con ácido clorhídrico (reacción ácido-base), y se calcula el PN expresado como $kg_{CaCO_3}/ton\ jales$, de acuerdo con el procedimiento “Prueba Modificada de Balance Acido-Base” (SEMARNAT, 2003), **Ilustración 2**.

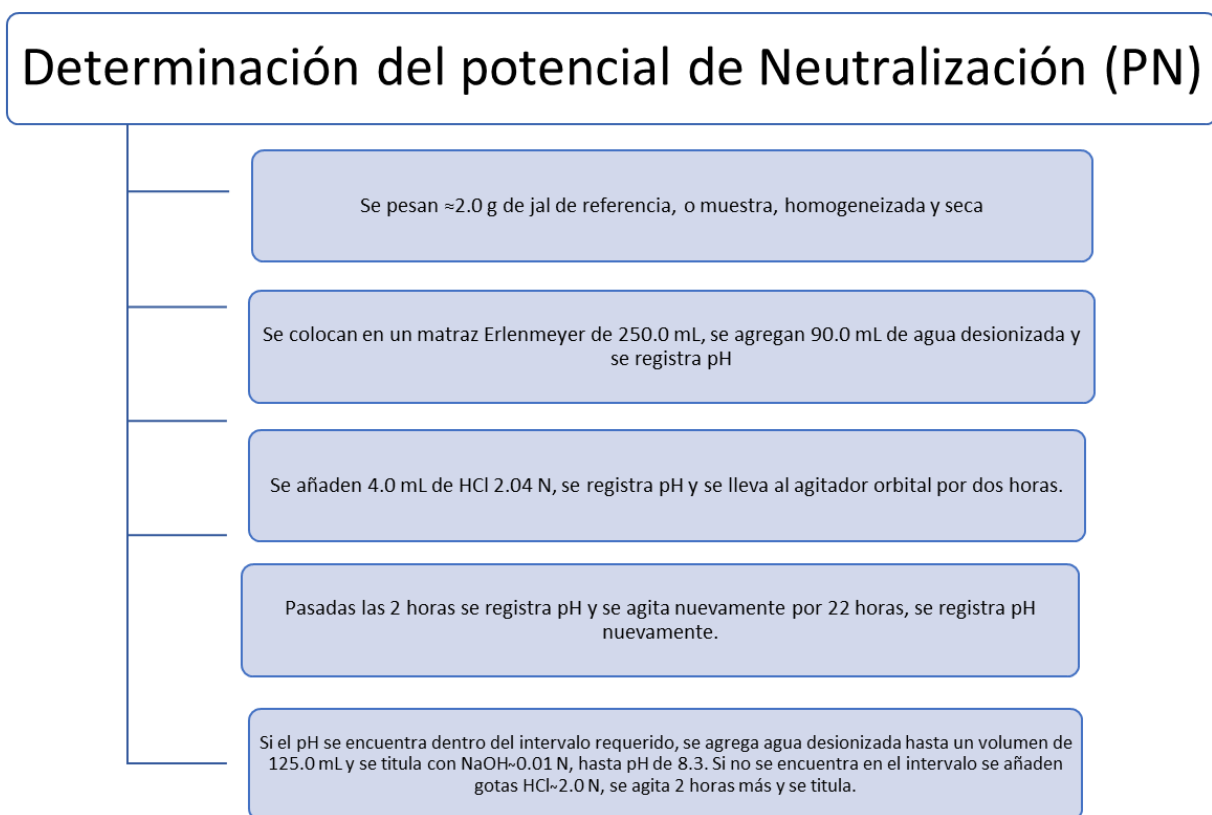


Ilustración 2 Procedimiento experimental para análisis de potencial de neutralización en jales. Elaborado con información de la NOM-141-SEMARNAT-2003

Procedimiento

Para realizar el análisis de potencial de neutralización se pesan ≈ 2.0 g de jal de referencia o muestra homogeneizada y secada a temperatura ambiente, se colocan en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se agregan 90 mL de agua desionizada y se mide el pH con el potenciómetro. Se añaden 4.0 mL de HCl ~ 2.0 N, se registra de nueva cuenta el pH y se lleva al agitador orbital por dos horas.

Pasadas las dos horas se registra el pH de la disolución y se agregan 3.0 mL más de HCl ~2.0 N, se registra el pH. Se vuelve a llevar el matraz al agitador orbital por 22 horas. Después de las 22 horas se registra el pH, este procedimiento busca que el pH de la disolución resultante se encuentre dentro de un intervalo de pH de 2.0-2.5, como se indica en la NOM-141-SEMARNAT-2003. Si es necesario se adiciona por goteo HCl, una vez que la disolución se encontrara en el intervalo de pH deseado, se adiciona agua destilada al matraz hasta un volumen final aproximado de 125 mL y se titula con una disolución de NaOH de ~0.1 N, hasta un pH final de 8.3. La titulación se sigue potenciométricamente. En la **Tabla 7** se presenta el plan de validación que se siguió.

Tabla 7 Plan de Validación para la Prueba de PN

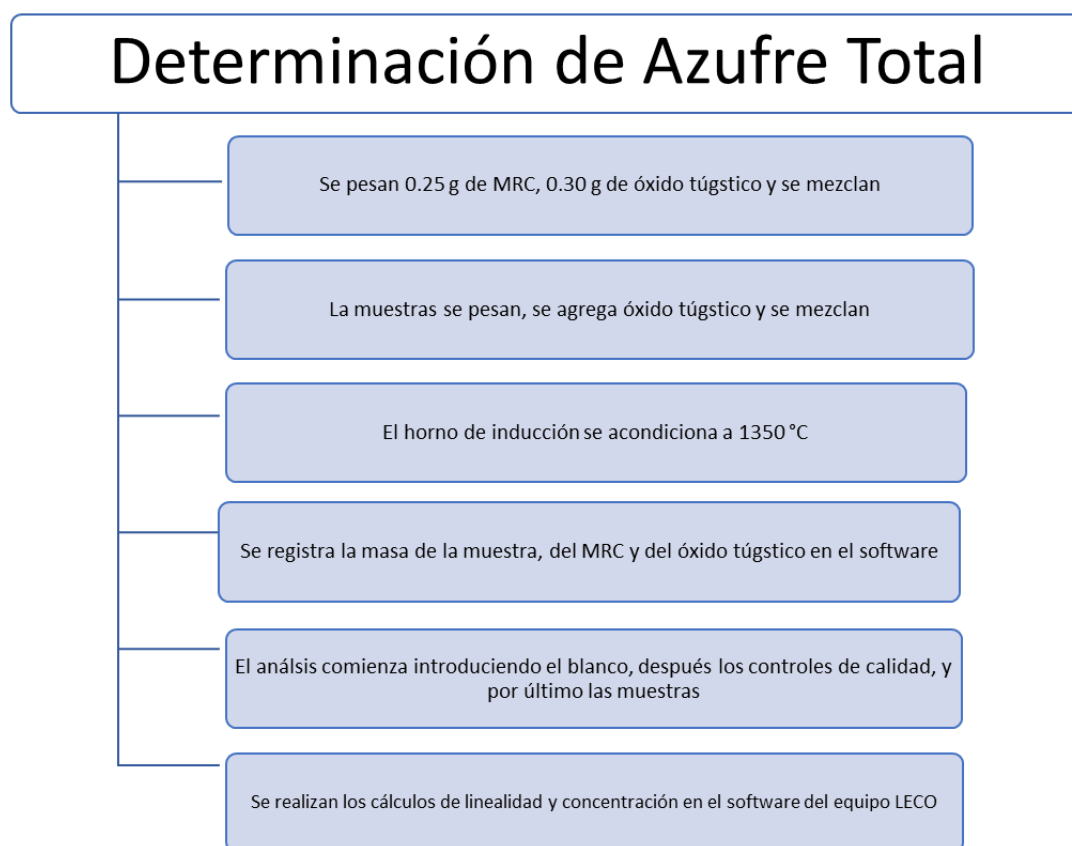
Método:		Determinación del Potencial de Neutralización (PN)		
Referencia:		NORMA Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Anexo Normativo 5: Métodos de Prueba. II. Prueba de Balance Acido-Base para jales que contienen sulfuros de metales		
Especificación de los requisitos de validación:		Obtener los parámetros de desempeño de precisión y exactitud de la determinación del potencial de neutralización de un jal		
Parámetro		Experimentación realizada	Ecuaciones de cálculo	Criterio de aceptación
Precisión	Repetibilidad	Un mismo analista determina el PN de un MRI por sextuplicado	$DER (\%) = \frac{s}{\bar{x}} * 100$	≤3%
	Repetibilidad intermedia	Un mismo analista determina el PN de un MRI por sextuplicado en tres diferentes días.	$DER\ inter = \frac{sT}{\bar{x}} * 100$	≤3%
Recobro/Sesgo		Se realizan seis determinaciones independientes del PN de un MRI	$Sesgo = \frac{\bar{x} - xref}{x\ ref} * 100$	≤3%
			$Recobro = \frac{\bar{x}}{xref} * 100$	97% - 103%

7.2 Validación de Determinación del Potencial de Acidez (PA)

La determinación del potencial de acidez, medido como la concentración de sulfuros metálicos en los jales se realiza de forma indirecta a través de dos procedimientos: la determinación de azufre total y la determinación de sulfatos, y por diferencia se obtiene la concentración de sulfuros, ver detalle en el apartado 4.

A. Determinación de Azufre Total

Se cuantifica el azufre total, la NOM-141-SEMARNAT-2003, recomienda que sea siguiendo la NMX-B-400-1970 o mediante la combustión de azufre en un ambiente rico en oxígeno, con la detección del dióxido de azufre por IR. La validación del método analítico “LABQA-PIII-DS-01 Determinación de Azufre Total en Matrices Ambientales Sólidas” ya se realizó en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (Piña, 2016), por lo que, para fines de este trabajo, sólo se llevaron a cabo las pruebas de competencia técnica (PDT). En la **Ilustración 3**, se muestra una secuencia experimental del procedimiento y en la **Tabla 8** se presentan el plan de pruebas de desempeño técnico obtenidas.



*Ilustración 3 Procedimiento experimental para análisis de Azufre Total.
Elaborado con información de la NOM-141-SEMARNAT-2003*

Tabla 8 Pruebas de Competencia Técnica (PDT)

Método:		Determinación de Azufre Total en Matrices Ambientales Sólidas		
Referencia:		Aplicación LECO 203-821-496 Sulfur and Carbon in Cement, Fly Ash, Limestone, Soil, and Ore		
Especificación de los requisitos de las pruebas de desempeño técnico (PDT):		Realizar las PDT y aprobar los criterios de aceptación de los parámetros de desempeño de precisión y exactitud de la Determinación de Azufre Total en Matrices Ambientales Sólidas		
Parámetro		Experimentación realizada	Ecuaciones de cálculo	Criterio de aceptación
Precisión	Repetibilidad	Un mismo analista determina el porcentaje de azufre de un MRI por sextuplicado	$DER (\%) = \frac{s}{\bar{x}} * 100$	≤5%
	Repetibilidad intermedia	Un mismo analista determina el porcentaje de azufre de un MRI, tres diferentes días en condiciones similares	$DER\ inter = \frac{sT}{\bar{x}} * 100$	≤5%
Recobro/Sesgo		Se realizan seis determinaciones independientes de porcentaje de azufre de un MRI	$Sesgo = \frac{\bar{x} - xref}{xref} * 100$	≤10%
			$Recobro = \frac{\bar{x}}{xref} * 100$	90% - 110%

B. Determinación de Sulfatos de Muestras

Para la cuantificación del azufre que está en forma de sulfatos. Se realiza la extracción de los sulfatos de acuerdo con lo señalado en el punto 7.1.1 de la NMX-B-021-1982 y se cuantifican los sulfatos por el método turbidimétrico EPA-9038.

Procedimiento

Extracción de sulfatos de muestras

Las muestras se preparan pesando 2.0 g de muestra sólida, seca y molida sobre un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se agregan lentamente 50 mL de ácido clorhídrico (2 mL de HCl + 23 mL de agua), se coloca el matraz en una parrilla ligeramente caliente, y se hierve durante 30 minutos.

Después se filtra empleando un papel filtro resistente al ácido, recogiendo el filtrado en un matraz volumétrico de 100 mL, lavando el papel filtro y el matraz Erlenmeyer con agua desionizada para asegurar que se transfiere todo el extracto de ácido posible. Posteriormente se afora con agua desionizada para completar el volumen del matraz, esto se realiza con la finalidad de que el volumen final de las muestras preparadas sea el

mismo, buscando que el proceso sea homogéneo y se obtenga consistencia para la preparación de todas ellas.

Preparación de la Curva de Calibración

Se prepara una curva de calibración de sulfatos a partir de una disolución madre de 1000 mg/L de Na₂SO₄ anhidro. Se preparan los puntos de la curva de calibración con las siguientes concentraciones: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 mg/L. Se preparan 100 mL de cada uno de los 8 puntos de la curva de calibración, de acuerdo con lo descrito en la **Tabla 9**.

Tabla 9 Puntos de la curva de Calibración para sulfatos metálicos

Puntos de la curva de calibración	Volumen de estándar de Na ₂ SO ₄ 1000 mg/L (mL)	Concentración del punto de calibración (mg/L)	Concentración del punto de calibración (%masa/volumen)
1	0.5	5	5x10 ⁻⁴
2	1.0	10	1x10 ⁻³
3	1.5	15	1.5x10 ⁻³
4	2.0	20	2x10 ⁻³
5	2.5	25	2.5x10 ⁻³
6	3.0	30	3x10 ⁻³
7	3.5	35	3.5x10 ⁻³
8	4.0	40	4x10 ⁻³

Los puntos se preparan pesando la masa de estándar de Na₂SO₄ 1000 mg/L sobre un matraz Erlenmeyer, y se registra la masa de estándar, esto para evitar la pérdida de volumen al momento de trasvasar el estándar desde un matraz volumétrico al recipiente donde finalmente se analiza el punto de la curva.

Análisis turbidimétrico

El proceso para el análisis de los puntos de la curva y de las muestras es el siguiente: el recipiente en donde se encuentra el punto de la curva o la muestra se coloca sobre un agitador magnético, se agregan ≈0.05 g de BaCl₂ y 5.0 mL de reactivo condicionante, esta disolución se deja en agitación por dos minutos, al finalizar los dos minutos se toma una alícuota en la celda de cuarzo del espectrofotómetro y se realiza una medición con el equipo UV-Vis, a 420 nm. Se realizan ocho mediciones en total para un mismo punto de calibración o muestra, cada 30 segundos a partir de la primera medición. Para el caso de las muestras, se transfiere la disolución de los matraces volumétricos a vasos de

precipitados para poder agregar la sal de BaCl_2 junto con el volumen de reactivo condicionante y permitir la agitación de la disolución. El espectrofotómetro funciona en conjunto con el software UV-Vis ChemStation, en este software se lleva a cabo el registro de la concentración teórica de los estándares y de las muestras. Además, en este software se pueden realizar los cálculos de regresión lineal, y calcular la concentración de sulfatos de las muestras analizadas en base a la regresión lineal obtenida con los estándares de la curva. En la **Ilustración 4** se muestra un diagrama del procedimiento experimental.



