

00572  
2  
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LOS RESIDUOS SOLIDOS Y AGUAS DE UNA ZONA MINERA Y

SU EFECTO SOBRE EL AMBIENTE

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS

(QUIMICA INORGANICA)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

PRESENTA

JUAN GOMEZ PEREZ

MEXICO; D. F. 1991



## **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 está 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.

INDICE

**PREFACIO** 11

**I DESCRIPCION DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS** 13

**II ANTECEDENTES**

2.1. Ubicación geográfica de la zona de estudio. 21

2.2. Dinámica de vientos. 23

2.3. Dinámica de aguas. 25

2.4. Descripción de los procesos de concentración mineral. 26

**III GENERALIDADES**

3.1. Actividad química de la superficie mineral. 33

3.2. Modelos de superficie activa. 38

3.3. Algunos aspectos sobre flotación.

3.3.1. Definiciones y conceptos. 40

3.3.2. Principios termodinámicos de la flotación. 47

3.4. Flotación y depresión de minerales.

3.4.1. Galena. 52

3.4.2. Esfalerita. 58

3.4.3. Pírita. 64

3.4.4. Fluorita. 69

**IV PARTE EXPERIMENTAL**

4.1. Planteamiento de hipótesis. 73

4.2. <u>Muestreo.</u>	78
4.3. <u>Preparación de muestras.</u>	82
4.4. <u>Métodos para mediciones de rutina.</u>	
4.4.1. Granulometría.	85
4.4.2. Conductividad y pH.	85
4.5. <u>Métodos cualitativos.</u>	
4.5.1. Fluorescencia de rayos X.	86
4.5.2. Difracción de rayos X.	86
4.5.3. Infrarrojo.	87
4.6. <u>Métodos cuantitativos.</u>	
4.6.1. Metales totales en sólidos.	88
4.6.2. Metales totales en líquidos.	98
4.6.3. Cianuro total.	98
4.7. <u>Estudios de disponibilidad.</u>	
4.7.1. Metales.	120
4.7.2. Cianuro.	121
4.8. <u>Resultados.</u>	122

## V DISCUSION DE RESULTADOS

5.1. <u>Cianuro.</u>	161
5.2. <u>Metales.</u>	172

## VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. <u>Conclusiones.</u>	178
6.2. <u>Recomendaciones.</u>	181

BIBLIOGRAFIA	185
--------------	-----

<b>ANEXO A.1. ASPECTOS TOXICOLOGICOS.</b>	191
A.1.1. Plomo.	192
A.1.2. Zinc.	193
A.1.3. Manganeso.	195
A.1.4. Cobre.	197
A.1.5. Arsénico.	198
A.1.6. Cadmio.	200
A.1.7. Cianuro.	201
<b>ANEXO A.2. METODOS DE LABORATORIO.</b>	
A.2.1. Textura mediante el uso del hidrómetro.	204
A.2.2. Conductividad y pH en muestras sólidas (jales).	206
A.2.3. Digestión ácida para sólidos con $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ .	207
A.2.4. Descoordinación y recuperación de cianuro como ácido cianhídrico.	208
A.2.5. Método espectrofotométrico en U.V. visible con o - dinitrobenceno -p- nitrobenzaldehido para determinar ácido cianhídrico.	210
A.2.6. Método espectrofotométrico en U.V. visible con piridina - barbitúrico para determinar ácido cianhídrico.	212
A.2.7. Método fluorométrico con p - benzoquinona para determinar ácido cianhídrico.	214
A.2.8. Extracción de cianuros coordinados.	215
<b>ANEXO A.3. ESPECTROS DE DIFRACCION Y RAYOS X E INFRARROJO.</b>	
Difracción de la muestra 1337	218
Infrarrojo de la muestra 1337	219
Fluorescencia de la muestra 1337	220

Difracción de la muestra 1347	221
Infrarrojo de la muestra 1347	222
Fluorescencia de la muestra 1347	223
Difracción de la muestra 1348	224
Infrarrojo de la muestra 1348	225
Fluorescencia de la muestra 1348	226
Difracción de la muestra 1352	227
Infrarrojo de la muestra 1352	228
Fluorescencia de la muestra 1352	229
Difracción de la muestra 1353	230
Infrarrojo de la muestra 1353	231

## LISTA DE CUADROS

## CAPITULO TRES

<b>Cuadro 3.1.