Ilustración 4 Procedimiento experimental para análisis de Sulfatos Metálicos. Elaborado con información de la NOM-141-SEMARNAT-2003

En la **Tabla 10** se presenta el plan de validación que se siguió.

Tabla 10 Plan de Validación para la Prueba de Cuantificación de Sulfatos Metálicos

Método:		Determinación de Sulfatos Metálicos en Matrices Ambientales Sólidas		
Referencia:		NORMA Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Anexo Normativo 5: Métodos de Prueba. II. Prueba de Balance Acido-Base para jales que contienen sulfuros de metales		
Especificación de los requisitos de las pruebas de desempeño técnico (PDT):		Obtener los parámetros de desempeño de la determinación de sulfatos metálicos de un jal con una precisión $\leq 3\%$		
Parámetro	Experimentación realizada	Ecuaciones de cálculo	Criterio de aceptación	
Intervalo de trabajo y lineal	Se preparan seis curvas de calibración de 5×10^{-4} a 4×10^{-3} %m/m de sulfato. Se obtiene la pendiente de una curva obtenida de las curvas de calibración	Factor de regresión	$r^2 \geq 0.995$	
Sensibilidad analítica		$A = C_{SO_4} + b$	$m \neq 0$	
Límite de cuantificación (LOQ) y de detección (LOD)		$LOD = 3 \times S'_\sigma$ $LOQ = K_q \times S'_\sigma$	LOQ menor al primer valor de la curva de calibración. $LOD < LOQ$	
Precisión	Repetibilidad	Un mismo analista determina el porcentaje de sulfatos por sextuplicado de un MRI	$DER (\%) = \frac{s}{\bar{x}} * 100$ $\leq 3\%$	
	Repetibilidad intermedia	Un mismo analista determina el porcentaje de sulfatos por sextuplicado de un MRI en tres diferentes días	$DER_{inter} = \frac{sT}{\bar{x}} * 100$ $\leq 3\%$	
Recobro/Sesgo		Se realizan seis mediciones de un MRI de sulfatos	$Sesgo = \frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} * 100$ $\leq 3\%$	
			$Recobro = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} * 100$ 100% - 103%	

7.3 Caracterización de un material de referencia

Debido a que no se encuentra disponible un jal de referencia certificado para esta prueba, se llevó a cabo el procedimiento para obtener un material de referencia interno. Para esto se seleccionó un jal proveniente del estado de Sonora. Para caracterizarlo y posteriormente utilizarlo como Material de Referencia Interno (MRI) se realizaron las pruebas de determinación de PN y PA, es decir, las pruebas de potencial de

neutralización, la cuantificación de azufre total y la cuantificación de sulfatos. Cada experimento se llevó a cabo un total de veinte repeticiones para el mismo jal, con el fin de observar el comportamiento del jal y obtener una desviación estándar relativa $\leq 5\%$ entre los resultados obtenidos, con esto se caracterizó el jal con certeza estadística, y de este modo se utilizó el jal como MRI y realizar la validación de la metodología analítica usando el MRI como parámetro de medición.

Para ampliar la caracterización del jal de referencia se llevó a cabo una determinación de la mineralogía, esta se realizó en un analizador portátil XRD-XRF TERRA, Olympus. En el caso de XRD, la medición se realizó en un intervalo angular de 5° a 55° con un escaneo de 200 exposiciones de 20 segundos cada una con una fuente de radiación de cobalto. La identificación se llevó a cabo con ayuda del software X Powder Ver. 2010.01.35 PRO con una base de datos PDF2.

7.4 Aplicación a Muestras Ambientales

Una vez que las metodologías experimentales para la cuantificación de sulfatos metálicos y de carbonatos fueron validados, que se demostró la competencia técnica para realizar la metodología experimental y que se determinó el programa de calidad, se comenzó a analizar muestras ambientales de jales (muestras 1, 2, 3, y 4). El proceso de análisis, así como el programa de control de calidad se encuentran en la sección **11**.

A. **Preservación de Muestras y Preparación.** Las muestras llegan al laboratorio en recipientes de plástico, una vez que se reciben se realiza un cuarteo en una charola de plástico, después se divide en dos partes, donde una de ellas se emplea para efectuar los análisis, y la otra mitad se guarda como testigo. Tanto la fracción destinada para efectuar los análisis como la fracción de testigo se almacenan en bolsas de plástico, a temperatura ambiente.

B. **Determinación de Balance Ácido Base en Muestras Ambientales.** Los métodos experimentales para analizar las muestras de jales se describen en el **Apartado 7.1, Ilustración 2** para el Potencial de Neutralización; **Apartado 7.2, Ilustración 3** para Azufre Total; **Apartado 7.2, Ilustración 4** para la Sulfatos Metálicos.

III. Resultados y Discusión

El objetivo de este trabajo es el desarrollo y validación de una metodología analítica para efectuar el balance ácido base en muestras de jales. Dicha metodología se compone de tres determinaciones independientes que en su conjunto permiten el cálculo del Balance Ácido Base en muestras de jales:

- a. Determinación del Potencial de Neutralización (un método)
- b. Determinación del Potencial de Acidez (2 métodos analíticos)
 - Determinación de Azufre Total
 - Determinación de Sulfatos Metálicos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la validación de las pruebas de potencial de neutralización (PN) y la prueba de sulfatos metálicos, también los resultados de las pruebas de desempeño técnico para la prueba de azufre total.

También se muestran los resultados obtenidos en la caracterización del material de referencia interno (MRI).

Se incluye en esta sección el programa de control de calidad y los criterios de aceptación que se establecieron, además, la aplicación de la metodología validada en muestras de jales y la aplicación del control de calidad.

8 Validación de la metodología analítica para efectuar el balance ácido-base en muestras de jales

8.1 Validación de la Determinación del potencial de Neutralización (PN)

Como se planteó en el plan de validación de la **Tabla 7**, se realizaron seis análisis de retro titulación para cuantificar el PN, todo en condiciones similares en un mismo día, para evaluar repetibilidad, esto se llevó a cabo por tres diferentes días para evaluar repetibilidad intermedia.

Se modificó la concentración de HCl utilizada con respecto a la NOM-141-SEMARNAT-2003, esta indica que se añadan 1.0, 2.0 o 3.0 mL de HCl 1.0 N con el fin de obtener una disolución con un rango de pH de 2.0 – 2.5. Al realizar las primeras pruebas con el candidato a MRI se observó que se podía obtener un pH dentro del rango indicado añadiendo altos volúmenes de disolución, superiores a los 3.0 mL que indica la norma. Se decidió aumentar la concentración de HCl a 2.0 N, con esta concentración se pudo

obtener una disolución dentro del rango de pH requerido a volúmenes alrededor de 7.0 mL, de esta forma utilizar volúmenes menores de agua desionizada y volúmenes menores de HCl concentrado.

En la **Tabla 11** se presentan los resultados obtenidos para la validación de esta metodología; los resultados de las seis repeticiones en un mismo día se presentan por columnas y de las reproducciones que se hicieron en tres diferentes días se presentan en las tres columnas, los resultados se muestran en unidades de $\text{kg}_{\text{CaCO}_3}/\text{ton}_{\text{jal}}$. Se muestran también los resultados de los cálculos necesarios para obtener los parámetros requeridos para la validación, el recobro, el sesgo, la repetibilidad como desviación estándar relativa (DER) y la repetibilidad intermedia como desviación estándar intermedia.

Se comparan los resultados obtenidos de los experimentos con los parámetros de validación y sus criterios de aceptación en la **Tabla 12**, se observa que los resultados cumplen con los criterios establecidos.

Tabla 11 Resultados de la Validación de PN

Medición	PN (kg CaCO ₃ /ton jal)		
	Día 1	Día 2	Día 3
1	330.0	331.2	328.7
2	329.3	328.0	330.6
3	329.9	329.9	329.3
4	330.0	331.9	328.0
5	332.6	329.9	329.3
6	332.6	331.3	329.3
Media	330.7	330.4	329.2
Desviación Estándar (s)	1.5	1.4	0.9
Sesgo	0.2	0.1	-0.3
Recobro	100.2	100.1	99.7
Repetibilidad DER (%)	0.4	0.4	0.3
Desviación Estándar Total (sT)	1.4		
Media Total	330.1		
Repetibilidad intermedia DE intermedia (%)	0.4		

Los resultados de recobro, sesgo y repetibilidad que se presentan en la **Tabla 12** se refieren al resultado que mejor se ajusta al criterio de aceptación, usando como referencia las 20 mediciones realizadas al MRI.

Tabla 12 Informe de Validación para PN

Clave y nombre del procedimiento Validado	Determinación de Potencial de Neutralización en jales mineros				
Referencias Normativas	NOM-141-SEMARNAT-2003				
Periodo de Realización	Agosto 2018 – Marzo 2019				
Especificación de requisitos	Obtener los parámetros de desempeño de precisión y exactitud de la determinación del potencial de neutralización de un jal. El procedimiento aplica para jales mineros				
Parámetros de desempeño	Parámetro	Valor Obtenido (%)	Criterio de aceptación	Veredicto	
	Recobro (%)	100.19	100% - 103%	Cumple	
	Sesgo (%)	0.19	≤3%	Cumple	
	Precisión	Repetibilidad (%)	0.5	≤3%	Cumple
		Repetibilidad intermedia (%)	0.41	≤3%	Cumple
Declaración de Validación	Los resultados de validación efectuada muestran que el método es adecuado para la determinación del potencial de neutralización en muestras de jales con una precisión (0.5% en repetibilidad y 0.41% en repetibilidad intermedia) y sesgo (0.19%) adecuados				

Los resultados de validación efectuada muestran que el método es adecuado para la determinación del potencial de neutralización en muestras de jales con una precisión y sesgo menores al tres por ciento (<3%).

8.2 Validación de la Determinación del Potencial de Acidez

La validación del Potencial de Acidez sólo constó de la validación de la prueba de cuantificación de sulfatos metálicos. La prueba de azufre total ya sé validó (Piña, 2016), por lo que sólo se presentarán resultados de las pruebas de desempeño técnico.

8.2.1 Validación de la Cuantificación de Sulfatos Metálicos

Como se planteó en la **Tabla 8**, la validación se realizó preparando seis curvas de calibración en el intervalo de trabajo, buscando obtener un factor de correlación establecido que indique que el comportamiento de la metodología analítica sea lineal, y un valor de pendiente diferente a cero que nos indica que la metodología cuenta con sensibilidad analítica. En la **Tabla 13** se presentan los resultados de absorción para las seis curvas de calibración, en la **Ilustración 5** se muestra la curva de calibración que se

consiguió con el análisis de las seis curvas de calibración que se prepararon, con la ecuación de recta resultante.

Tabla 13 Curvas de Calibración de Sulfatos Metálicos

Sulfatos (%m/volumen)	Abs (420nm)					
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5	Curva 6
5×10^{-4}	0.011	0.031	0.023	0.020	0.019	0.022
1×10^{-3}	0.058	0.079	0.056	0.070	0.068	0.078
1.5×10^{-3}	0.117	0.131	0.119	0.120	0.124	0.127
2×10^{-3}	0.176	0.193	0.180	0.174	0.183	0.185
2.5×10^{-3}	0.242	0.252	0.233	0.234	0.240	0.250
3×10^{-3}	0.307	0.314	0.290	0.295	0.304	0.309
3.5×10^{-3}	0.367	0.370	0.351	0.353	0.366	0.366
4×10^{-3}	0.430	0.427	0.417	0.422	0.422	0.423

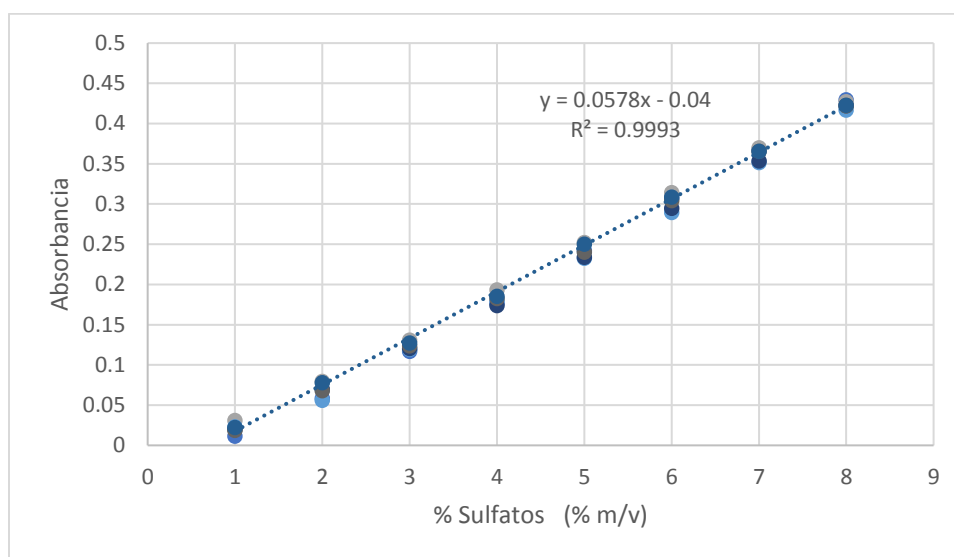


Ilustración 5 Curva de Calibración para sulfatos

También se realizaron análisis de diez blancos de estándar independientes entre sí, para buscar el límite de cuantificación (LOQ) y el límite de detección del método (LOD). Los resultados del análisis, y los cálculos de LOD y LOQ se observan en la **Tabla 14**.

Como se planteó en el plan de validación de la **Tabla 8**, para la determinación de la precisión como repetibilidad y repetibilidad intermedia se realizaron seis replicas independientes de mediciones en condiciones similares en un mismo día (repetibilidad), esto se llevó a cabo por tres días (repetibilidad intermedia).

Tabla 14 Resultados de los diez blancos de estándar independientes y la obtención del LOD y el LOQ

Mediciones independientes de blanco de estándar		
Medición	Abs <420nm>	% m/v
1	9.93E-04	4.06x10 ⁻⁴
2	6.13E-04	4.03x10 ⁻⁴
3	5.35E-04	4.02x10 ⁻⁴
4	3.82E-04	4.01x10 ⁻⁴
5	3.71E-04	4.01x10 ⁻⁴
6	3.63E-04	4.01x10 ⁻⁴
7	3.40E-04	4.01x10 ⁻⁴
8	2.44E-04	4.0x10 ⁻⁴
9	2.09E-04	3.99x10 ⁻⁴
10	2.02E-04	3.99x10 ⁻⁴
LOD	7.17E-04	4.04x10 ⁻⁴
LOQ	2.39E-03	4.18x10 ⁻⁴

Las seis repeticiones en un mismo día se presentan por columnas y de las reproducciones que se hicieron en tres diferentes días. En la **Tabla 15** se presentan en las tres columnas, los resultados se muestran en unidades de %SO₄²⁻. Se muestran también los resultados de los cálculos necesarios para obtener los parámetros de recobro, el sesgo, la repetibilidad como desviación estándar relativa (DER) y la repetibilidad intermedia como desviación estándar intermedia.

Tabla 15 Resultados de la validación para sulfatos

Medición	SO ₄ ²⁻ (%m/m)		
	Día 1	Día 2	Día 3
1	1.074	1.120	1.100
2	1.106	1.082	1.080
3	1.067	1.083	1.030
4	1.117	1.031	1.098
5	1.106	1.094	1.054
6	1.109	1.073	1.087
Promedio	1.10	1.08	1.07
Desviación Estándar	0.02	0.03	0.03
Sesgo (%)	1.14	-0.35	-0.87
Recobro (%)	101.14	99.65	99.13
Repetibilidad DER (%)	1.88	2.70	2.56
Desviación Estándar Total	0.03		
Promedio Total	1.08		
Repetibilidad intermedia (%)	2.42		

En la **Tabla 16**, se presenta el informe de validación, y se demuestra que los parámetros obtenidos cumplen con las especificaciones establecidas.

Tabla 16 Informe de Validación para Sulfatos Metálicos

Clave y nombre del procedimiento Validado	Determinación de Sulfatos Metálicos en Jales Mineros			
Referencias Normativas	NOM-141-SEMARNAT-2003			
Período de Realización	Agosto 2018 – Marzo 2019			
Especificación de requisitos	Obtener los parámetros de desempeño de precisión y exactitud de la determinación del potencial de neutralización de un jal. El procedimiento aplica para jales mineros			
Parámetros de desempeño	Parámetro	Valor Obtenido (%)	Criterio de aceptación	Veredicto
	Intervalo de concentraciones sulfato [%m/v]	5x10 ⁻⁴ - 4x10 ⁻³	-----	Cumple
	Intervalo lineal	0.9993	r ² ≥ 0.995	Cumple
	Sensibilidad analítica	0.012	m > 0	Cumple
	LOD (%m/v)	4.04x10 ⁻⁴	LOQ menor al primer valor de la curva de calibración.	Cumple
	LOQ (%m/v)	4.18x10 ⁻⁴	LOD < LOQ	Cumple
	Recobro (concentración de 1.08 %m/v)	101.14	100% - 103%	Cumple
	Sesgo (concentración de 1.08 %m/v)	1.14	≤3%	Cumple
	Precisión (concentración de 1.08 %m/v)	Repetibilidad (%)	2.7	≤3%
Repetibilidad intermedia (%)		2.42	≤3%	Cumple
Declaración de Validación	Los resultados de validación efectuada muestran que el método es adecuado para la determinación del potencial de neutralización en muestras de jales con una precisión (2.7% para repetibilidad y 2.42% para repetibilidad intermedia) y sesgo (1.14%) adecuados			

Los resultados de recobro, sesgo y repetibilidad que se presentan en la **Tabla 16** se refieren al resultado que mejor se ajusta al criterio de aceptación.

Los resultados de validación efectuada muestran que el método es adecuado para la determinación de sulfatos metálicos en muestras de jales con una precisión y sesgo menores al tres por ciento (<3%).

8.2.2 Pruebas de Competencia Técnica

Los resultados de los análisis se presentan en la **Tabla 17**; los resultados de las seis repeticiones en un mismo día se presentan por columnas y de las reproducciones que se hicieron en tres diferentes días se presentan en las tres columnas, los resultados se muestran en unidades de %Azufre Total. Se muestran también los resultados de los cálculos necesarios para obtener los parámetros requeridos para la validación, el recobro, el sesgo, la repetibilidad como desviación estándar relativa (DER) y la repetibilidad intermedia como desviación estándar intermedia. Se comparan los resultados obtenidos de los experimentos con los parámetros de las PDT y sus criterios de aceptación en la **Tabla 18**, se observa que los resultados cumplen con las especificaciones establecidas.

Tabla 17 Resultados de las PDT

Medición	% Azufre Total		
	Día 1	Día 2	Día 3
1	4.22	4.33	4.22
2	4.26	4.14	4.25
3	4.33	4.20	4.31
4	4.27	4.20	4.30
5	4.34	4.14	4.22
6	4.29	4.28	4.34
Media	4.29	4.21	4.27
Desviación Estándar	0.04	0.08	0.05
Sesgo	0.69	-0.96	0.43
Recobro	100.69	99.04	100.43
Repetibilidad DER (%)	1.04	1.84	1.18
Desviación Estándar Total	0.06		
Media Total	4.26		
Repetibilidad intermedia (DER intermedia)	1.51		

Los resultados de las pruebas de competencia técnica efectuadas muestran que se cuenta con la habilidad técnica para realizar la determinación del porcentaje de azufre total en muestras de jales presenta una precisión y sesgo menores al tres por ciento (<3%), recobro de 100.69%.

Parámetro	Valor Obtenido (%)	Criterio de aceptación	Veredicto	
Recobro (%)	100.69	90% - 110%	Aceptado	
Sesgo (%)	0.69	≤10%	Aceptado	
Precisión	Repetibilidad (%)	1.84	≤5%	Aceptado
	Repetibilidad intermedia (%)	1.51	≤5%	Aceptado

Tabla 18 Cuadro de PDT

Los resultados de recobro, sesgo y repetibilidad que se presentan en la **Tabla 18** se refieren al resultado que mejor se ajusta al criterio de aceptación.

En la **Tabla 19** se presenta como referencia los resultados de la validación del método, previamente obtenidos en el laboratorio.

Tabla 19 Cuadro de Validación de Azufre Total, tomado de Piña, 2016

Parámetro	Valor obtenido	Criterio de aceptación	Veredicto	
Intervalo de concentraciones sulfato	0.0013 – 0.0104 g de azufre	-----	Aceptado	
Intervalo lineal	0.9988	$r^2 \geq 0.995$	Aceptado	
Sensibilidad analítica	0.6991	$m \neq 0$	Aceptado	
LOD (% azufre)	0.03 %	LOQ menor al primer valor de la curva de calibración.	Aceptado	
LOQ (% azufre)	0.11 %	$LOD < LOQ$	Aceptado	
Recobro	103.78	100% - 103%	Aceptado	
Confirmación en matriz	Pendiente = 1.00	El intervalo de confianza de la pendiente deberá contener al valor 1	Aceptado	
Precisión	Repetibilidad (%)	1.02	≤5%	Aceptado
	Repetibilidad intermedia (%)	1.16	≤3%	Aceptado
Declaración de Validación	Los resultados de validación efectuada muestran que el método es adecuado para la determinación del porcentaje de azufre total en muestras de jales con una precisión y sesgo adecuados, recobro y correlación lineal adecuada			

8.3 Incertidumbre

En el **Anexo A** se presentan los modelos matemáticos para la estimación de la incertidumbre de cada una de las metodologías.

9 Caracterización del Material de Referencia Interno (MRI)

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó una muestra de jal proveniente de la mina La Caridad ubicada en la región de Nacozari, Sonora, se recibieron aproximadamente 20 kg del jal, el cual fue homogenizado dentro de un contenedor y se tamizó a malla 200.

9.1 Descripción física

Los jales no oxidados presentan una coloración grisácea, por otro lado, los jales oxidados presentan tonalidades que van desde el café, amarillo y rojo, dependiendo del grado de oxidación de los sulfuros metálicos, sulfuros como la pirita, la calcopirita y arsenopirita. El jal de clave LABQA 270-18 proviene de la mina *La Caridad* y presenta un tono café amarillento, lo cual manifiesta la presencia de óxidos, oxihidróxidos y sulfuros de hierro.

9.2 Análisis mineralógico

Para el análisis mineralógico se tomaron 6 muestras independientes y se prepararon a molino fino, cada una de las muestras fue analizada por difracción de Rayos X. Se realizó este análisis para identificar las principales fases mineralógicas que componen al material, no se debe perder de vista que esta técnica sólo permite identificar compuestos en fases cristalinas. En la **Tabla 20** se muestran los resultados obtenidos para cada muestra independiente. En todas las réplicas se identifica pirita, calcita, magnesita, calcita, magnetita, cuarzo y sorosilicatos tipo ilvaíta. En el difractograma mostrado en la **Ilustración 6** se observan los principales minerales encontrados, resalta la pirita como principal fuente de azufre, y existe evidencia de la presencia de carbonatos en forma de calcita y magnesita.

Tabla 20 Caracterización mineralógica del MRI de jal 270-18

Clave de muestra	Fases minerales identificadas	Fórmula química
270-18, análisis 1	Pirita	FeS ₂
	Calcita magnesiana	(Mg,Ca)CO ₃
	Calcita	CaCO ₃
	Magnetita	Fe ₃ O ₄
	Cuarzo	SiO ₂
	Sorosilicatos tipo Ilvaíta	CaFe ³⁺ Fe ²⁺ ₂ (Si ₂ O ₇)O(OH)
270-18, análisis 2	Pirita	FeS ₂
	Calcita magnesiana	(Mg,Ca)CO ₃
	Calcita	CaCO ₃
	Magnetita	Fe ₃ O ₄
	Cuarzo	SiO ₂
	Sorosilicatos tipo Ilvaíta	CaFe ³⁺ Fe ²⁺ ₂ (Si ₂ O ₇)O(OH)
270-18, análisis 3	Pirita	FeS ₂
	Calcita magnesiana	(Mg,Ca)CO ₃
	Calcita	CaCO ₃
	Magnetita	Fe ₃ O ₄
	Cuarzo	SiO ₂
	Sorosilicatos tipo Ilvaíta	CaFe ³⁺ Fe ²⁺ ₂ (Si ₂ O ₇)O(OH)
270-18, análisis 4	Pirita	FeS ₂
	Calcita magnesiana	(Mg,Ca)CO ₃
	Calcita	CaCO ₃
	Magnetita	Fe ₃ O ₄
	Cuarzo	SiO ₂
	Sorosilicatos tipo Ilvaíta	CaFe ³⁺ Fe ²⁺ ₂ (Si ₂ O ₇)O(OH)
270-18, análisis 5	Pirita	FeS ₂
	Calcita magnesiana	(Mg,Ca)CO ₃
	Calcita	CaCO ₃
	Magnetita	Fe ₃ O ₄
	Cuarzo	SiO ₂
	Sorosilicatos tipo Ilvaíta	CaFe ³⁺ Fe ²⁺ ₂ (Si ₂ O ₇)O(OH)
270-18, análisis 1	Pirita	FeS ₂
	Calcita magnesiana	(Mg,Ca)CO ₃
	Calcita	CaCO ₃
	Magnetita	Fe ₃ O ₄
	Cuarzo	SiO ₂
	Sorosilicatos tipo Ilvaíta	CaFe ³⁺ Fe ²⁺ ₂ (Si ₂ O ₇)O(OH)

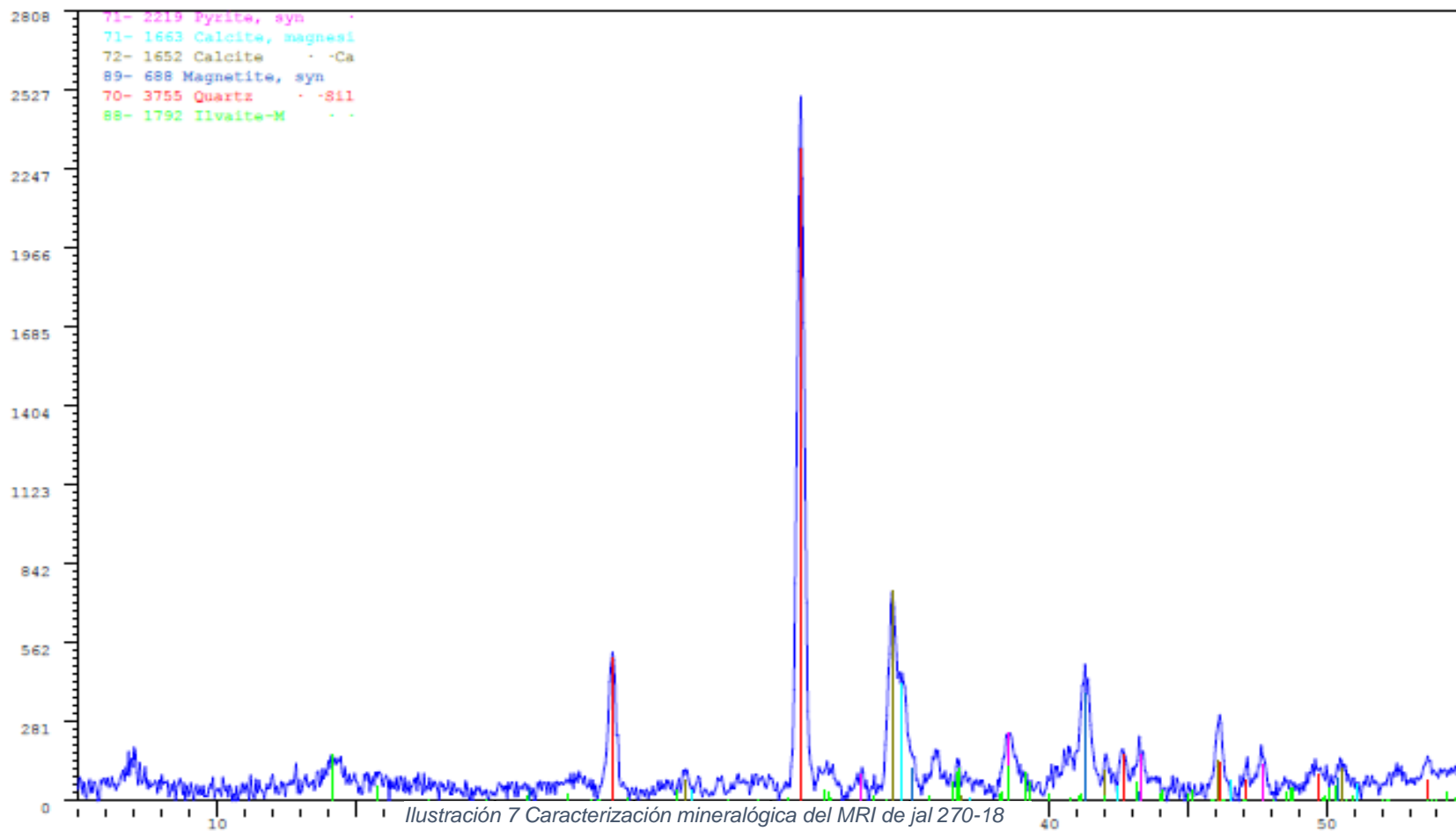


Ilustración 7 Caracterización mineralógica del MRI de jal 270-18

Ilustración 6 Difractograma del jal MRI

9.3 Balance Ácido Base del MRI

Los análisis para poder obtener el balance ácido base del jal de referencia interno se realizaron un total de 20 repeticiones durante un periodo ~de 6 meses. En la **Tabla 21** se presentan los resultados obtenidos de dichos análisis.

Tabla 21 Balance Ácido Base del MRI

N.	Azufre total (% m/m)	Sulfatos (% m/m)	Sulfuros (% m/m)	Potencial de Acidez	Potencial de Neutralización	Balance Ácido Base (PN/PA)
1	4.22	1.07	3.15	98.44	329.95	3.35
2	4.26	1.11	3.16	98.75	329.30	3.33
3	4.33	1.07	3.26	101.88	329.87	3.24
4	4.27	1.12	3.15	98.44	329.98	3.35
5	4.34	1.11	3.23	100.94	332.62	3.30
6	4.29	1.11	3.18	99.38	332.62	3.35
7	4.33	1.12	3.21	100.31	330.63	3.30
8	4.14	1.08	3.06	95.63	329.90	3.45
9	4.20	1.08	3.12	97.50	331.23	3.40
10	4.20	1.03	3.17	99.06	328.00	3.31
11	4.14	1.09	3.04	95.00	329.93	3.47
12	4.28	1.07	3.21	100.31	331.85	3.31
13	4.22	1.10	3.12	97.50	329.87	3.38
14	4.25	1.08	3.17	99.06	331.27	3.34
15	4.31	1.03	3.28	102.50	328.65	3.21
16	4.30	1.10	3.21	100.31	330.63	3.30
17	4.22	1.05	3.17	99.06	329.32	3.32
18	4.34	1.09	3.25	101.56	328.00	3.23
19	4.32	1.10	3.22	100.63	329.27	3.27
20	4.15	1.08	3.08	96.25	329.30	3.42
Media	4.26	1.08	3.17	99.13	330.11	3.33
Valor máximo	4.34	1.12	3.28	102.50	332.62	3.47
Valor mínimo	4.14	1.03	3.04	95.00	328.00	3.21
DER	1.57	2.42	2.05	2.05	0.40	2.11

Con los datos de la **Tabla 21** se elaboran las cartas control del MRI para cada una de las pruebas realizadas. Estas cartas de control se presentan en la **Ilustración 7 a 11**.

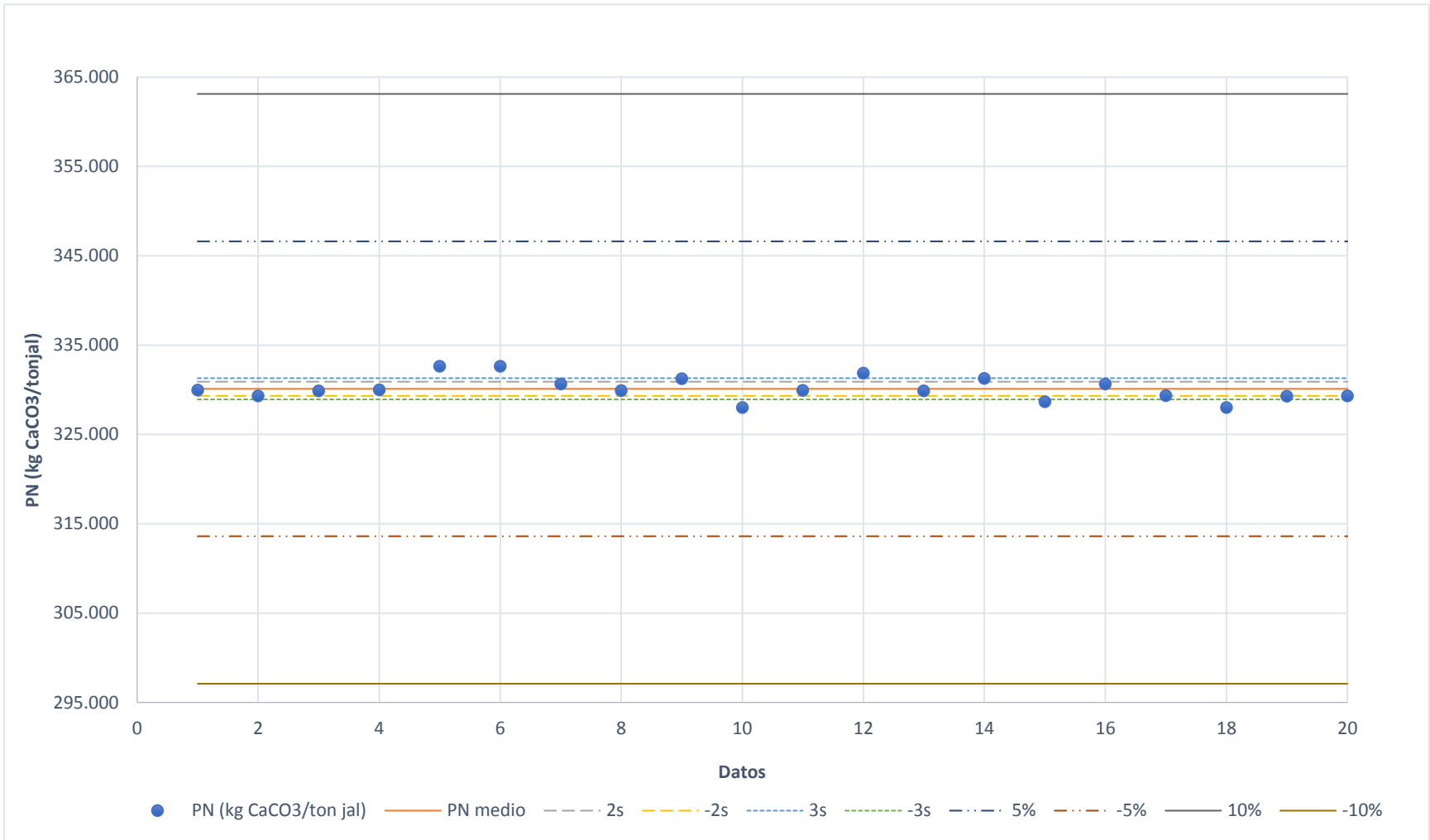


Ilustración 8 Carta Control para la prueba de Potencial de Neutralización del MRI

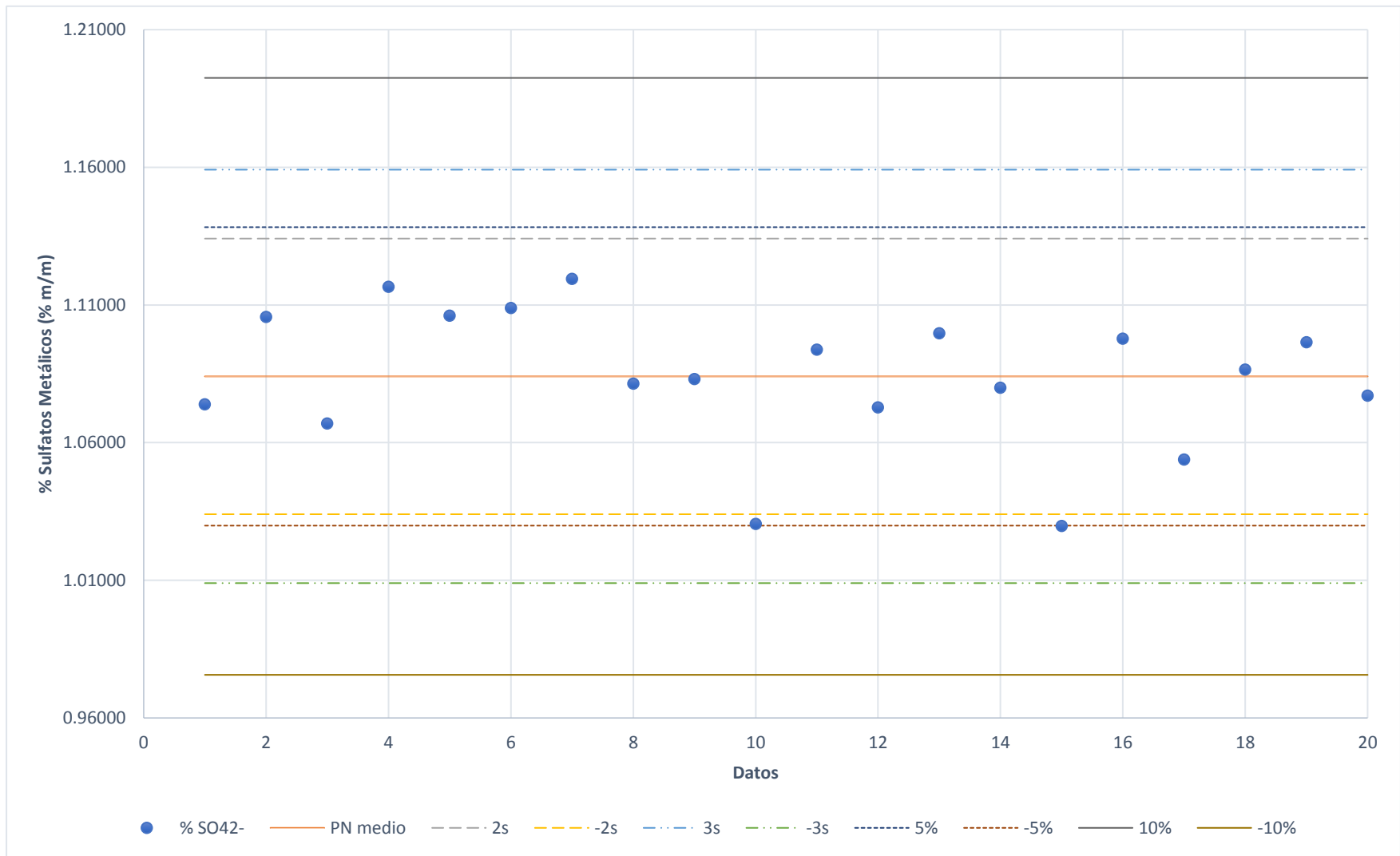


Ilustración 9 Carta Control para la prueba de porcentaje de sulfatos metálicos por turbidimetría del MRI

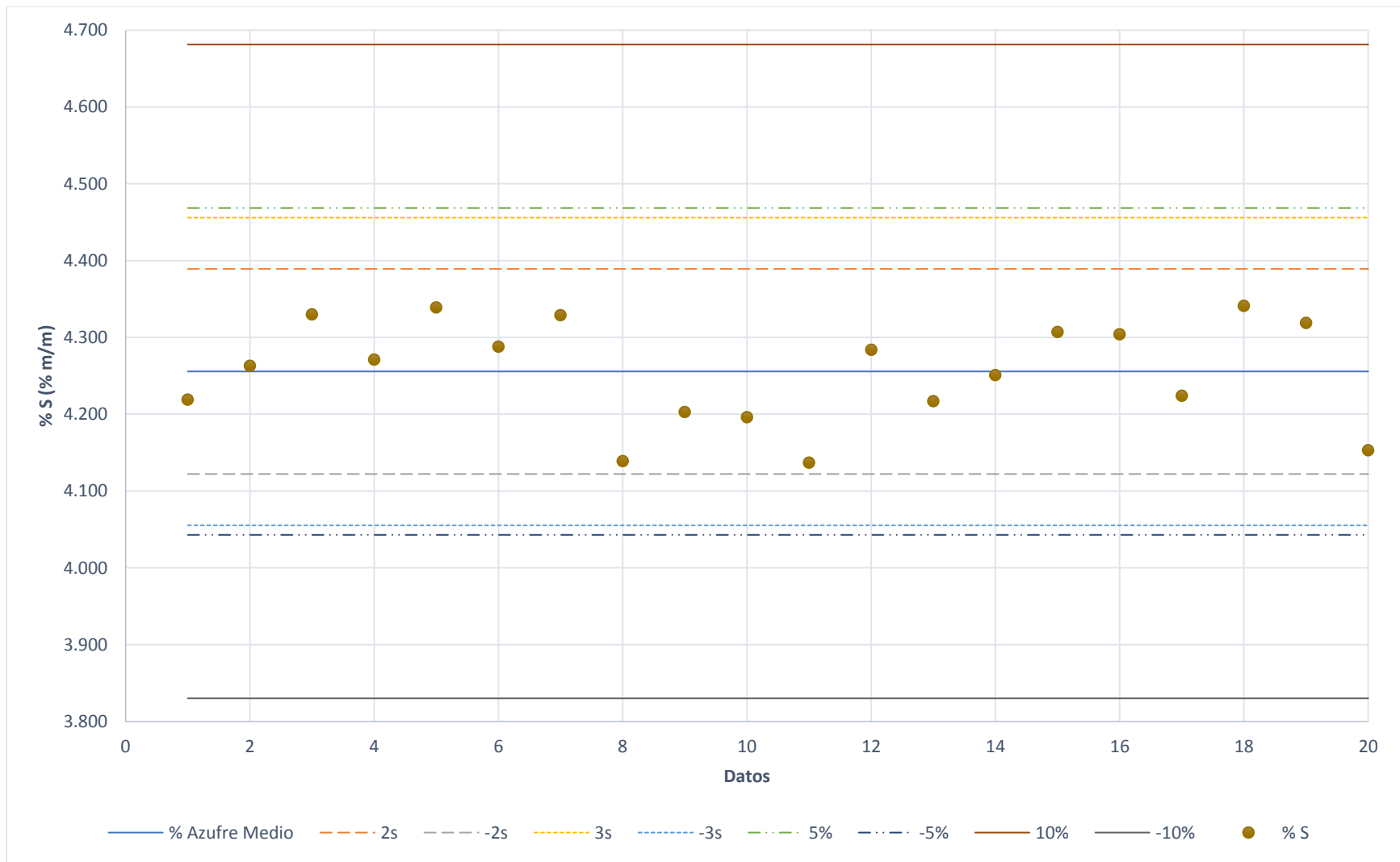


Ilustración 10 Carta Control para la prueba de azufre total en horno de inducción del MRI

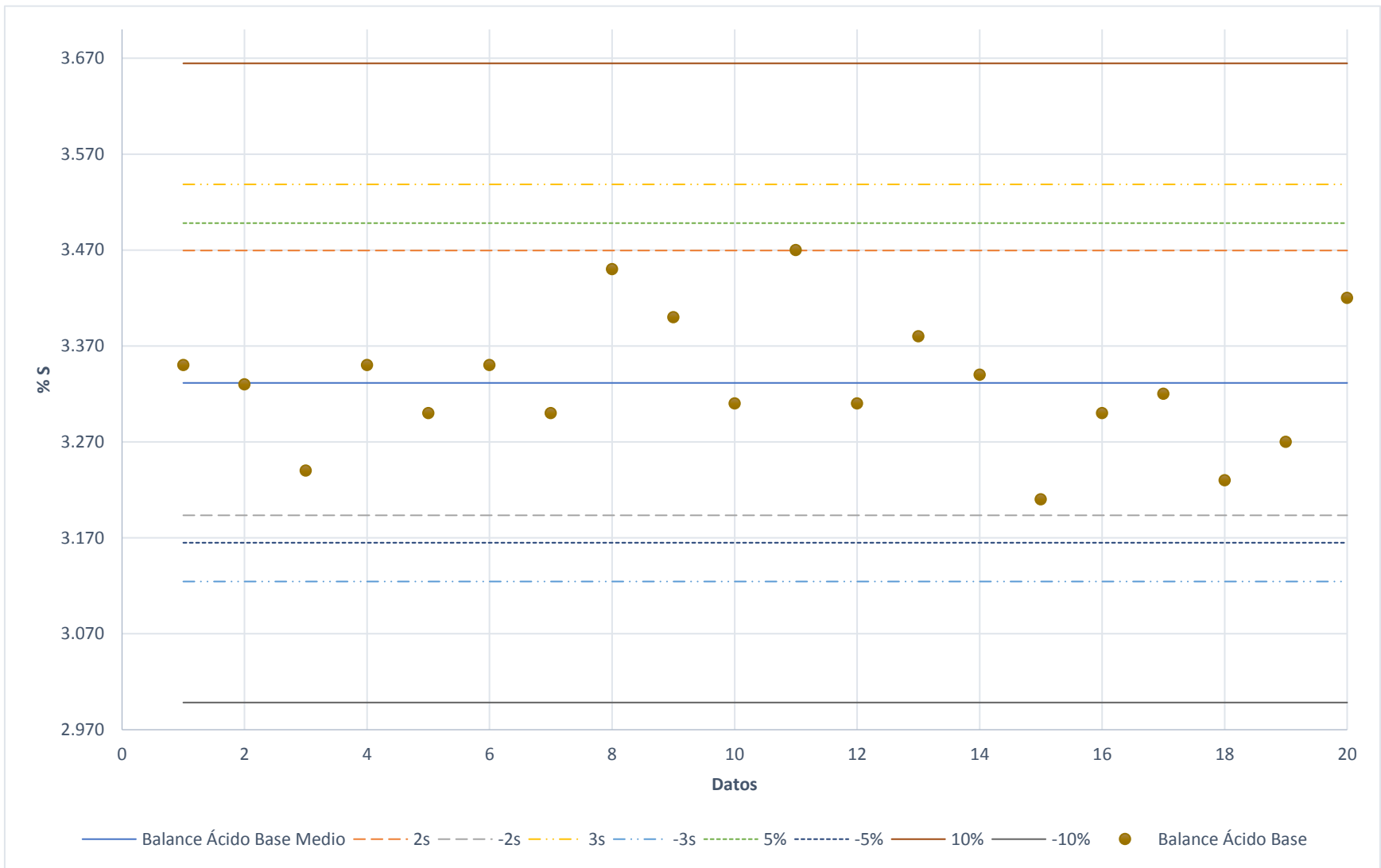


Ilustración 11 Carta Control para el Balance Ácido Base del MRI

En la **Tabla 22** se presentan el resumen de la caracterización del MRI de jal. Los resultados obtenidos muestran que el jal 270-18 es posible usarlo como material de referencia interno.

Tabla 22 Resumen Caracterización Balance Ácido Base del MRI

Parámetro	Potencial de Acidez	Potencial de Neutralización	Balance Ácido Base
Media	99.13 ± 0.891 (al 95%)	330.11 ± 0.575 (al 95%)	3.33 ± 0.030 (al 95%)
DER (%)	2.05	0.40	2.11
Conclusión	Se obtienen los resultados de veinte repeticiones del análisis, con una desviación estándar relativa <5% e intervalo de confianza de 95%	Se obtienen los resultados de veinte repeticiones del análisis, con una desviación estándar relativa <5% e intervalo de confianza de 95%	Se obtienen los resultados de veinte repeticiones del análisis, con una desviación estándar relativa <5% e intervalo de confianza de 95%.

10 Validación de la determinación del Balance Ácido Base

La metodología de la determinación del Balance Ácido Base en muestras de jales se compone de tres determinaciones independientes:

- a. Determinación del potencial de neutralización (un método)
- b. Determinación del potencial de acidez (2 métodos analíticos)
 - Determinación de azufre total
 - Determinación de sulfatos

Una vez validas de forma independiente cada una de ellas y caracterizado el MRI, se obtuvieron los parámetros de desempeño de toda la metodología: precisión (repetibilidad, repetibilidad intermedia) y la veracidad como recobro y sesgo, los resultados se muestran en la **Tabla 23**. De acuerdo con los resultados obtenidos en cada una de las metodologías analíticas propuestas es posible aplicar la validación analítica conforme a los solicitados por la norma **NOM-141-SEMARNAT-2003**.

Tabla 23 Informe de validación para la determinación del balance ácido-base de jales metálicos

Nombre del procedimiento Validado	Determinación del balance ácido-base de jales metálicos				
Normatividad/ Referencia	NOM-141-SEMARNAT-2003				
Especificación de requisitos	Obtener los parámetros de desempeño de precisión y veracidad de la determinación del balance ácido base de un jal.				
Parámetros de desempeño (Obtenidos a un valor de Balance Ácido-Base de 3.3)	Parámetro	Valor Obtenido (%)	Criterio de aceptación	Veredicto	
	Recobro (%)	101.1	90% - 110%	Cumple	
	Sesgo (%)	1.2	≤10%	Cumple	
	Precisión	Repetibilidad (%)	1.8	≤5%	Cumple
		Repetibilidad intermedia (%)	2.3	≤5%	Cumple
Declaración de Validación	Los resultados de validación efectuada muestran que el método es adecuado para la determinación del Balance Ácido Base de un jal con una precisión menor al 5% y recobro entre el 90-110%.				

11 Establecimiento del programa de control de calidad

Se plantea un programa de control de calidad para llevar un seguimiento de la metodología validada con el fin de observar su comportamiento y cuidar la confiabilidad de los resultados que se obtienen a través de dicha metodología. El programa de control de calidad se compone de análisis de blanco, MRI, MRC, y muestras de jales. A medida que se realizan estos análisis se verifican los resultados con los parámetros de desempeño obtenidos de la validación.

Se validaron dos pruebas para análisis de jales, el potencial de neutralización y el análisis de sulfatos metálicos por turbidimetría. La prueba de azufre total se validó (Piña, 2016), de igual manera, en dicho trabajo se planteó el programa de control de calidad, para este trabajo se tomó como base y se modificó añadiendo el análisis del MRI.

La propuesta de programa de Control de Calidad para cada prueba la prueba de Potencial de Neutralización, Sulfatos Metálicos y Azufre Total se presenta en la **Tabla 24**, **Tabla 25** y **Tabla 26** respectivamente.

Tabla 24 Programa de Control de Calidad para PN

N.	Nombre	Objetivo	Periodicidad	Analizar	Criterio de aceptación
1	MRI	Verificar la veracidad	Por cada lote de muestras*	~2.00 g del MRI	Recobro entre 90 – 110 % DER < 5%
2	Muestra duplicada	Verificar la repetibilidad	Por cada lote de muestras*	Una muestra duplicada (preparada de manera independiente) al azar de las analizadas en el lote	DER ≤ 5 %

Lote conformado por 4 muestras de jales*

Tabla 25 Programa de Control de Calidad para Sulfatos Metálicos

N.	Nombre	Objetivo	Periodicidad	Analizar	Criterio de aceptación
1	Linealidad	Verificar la linealidad de la curva	Al crear una nueva curva de calibración	NA	$r^2 \geq 0.995$
2	Blanco de estándar	Verificar la respuesta del equipo	Por cada lote de muestras*	~2.00 g de MRI sin añadir BaCl	Concentración obtenida ≤ 0.03 %
3	MRI	Verificar la veracidad	Por cada lote de muestras*	~2.00 g de MRI	Recobro entre 90 – 110 %
4	Muestra duplicada	Verificar la repetibilidad	Por cada lote de muestras*	Una muestra duplicada (preparada de manera independiente) al azar de las analizadas en el lote	DER ≤ 5 %

Lote conformado por 15 muestras de jales*

Tabla 26 Programa de Control de Calidad para Azufre Total, basado en el control de calidad de Piña, 2016

Nombre	Objetivo	Periodicidad	Analizar	Criterio de aceptación
1 Linealidad	Verificar la linealidad de la curva	Al crear una nueva curva de calibración	NA	$r^2 \geq 0.995$
2 MRC de curva	Verificar la respuesta del equipo	Por cada lote de muestras*	~0.25 g de un MRC empleado para crear la curva de calibración (mismo lote).	Recobro entre 90 – 110 %
3 Blanco de estándar	Verificar la respuesta del equipo	Por cada lote de muestras*	~0.30 g de catalizador de combustión (Blanco)	Concentración obtenida ≤ 0.03 %
4 MRC	Verificar la veracidad	Por cada lote de muestras*	~0.25 g de un MRC de distinto lote a los empleados para crear la curva de calibración con contenido de azufre (% p/p) ~2.00	Recobro entre 90 – 110 %
5 MRI	Verificar la veracidad	Por cada lote de muestras*	~2.00 g de MRI	Recobro entre 90 – 110 %
6 Muestra duplicada	Verificar la repetibilidad	Por cada lote de muestras*	Una muestra duplicada (preparada de manera independiente) al azar de las analizadas en el lote	DER ≤ 5 %

Lote conformado por 15 muestras de jales*

12 Aplicación a muestras ambientales

Se aplicó la metodología validada a 4 muestras de jales, el número de muestras por lote para la determinación del PN es de 4 muestras ya que la preparación de la muestra para el análisis requiere de al menos 24 horas, y el número de muestras que pueden analizarse en un día es más limitado en comparación con el número de muestras que pueden analizarse en el mismo periodo de tiempo para la determinación de sulfatos metálicos y azufre total.

El procedimiento fue el mismo para las tres pruebas realizadas, se analizaron muestras ambientales de jales y se llevaron a cabo los respectivos controles de calidad, de esta forma monitorear el comportamiento de las metodologías validadas, y dar sustento objetivo de la confiabilidad de los resultados.

En las **Tablas 27, 28 y 29** se presentan los resultados del análisis de las determinaciones de potencial de neutralización, sulfato y azufre tota, respectivamente.

Tabla 27 Resultados de análisis de muestras ambientales de jales y los controles de calidad para PN

No	Identificación	PN (kg CaCO ₃ /tonjal)
1	Muestra 1	125.81
2	Muestra 2	101.95
3	Muestra 3	123.65
4	Muestra 4	130.80
5	MRI	359.50 (Recobro 107.56 %, cumple criterio)
6	Muestra Duplicada (3)	123.81 (DER 0.08 %, cumple criterio)

Los controles de calidad arrojan resultados que cumplen con los criterios, el análisis de muestras es confiable y los resultados pueden ser liberados.

Tabla 28 Resultados de análisis de muestras ambientales de jales y los controles de calidad para Sulfatos Metálicos

No	Identificación	% Sulfatos (%m/m)
1	Muestra 1	0.19
2	Muestra 2	0.17
3	Muestra 3	0.20
4	Muestra 4	0.17
5	Blanco de estándar	ND (cumple criterio)
6	MRI	1.08 (Recobro 99.35 %, cumple criterio)
7	Muestra Duplicada (1)	0.21 (DER 4.15 %, cumple criterio)

Los controles de calidad arrojan resultados que cumplen con los criterios, el análisis de muestras es confiable y los resultados pueden ser liberados. La curva de calibración presenta un $r^2 \geq 0.995$, cumple con el requisito, **Ilustración 12**.

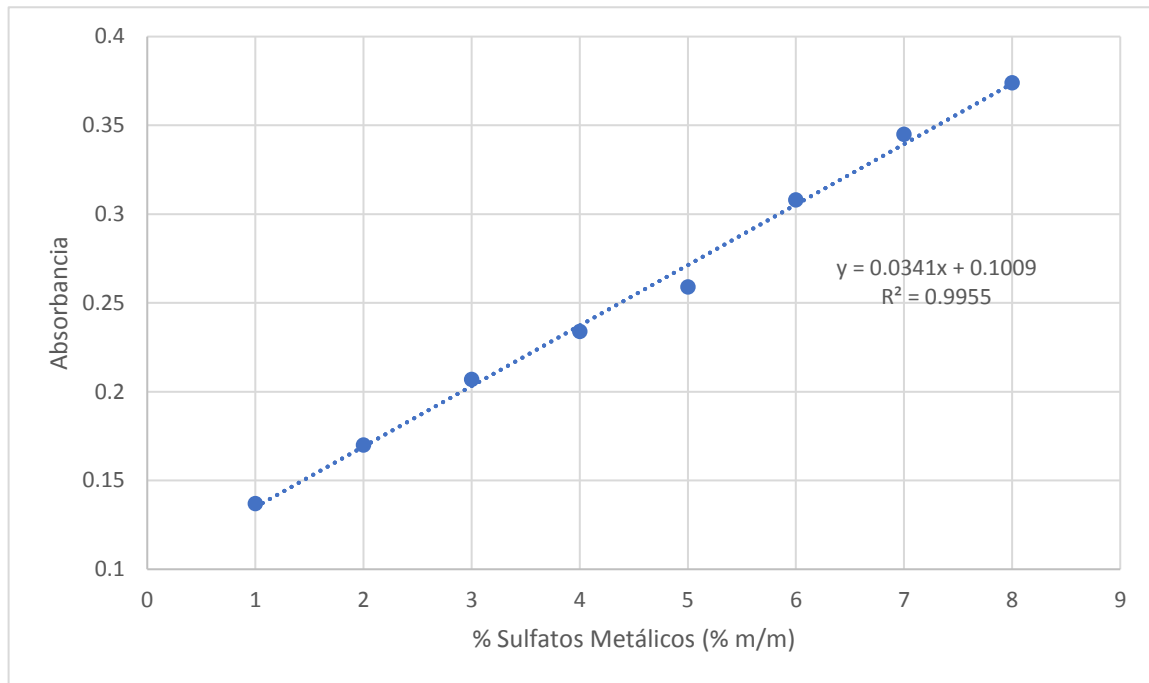


Ilustración 12 Curva de Calibración de la aplicación del método de sulfatos

Tabla 29 Resultados de análisis de muestras ambientales de jales y los controles de calidad para Azufre Total

No	Identificación	% Azufre
1	Muestra	2.32
2	Muestra	2.80
3	Muestra	1.91
4	Muestra	2.42
5	Blanco de estándar	0.00 (cumple criterio)
6	MRI	4.28 (Recobro 100.57 %, cumple criterio)
7	MRC de curva	3.26 (Recobro 100.61 %, cumple criterio)
8	MRC	2.21 (Recobro 107.28 %, cumple criterio)
9	Muestra Duplicada (4)	2.45 (DER 0.87 %, cumple criterio)

Los controles de calidad arrojan resultados que cumplen con los criterios, el análisis de muestras es confiable y los resultados pueden ser liberados. La curva de calibración presenta un $r^2 \geq 0.995$, cumple con el requisito, **Ilustración 13**.

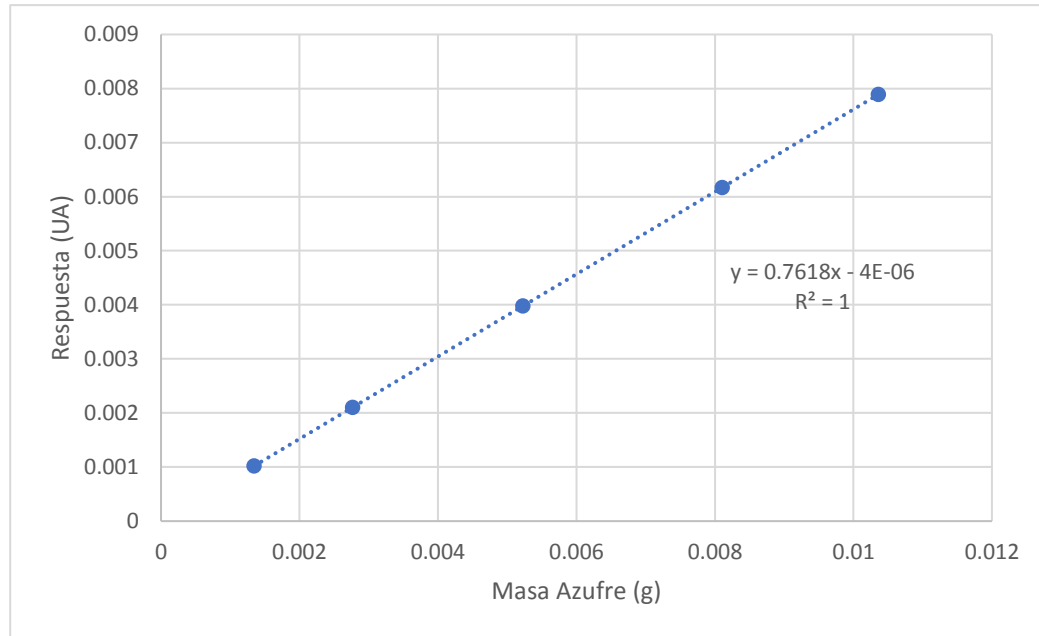


Ilustración 13 Curva de Calibración de la aplicación del método de Azufre Total

IV. Conclusiones

Se planteó una metodología analítica para efectuar el balance Ácido Base, basada en la NOM-141-SEMARNAT-2003, adecuada para el análisis en muestras de jales.

Tanto para la metodología de Potencial de Neutralización como para la metodología de Sulfatos Metálicos se obtuvieron parámetros de desempeño adecuados que cumplen con los criterios de aceptación que se plantearon en el plan de validación, con esto se demuestra con la suficiente objetividad que ambos métodos son apropiados para determinar potencial de neutralización y determinar concentración de sulfatos metálicos en jales de minas, respectivamente. Los resultados de las pruebas de desempeño técnico para la prueba de azufre total cumplen con los criterios establecidos previamente.

La caracterización del jal que se planteó como material de referencia interno se llevó a cabo, obteniendo resultados que cumplen con los criterios de aceptación establecidos, de esta manera el jal analizado puede ser utilizado como MRI.

Con el método general validado y con la obtención del MRI se planteó un programa de control de calidad que satisficiera la necesidad de verificar que el método se comporte de acuerdo con la validación realizada, y de esta forma garantizar la veracidad y confiabilidad de los resultados generados en el Balance Ácido Base. El plan de control de calidad se propuso para la prueba de potencial de neutralización y determinación de sulfatos metálicos, para la prueba de azufre total se hace uso del programa de control de calidad establecido anteriormente en el laboratorio por Piña, 2016, se modificó para agregar el control de MRI.

El método validado fue empleado en la determinación del Balance Ácido Base de muestras ambientales de jales mineros y fue aplicado el programa de control de calidad haciendo uso del material de referencia interno.

Referencias

- Jacobs, J., & B. Vance, D. (2014). Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils: Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation. In (pp. 15-51). <https://doi.org/10.1002/9781118749197.ch3>
- Akcil, A., & Koldas, K. S. (2006). *Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies* (Vol. 14). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Blowes, D. W., Ptacek, C., Jambor, J. L., Weisener, C., Paktunc, D., Gould, W. D., & Johnson, D. (2014). The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In (Vol. 11, pp. 131-190). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0>
- C. Singer, P., & Ww, S. (1970). *Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step* (Vol. 167). <https://doi.org/10.1126/science.167.3921.1121>
- E. Bretnall, A., & S. Clarke, G. (2010). Validation of Analytical Test Methods. *Separation Science and Technology*, 10.
- EPA-9038 SW-846 Test Method 9038: Sulfate (Turbidimetric)
- Eurochem España. P.P. Morillas y colaboradores. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed. 2016). Disponible en www.eurachem.org
- Georgopoulou, Z. J., Fytas, K., Soto, H., & Evangelou, B. (1996). Feasibility and cost of creating an iron-phosphate coating on pyrrhotite to prevent oxidation. *Environmental Geology*, 28(2), 61-69. <https://doi.org/10.1007/s002540050078>
- Goldich, S. S. (1938). A Study in Rock-Weathering. *The Journal of Geology*, 46(1), 17-58. <https://doi.org/10.1086/624619>
- ISO 17025. (2017). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. Geneva: ISO.
- ISO 9000. (2015). *Quality management systems – Fundamentals and vocabulary*. GENEVA: ISO.
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of The Total Environment*, 338(1), 3-14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- Kolmert, Å., Wikström, P., & Hallberg, K. B. (2000). A fast and simple turbidimetric method for the determination of sulfate in sulfate-reducing bacterial cultures. *Journal of Microbiological Methods*, 41(3), 179-184. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-7012\(00\)00154-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-7012(00)00154-8)
- Kossoff, D., Dubbin, W. E., Alfredsson, M., Edwards, S., Macklin, M., & Hudson-Edwards, K. (2014). *Mine Tailings Dams: Characteristics, Failure, Environmental Impacts, and Remediation* (Vol. 51). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010>
- LABQA-PIII-DS-01 *Determinación de Azufre Total en Matrices Ambientales Sólidas*
- Lapakko, K. (1994). Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative. *Proc. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference, 1994*, 129-137. <https://doi.org/10.21000/JASMR94010129>
- Lawler, D. M. (2016). Turbidity, Turbidimetry, and Nephelometry ☆. In P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, & M. Miró (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)* (pp. 152-163). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11006-6>
- Lawrence, R. W., & Scheske, M. (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32(2), 100-106. <https://doi.org/10.1007/s002540050198>
- LECO. (2010). *Aplicación 203-821-496. Sulfur and Carbon Determination in Cement, Clay, Fly Ash, Limestone, Soil, and Ore* (2010).
- LECO. (2015). *SC832/S832/C832 Sulfur/Carbon Analyser Instruction Manual*.
- Lim, M., Han, G.-C., Ahn, J.-W., Yoo, K., & Kim, H.-S. (2009). *Leachability of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings of Abandoned Metal Mines* (Vol. 6). <https://doi.org/10.3390/ijerph6112865>
- Mohd. Azizli, K., Tan Chee, Y., & Birrel, J. (1995). Design of the Lohan Tailings Dam, Mamut Copper Mining Sdn. Bhd., Malaysia. *Minerals Engineering*, 8(6), 705-712. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00031-K](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00031-K)
- NMX-B-021-1982. Secretaria de Comercio y Fomento Industrial. Determinación de las formas de

azufre en el carbón.

- Piña Contreras, Carlos Isaí (2017). *Optimización y validación de la determinación de azufre total en jales mineros por combustión y detección infrarroja*
- Quatrini, R., & Johnson, D. (2018). *Acidithiobacillus ferrooxidans*.
<https://doi.org/10.1016/j.tim.2018.11.009>
- Ritcey, G. M. (2005). Tailings management in gold plants. *Hydrometallurgy*, 78(1), 3-20.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.01.001>
- Ronov, A. B., & Yaroshevsky, A. A. (2013). *Chemical Composition of the Earth's Crust* (Vol. 13).
<https://doi.org/10.1029/GM013p0037>
- Sayi, Y. S., Shankaran, P. S., Yadav, C., & Chhapru, G. C. (2003). *Determination of total sulphur in inorganic compounds - An overview* (Vol. 10).
- SEMARNAT. (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 y postoperación de presas de jales*. México.
- SEMARNAT. (2011). *NOM-157-SEMARNAT-2009 Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros*. México.
- SEMARNAT. (2011). *NOM-059-SEMARNAT-2010, Protección ambiental-Especies nativas de México de flora y fauna silvestres-Categorías de riesgo y especificaciones para su inclusión, exclusión o cambio-Lista de especies en riesgo*.
- Sheen, R. T., Kahler, H. L., Ross, E. M., Betz, W. H., & Betz, L. D. (1935). Turbidimetric Determination of Sulfate in Water. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 7(4), 262-265. <https://doi.org/10.1021/ac50096a022>
- Simate, G. S., & Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1785-1803.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.021>
- Singh, G. (1987). *Mine water quality deterioration due to acid mine drainage* (Vol. 6).
<https://doi.org/10.1007/BF02498139>
- Skousen, J., Simmons, J., McDonald, L. M., & Ziemkiewicz, P. (2002). Acid-Base Accounting to Predict Post-Mining Drainage Quality on Surface Mines Scientific contribution no. 2809 from the West Virginia Agricultural and Forestry Experiment Station, Morgantown. This research was supported by the U.S. Department of the Interior, Office of Surface Mining and with funds appropriated under the Hatch Act. *Journal of Environmental Quality*, 31, 2034-2044.
<https://doi.org/10.2134/jeq2002.2034>
- Sobek Andrew A. Sebek, William A. Schuller, John R. Freeman, and Richard M. Smith (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils
- VIM. (2012). *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms*. Geneva: ISO.
- Yilmaz, E., & Fall, M. (2017). *Paste tailings management*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39682-8>
- Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). Mine Water Chemistry. In P. L. Younger, S. A. Banwart, & R. S. Hedin (Eds.), *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation* (pp. 65-126). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0610-1_2

Anexo A. Estimación de incertidumbre

A.1 Estimación de la incertidumbre del Potencial de Neutralización

Modelo matemático para el cálculo del PN en el jal MRI

$$\frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}} = \frac{\left([HCl]_i * V_{HCl_i} \right) - \left([NaOH] * V_{NaOH} \right) * (MM_{CaCO_3})}{masa_{muestra}}$$

Donde:

$[HCl]_i$: Concentración normalizada de HCl

V_{HCl_i} : Volumen de HCl que se añadió a la disolución de extractos

$[NaOH]$: Concentración normalizada de NaOH

V_{NaOH} : Volumen de NaOH que se añadió durante la titulación

MM_{CaCO_3} : Masa molecular del $CaCO_3$

$masa_{muestra}$: Masa de la muestra que se utilizó para realizar el análisis

Donde:

$$[NaOH] = \left(\frac{m_{KHP}}{MM_{KHP}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol KHP}} \right) * \left(\frac{1}{V_{HCl_{Normalización}}} \right) * (P_{KHP})$$

$$[HCl]_i = \left(\frac{m_{Na_2CO_3}}{MM_{Na_2CO_3}} \right) * \left(\frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \right) * \left(\frac{1}{V_{HCl_{Normalización}}} \right) * (P_{Na_2CO_3})$$

Donde:

m_{KHP} : Masa de Biftalato de Potasio pesada para realizar la normalización de NaOH

MM_{KHP} : Masa molecular de Biftalato de Potasio

$m_{Na_2CO_3}$: Masa de Na_2CO_3 pesada para realizar la normalización de HCl

$MM_{Na_2CO_3}$: Masa molecular de Na_2CO_3

P_{KHP} : Pureza del reactivo KHP

$P_{Na_2CO_3}$: Pureza del reactivo Na_2CO_3

$$mol_{HCl_i} = [HCl]_i * V_{HCl_i}$$

$$mol_{NaOH} = [NaOH] * V_{NaOH}$$

$$mol_{CaCO_3} = mol_{HCl_i} - mol_{NaOH}$$

$$\frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}} = \frac{mol_{CaCO_3} * MM_{CaCO_3}}{masa_{muestra}}$$

Una vez revisado el modelo matemático para el cálculo de PN se observan las variables implicadas en la fórmula, y se determinan las fuentes de incertidumbre que se presentan en la determinación. **Ilustración 6.**

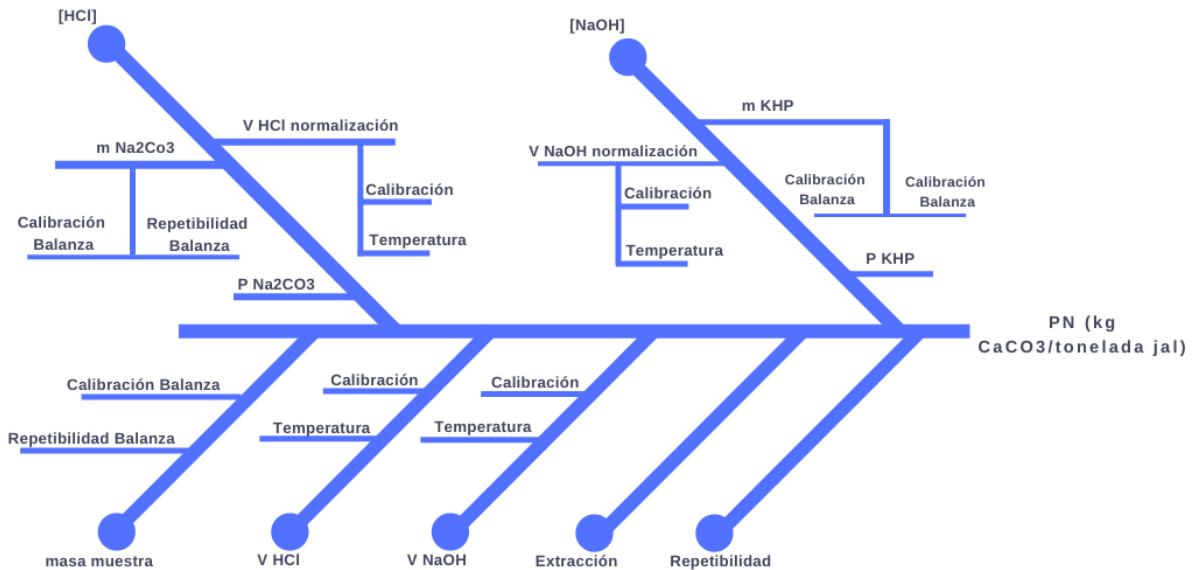


Ilustración A1. Diagrama Causa – Efecto para identificación de fuente de incertidumbre para PN

Modelo matemático para el cálculo de incertidumbre del MRI para la prueba de Sulfatos Metálicos

Disolución de $[HCl]_i$

Masa de Na_2CO_3

Variabilidad en la medición de masa.

$$U_R = \frac{S_{m_{Na_2CO_3}}}{\sqrt{n}}$$

Donde:

$m_{Na_2CO_3}$: desviación estándar de la masa medida

n : número de mediciones

Incertidumbre de la balanza

Se toma como incertidumbre el certificado de calibración

$$U_{TB} = \frac{U_{TB}}{k}$$

Incertidumbre de medida de $m_{Na_2CO_3}$

$$\frac{U_{m_{Na_2CO_3}}}{m_{Na_2CO_3}} = \sqrt{\left(\frac{U_R}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_{TB}}{m_{Na_2CO_3}}\right)^2}$$

Volumen $V_{HCl_{Normalización}}$

El volumen tiene tres principales influencias: calibración, repetibilidad y efectos de temperatura.

Calibración

El valor de incertidumbre de calibración U_{ve_c} que se reporta, usualmente no se reporta el valor del nivel de confianza de la incertidumbre, por lo que se asume una distribución triangular.

$$U_{ve_c} = \frac{U_{certificado}}{\sqrt{6}}$$

Donde:

$U_{certificado}$: Incertidumbre del certificado proporcionado por el fabricante

$\sqrt{6}$: Expresión matemática para distribución triangular

Repetibilidad

Se estima mediante un experimento de repetibilidad, se calcula la desviación estándar

$$U_{vR} = s$$

Temperatura

Se realiza un ajuste de acuerdo a la estimación de la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración.

$$\pm(V_i * \Delta T * \gamma) = \delta$$

Donde:

V_i : Valor nominal de volumen

ΔT : Diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración

γ : Coeficiente de expansión de volumen del agua

Se calcula la incertidumbre debida a la temperatura mediante distribución rectangular

$$U_T = \frac{\delta}{\sqrt{3}}$$

Incertidumbre de $V_{HClNormalización}$

Se combinan las incertidumbres provenientes de la calibración, la repetibilidad y la temperatura

$$U_{V_{HClNormalización}} = \sqrt{(U_{v_c})^2 + (U_{v_R})^2 + (U_T)^2}$$

Pureza de Na_2CO_3

El proveedor no especifica el factor de expansión de incertidumbre, por lo que para el cálculo se considera una distribución rectangular

$$U_{P_{Na_2CO_3}} = \frac{U_\sigma}{\sqrt{3}}$$

Donde:

U_σ : Incertidumbre reportada por el proveedor

Incertidumbre combinada para la disolución de $[HCl]_i$

$$\frac{U_{[HCl]_i}}{[HCl]_i} = \sqrt{\left(\frac{U_{m_{Na_2CO_3}}}{m_{Na_2CO_3}}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{HClNormalización}}}{V_{HClNormalización}}\right)^2 + \left(\frac{U_{P_{Na_2CO_3}}}{P_{Na_2CO_3}}\right)^2}$$

Disolución de $[NaOH]$

Masa de KHP

Variabilidad en la medición de masa.

$$U_R = \frac{S_{m_{KHP}}}{\sqrt{n}}$$

Donde:

m_{KHP} : desviación estándar de la masa medida

n : número de mediciones

Incertidumbre de la balanza

Se toma como incertidumbre el certificado de calibración

$$U_{TB} = \frac{U_{TB}}{k}$$

Incertidumbre de medida de $m_{Na_2CO_3}$

$$\frac{U_{m_{KHP}}}{m_{KHP}} = \sqrt{\left(\frac{U_R}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_{TB}}{m_{KHP}}\right)^2}$$

Volumen $V_{NaOH_{Normalización}}$

El volumen tiene tres principales influencias: calibración, repetibilidad y efectos de temperatura.

Calibración

El valor de incertidumbre de calibración U_{vec} que se reporta, usualmente no se reporta el valor del nivel de confianza de la incertidumbre, por lo que se asume una distribución triangular.

$$U_{vec} = \frac{U_{certificado}}{\sqrt{6}}$$

Donde:

$U_{certificado}$: Incertidumbre del certificado proporcionado por el fabricante

$\sqrt{6}$: Expresión matemática para distribución triangular

Repetibilidad

Se estima mediante un experimento de repetibilidad, se calcula la desviación estándar

$$U_{vR} = s$$

Temperatura

Se realiza un ajuste de acuerdo con la estimación de la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración.

$$\pm(V_i * \Delta T * \gamma) = \delta$$

Donde:

V_i : Valor nominal de volumen

ΔT : Diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración

γ : Coeficiente de expansión de volumen del agua

Se calcula la incertidumbre debida a la temperatura mediante distribución rectangular

$$U_T = \frac{\delta}{\sqrt{3}}$$

Incertidumbre de $V_{HCl_{Normalización}}$

Se combinan las incertidumbres provenientes de la calibración, la repetibilidad y la temperatura

$$U_{V_{NaOH_{Normalización}}} = \sqrt{(U_{v_c})^2 + (U_{v_R})^2 + (U_T)^2}$$

Pureza de KHP

El proveedor no especifica el factor de expansión de incertidumbre, por lo que para el cálculo se considera una distribución rectangular

$$U_{P_{KHP}} = \frac{U_\sigma}{\sqrt{3}}$$

Donde:

U_σ : Incertidumbre reportada por el proveedor

Incertidumbre combinada para la disolución de $[HCl]_i$

$$\frac{U_{[NaOH]}}{[NaOH]} = \sqrt{\left(\frac{U_{m_{KHP}}}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{NaOH_{Normalización}}}}{V_{NaOH_{Normalización}}}\right)^2 + \left(\frac{U_{P_{KHP}}}{P_{KHP}}\right)^2}$$

Incertidumbre de la $masa_{muestra}$

El cálculo de incertidumbre se realiza considerando la variabilidad de la masa medida y la incertidumbre de la balanza.

Variabilidad en la medición de masa.

$$U_R = \frac{S_{masa_{muestra}}}{\sqrt{n}}$$

Donde:

$S_{masa_{muestra}}$: desviación estándar de la masa medida

n : número de mediciones

Incertidumbre de la balanza

Se toma como incertidumbre el certificado de calibración

$$U_{TB} = \frac{U_{TB}}{k}$$

Incertidumbre de medida de $masa_{muestra}$

$$\frac{U_{masa_{muestra}}}{masa_{muestra}} = \sqrt{\left(\frac{U_R}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_{TB}}{masa_{muestra}}\right)^2}$$

Volumen V_{HCl}

El volumen tiene tres principales influencias: calibración, repetibilidad y efectos de temperatura.

Calibración

El valor de incertidumbre de calibración U_{vec} que se reporta, usualmente no se reporta el valor del nivel de confianza de la incertidumbre, por lo que se asume una distribución triangular.

$$U_{vec} = \frac{U_{certificado}}{\sqrt{6}}$$

Donde:

$U_{certificado}$: Incertidumbre del certificado proporcionado por el fabricante

$\sqrt{6}$: Expresión matemática para distribución triangular

Repetibilidad

Se estima mediante un experimento de repetibilidad, se calcula la desviación estándar

$$U_{vR} = s$$

Temperatura

Se realiza un ajuste de acuerdo a la estimación de la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración.

$$\pm(V_i * \Delta T * \gamma) = \delta$$

Donde:

V_i : Valor nominal de volumen

ΔT : Diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración

γ : Coeficiente de expansión de volumen del agua

Se calcula la incertidumbre debida a la temperatura mediante distribución rectangular

$$U_T = \frac{\delta}{\sqrt{3}}$$

Incertidumbre de V_{HCl}

Se combinan las incertidumbres provenientes de la calibración, la repetibilidad y la temperatura

$$U_{V_{HCl}} = \sqrt{(U_{vc})^2 + (U_{vR})^2 + (U_T)^2}$$

Volumen V_{NaOH}

El volumen tiene tres principales influencias: calibración, repetibilidad y efectos de temperatura.

Calibración

El valor de incertidumbre de calibración U_{ve_c} que se reporta, usualmente no se reporta el valor del nivel de confianza de la incertidumbre, por lo que se asume una distribución triangular.

$$U_{ve_c} = \frac{U_{certificado}}{\sqrt{6}}$$

Donde:

$U_{certificado}$: Incertidumbre del certificado proporcionado por el fabricante

$\sqrt{6}$: Expresión matemática para distribución triangular

Repetibilidad

Se estima mediante un experimento de repetibilidad, se calcula la desviación estándar

$$U_{vR} = s$$

Temperatura

Se realiza un ajuste de acuerdo a la estimación de la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración.

$$\pm(V_i * \Delta T * \gamma) = \delta$$

Donde:

V_i : Valor nominal de volumen

ΔT : Diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración

γ : Coeficiente de expansión de volumen del agua

Se calcula la incertidumbre debida a la temperatura mediante distribución rectangular

$$U_T = \frac{\delta}{\sqrt{3}}$$

Incertidumbre de V_{NaOH}

Se combinan las incertidumbres provenientes de la calibración, la repetibilidad y la temperatura

$$U_{V_{NaOH}} = \sqrt{(U_{v_c})^2 + (U_{v_R})^2 + (U_T)^2}$$

Incertidumbre de $U \frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}}$ experimental

$$\frac{U \frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}} \text{ experimental}}{\frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}} \text{ experimental}} = \sqrt{\left(\frac{U_{[HCl]_i}}{[HCl]_i}\right)^2 + \left(\frac{U_{[NaOH]}}{[NaOH]}\right)^2 + \left(\frac{U_{masa_{muestra}}}{masa_{muestra}}\right)^2 \left(\frac{U_{V_{HCl}}}{V_{HCl}}\right)^2 \left(\frac{U_{V_{NaOH}}}{U_{V_{NaOH}}}\right)^2}$$

Incertidumbre de Repetibilidad

$$U_{repetibilidad} = \frac{S_{Repetibilidad}}{\frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}}}$$

Donde:

$S_{Repetibilidad}$: Es la desviación estándar de las n mediciones para estimar $\frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}}$

Incertidumbre de Extracción Ácida

$$U_{Ext} = \frac{S_{Repetibilidad}}{\sqrt{n}}$$

Donde:

$S_{Repetibilidad}$: Es la desviación estándar de las n mediciones para estimar $\%SO_4^{2-}$

n: número de determinaciones de $\frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}}$

Estimación de la incertidumbre de medida estándar combinada de la concentración

de masa de $\frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}}$

$$\left(\frac{U \frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}}}{\frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}}}\right) = \sqrt{\left(\frac{U \frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}} \text{ experimental}}{\frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}} \text{ experimental}}\right)^2 + \left(\frac{S_{Repetibilidad}}{\frac{kg_{CaCO_3}}{tonelada_{jal}}}\right)^2 + \left(\frac{S_{Repetibilidad}}{\sqrt{n}}\right)^2}$$

A.2 Estimación de la incertidumbre de la determinación de sulfatos Metálicos

Modelo Matemático para el cálculo de porcentaje %m/m de sulfuros metálicos en el jal **MRI**

$$\%SO_4^{2-} = \frac{(X_{(y-b)}) * (fd) * V_e}{m_m}$$

Donde:

$\%SO_4^{2-}$: Concentración de masa del mensurando obtenida a partir de la aplicación de un método de medición.

$X_{(y-b)}$: Concentración de masa del mensurando obtenida a través de la curva de calibración

fd : Factor de dilución aplicado a la muestra

V_d : Volumén de extracción

m_m : masa de muestra

Una vez revisado el modelo matemático para el cálculo de Sulfatos Metálicos se observan las variables implicadas en la fórmula, y se determinan las fuentes de incertidumbre que se presentan en la determinación. **Ilustración 7.**

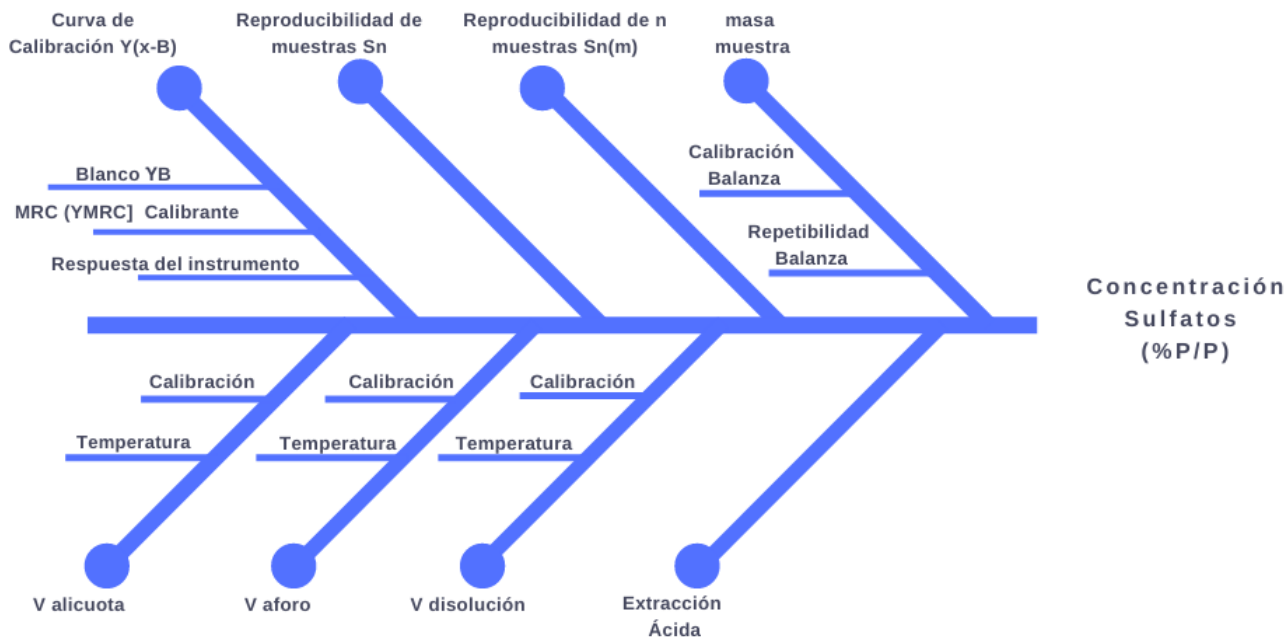


Ilustración A2. Diagrama Causa – Efecto para identificación de fuente de incertidumbre para Sulfatos Metálicos

Modelo matemático para el cálculo de incertidumbre del MRI para la prueba de Sulfatos Metálicos

Respuesta del instrumento

$$X = \left(\frac{\alpha - b}{m} \right)$$

Donde:

X : Concentración de masa (% p/p) de Sulfatos Metálicos, resultado de la curva de calibración

α : Lectura observada del instrumento

b : Ordenada al origen de la curva de calibración

m : Pendiente de la curva de calibración

El cálculo de incertidumbre para X se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$U_X = \frac{s}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(X_{(i)} - \overline{X}_{MRC})^2}{S_{xx}}}$$

Donde:

s : Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

m : Pendiente de la línea recta

p : Número de réplicas de la muestra de estudio

n : Número de disoluciones (puntos) empleados en la curva de calibración multiplicado por el número de réplicas de cada disolución (punto).

Donde $n = i * j$ (número de puntos de la curva de calibración * número de réplicas de cada punto de la curva)

$X_{(i)}$: Concentración de azufre total (%p/p) de jal de referencia.

\overline{X}_{MRC} : Promedio de las concentraciones de las disoluciones empleados en la curva de calibración.

S_{xx} : Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\alpha_j - \bar{\alpha})^2}{n - 2}}$$

$$s_{xx} = \sum_{i=1}^n (X_{(i)} - \bar{X})^2$$

Donde:

α_j : Las “j” lecturas observadas correspondientes a $\gamma iMRC$ conocidas con las que se calibro el instrumento.

$\bar{\alpha}$: Las “i” lecturas ajustadas correspondientes a $\gamma iMRC$ conocidas del instrumento en la curva de calibración. $\bar{\alpha} = (b + m * \gamma i)$

$X_{(i)}$: Concentración de masa de cada disolución de referencia $i(MRC)$ empleadas en la curva de calibración

\bar{X} : Promedio de las concentraciones de masa de las disoluciones de referencias empleadas en cada uno de los puntos de la curva de calibración.

MRC

El material de referencia certificado tiene una incertidumbre asociada a su valor. El valor de incertidumbre es un valor correspondiente a una incertidumbre expandida, es decir, la incertidumbre relativa se multiplica por un factor de cobertura “k”, por tanto, para obtener la incertidumbre absoluta del MRC se divide la incertidumbre expandida por el factor de cobertura “k”

$$U_{MRC} = \frac{U_{exp}}{k}$$

Incertidumbre de medida de $X_{(y-b)}$

La incertidumbre de X y la incertidumbre de MRC se combinan para obtener la incertidumbre de $X_{(y-b)}$

$$U_{X_{(y-b)}} = \sqrt{(U_X)^2 + (U_{MRC})^2}$$

Factor de dilución

$$fd = \frac{V_2}{V_1}$$

Donde:

fd : Factor de dilución n

V_2 : Volumen de aforo

V_1 : Volumen de alicuota

El volumen tiene tres principales influencias: calibración, repetibilidad y efectos de temperatura.

Calibración

El valor de incertidumbre de calibración U_{vc} que se reporta, usualmente no se reporta el valor del nivel de confianza de la incertidumbre, por lo que se asume una distribución triangular.

$$U_{vc} = \frac{U_{certificado}}{\sqrt{6}}$$

Donde:

$U_{certificado}$: Incertidumbre del certificado proporcionado por el fabricante

$\sqrt{6}$: Expresión matemática para distribución triangular

Repetibilidad

Se estima mediante un experimento de repetibilidad, se calcula la desviación estándar

$$U_{vR} = s$$

Temperatura

Se realiza un ajuste de acuerdo a la estimación de la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración.

$$\pm(V_i * \Delta T * \gamma) = \delta$$

Donde:

V_i : Valor nominal de volumen

ΔT : Diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración

γ : Coeficiente de expansión de volumen del agua

Se calcula la incertidumbre debida a la temperatura mediante distribución rectangular

$$U_T = \frac{\delta}{\sqrt{3}}$$

Incertidumbre de V_2 y V_1

Se combinan las incertidumbre provenientes de la calibración, la repetibilidad y la temperatura

$$U_{V_2, V_1} = \sqrt{(U_{v_c})^2 + (U_{v_R})^2 + (U_T)^2}$$

Incertidumbre de fd

$$\frac{U_{fd}}{fd} = \sqrt{\left(\frac{U_{V_2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_1}}{V_1}\right)^2}$$

Incertidumbre de medición del volumen de extracción

El volumen tiene tres principales influencias: calibración, repetibilidad y efectos de temperatura.

Calibración

El valor de incertidumbre de calibración U_{ve_c} que se reporta, usualmente no se reporta el valor del nivel de confianza de la incertidumbre, por lo que se asume una distribución triangular.

$$U_{ve_c} = \frac{U_{certificado}}{\sqrt{6}}$$

Donde:

$U_{certificado}$: Incertidumbre del certificado proporcionado por el fabricante

$\sqrt{6}$: Expresión matemática para distribución triangular

Repetibilidad

Se estima mediante un experimento de repetibilidad, se calcula la desviación estándar

$$U_{vR} = s$$

Temperatura

Se realiza un ajuste de acuerdo a la estimación de la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración.

$$\pm(V_i * \Delta T * \gamma) = \delta$$

Donde:

V_i : Valor nominal de volumen

ΔT : Diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de calibración

γ : Coeficiente de expansión de volumen del agua

Se calcula la incertidumbre debida a la temperatura mediante distribución rectangular

$$U_T = \frac{\delta}{\sqrt{3}}$$

Incertidumbre de V_e

Se combinan las incertidumbres provenientes de la calibración, la repetibilidad y la temperatura

$$U_{V_e} = \sqrt{(U_{v_c})^2 + (U_{vR})^2 + (U_T)^2}$$

Incertidumbre de la m_m

El cálculo de incertidumbre se realiza considerando la variabilidad de la masa medida y la incertidumbre de la balanza.

Variabilidad en la medición de masa.

$$U_R = \frac{S_{m_m}}{\sqrt{n}}$$

Donde:

S_{m_m} : desviación estándar de la masa medida

n : número de mediciones

Incertidumbre de la balanza

Se toma como incertidumbre el certificado de calibración

$$U_{TB} = \frac{U_{TB}}{k}$$

Incertidumbre de medida de m_m

$$\frac{U_{m_m}}{m_m} = \sqrt{\left(\frac{U_R}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_{TB}}{m_m}\right)^2}$$

Incertidumbre de $\%SO_4^{2-}$ experimental

$$\frac{U_{\%SO_4^{2-} \text{ experimental}}}{\%SO_4^{2-} \text{ experimental}} = \sqrt{\left(\frac{U_{X(y-b)}}{X(y-b)}\right)^2 + \left(\frac{U_{fd}}{fd}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_e}}{V_{aliquota}}\right)^2 + \left(\frac{U_{m_m}}{V_{disolución}}\right)^2}$$

Incertidumbre de Extracción Ácida

$$U_{Ext} = \frac{S_{Repetibilidad}}{\sqrt{n}}$$

Donde:

$S_{Repetibilidad}$: Es la desviación estándar de las n mediciones para estimar $\%SO_4^{2-}$

n : número de determinaciones de $\%SO_4^{2-}$

Incertidumbre de Repetibilidad

$$U_{repetibilidad} = \frac{S_{Repetibilidad}}{\%SO_4^{2-}}$$

Donde:

$S_{Repetibilidad}$: Es la desviación estándar de las n mediciones para estimar $\%SO_4^{2-}$

Estimación de la incertidumbre de medida estándar combinada de la concentración de masa de $\%SO_4^{2-}$

$$\frac{U_{\%SO_4^{2-}}}{\%SO_4^{2-}} = \sqrt{\left(\frac{U_{\%SO_4^{2-}}}{\%SO_4^{2-}}\right)^2_{experimental} + \left(\frac{S_{Repetibilidad}}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{S_{Repetibilidad}}{\%SO_4^{2-}}\right)^2}$$

A.3 Estimación de la incertidumbre de la determinación de azufre total

Modelo Matemático para el cálculo de porcentaje %m/m de azufre total en el jal MRI

$$\%S_{Total} = X_{(y-b)} * fd$$

Donde:

$\%S_{Total}$: Concentración de masa del mensurando obtenida a partir de la aplicación de un método de medición.

$X_{(y-b)}$: Concentración de masa del mensurando obtenida a través de la curva de calibración

fd : Factor de dilución aplicado a la muestra

Una vez revisado el modelo matemático para el cálculo de Azufre Total se observan las variables implicadas en la fórmula, y se determinan las fuentes de incertidumbre que se presentan en la determinación, **Ilustración 8.**

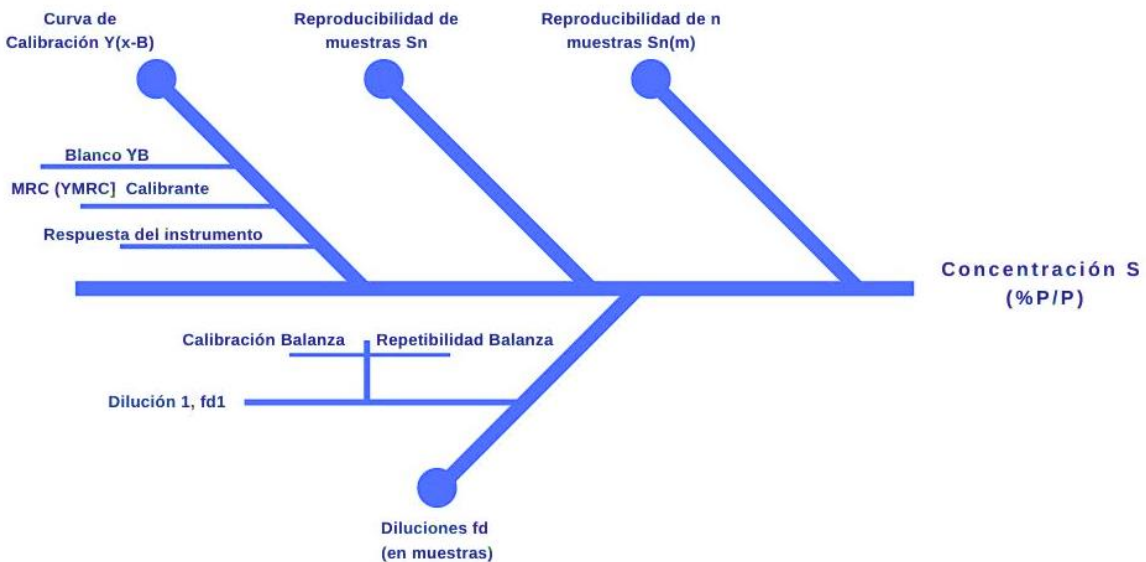


Ilustración A3. Diagrama Causa – Efecto para identificación de fuente de incertidumbre para Azufre Total

Modelo matemático para el cálculo de incertidumbre del MRI para la prueba de Azufre Total

Respuesta del instrumento

$$X = \left(\frac{\alpha - b}{m} \right)$$

Donde:

X: Concentración de masa (% p/p) de S, resultado de la curva de calibración

α : Lectura observada del instrumento

b: Ordenada al origen de la curva de calibración

m: Pendiente de la curva de calibración

El cálculo de incertidumbre para X se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$U_X = \frac{s}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(X_{(i)} - \overline{X}_{MRC})^2}{S_{xx}}}$$

Donde:

s: Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

m: Pendiente de la línea recta

p: Número de réplicas de la muestra de estudio

n: Número de disoluciones (puntos) empleados en la curva de calibración multiplicado por el número de réplicas de cada disolución (punto).

Donde $n = i * j$ (número de puntos de la curva de calibración * número de réplicas de cada punto de la curva)

$X_{(i)}$: Concentración de azufre total (%p/p) de jal de referencia.

\overline{X}_{MRC} : Promedio de las concentraciones de las disoluciones empleados en la curva de calibración.

S_{xx} : Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\alpha_j - \bar{\alpha})^2}{n - 2}}$$

$$s_{xx} = \sum_{i=1}^n (X_{(i)} - \bar{X})^2$$

Donde:

α_j : Las “j” lecturas observadas correspondientes a $\gamma iMRC$ conocidas con las que se calibro el instrumento.

$\bar{\alpha}$: Las “i” lecturas ajustadas correspondientes a $\gamma iMRC$ conocidas del instrumento en la curva de calibración. $\bar{\alpha} = (b + m * \gamma i)$

$X_{(i)}$: Concentración de masa de cada disolución de referencia $i(MRC)$ empleadas en la curva de calibración

\bar{X} : Promedio de las concentraciones de masa de las disoluciones de referencias empleadas en cada uno de los puntos de la curva de calibración.

MRC

El material de referencia certificado tiene una incertidumbre asociada a su valor. El valor de incertidumbre es un valor correspondiente a una incertidumbre expandida, es decir, la incertidumbre relativa se multiplica por un factor de cobertura “k”, por tanto, para obtener la incertidumbre absoluta del MRC se divide la incertidumbre expandida por el factor de cobertura “k”

$$U_{MRC} = \frac{U_{exp}}{k}$$

Incertidumbre de medida de $X_{(y-b)}$

La incertidumbre de X y la incertidumbre de MRC se combinan para obtener la incertidumbre de $X_{(y-b)}$

$$U_{X_{(y-b)}} = \sqrt{(U_X)^2 + (U_{MRC})^2}$$

Factor de dilución

$$fd_1 = \frac{M_2}{M_1}$$

Donde:

fd_1 : Factor de dilución n

M_2 : Masa total

M_1 : Masa de la alícuota

El cálculo de incertidumbre se realiza considerando la variabilidad de la masa medida y la incertidumbre de la balanza.

Variabilidad en la medición de masa.

$$U_R = \frac{S_M}{\sqrt{n}}$$

Donde:

S_M : desviación estándar de la masa medida

n : número de mediciones

Incertidumbre de la balanza

Se toma como incertidumbre el certificado de calibración

$$U_{TB} = \frac{U_{TB}}{k}$$

Incertidumbre de medida de M_n

$$\frac{U_{Mn}}{M_n} = \sqrt{\left(\frac{U_R}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_{TB}}{M_n}\right)^2}$$

Estimación de la incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa del elemento químico

$$\frac{U_X}{X_{exp}} = \sqrt{\left(\frac{U_{X(y-b)}}{X_{(y-b)}}\right)^2 + \left(\frac{U_{Mn}}{M_n}\right)^2}$$

Estimación de la incertidumbre de medida estándar combinada de la concentración de masa de %S_{Total}

$$\frac{U_{\%S_{Total}}}{\%S_{Total}} = \sqrt{\left(\frac{U_X}{X_{exp}}\right)^2 + \left(\frac{S_{Repetibilidad}}{\%S_{Total}}\right)^2}$$

Donde:

s_{Repetibilidad}: Es la desviación estándar de las n mediciones para estimar %S_{Total}

Estimación de la incertidumbre del potencial de acidez PA

$$PA = \%S - \%SO_4^{2-}$$

$$\frac{U_{PA}}{PA} = \sqrt{\left(\frac{U_{\%S_{Total}}}{\%S_{Total}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\%SO_4^{2-}}}{\%SO_4^{2-}}\right)^2}$$

Estimación de la incertidumbre del Potencial de Neutralización Neto PNN para un jal de referencia interno

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

$$\frac{U_{PNN}}{PNN} = \sqrt{\left(\frac{U_{PA}}{PA}\right)^2 + \left(\frac{U_{PN}}{PN}\right)^2}$$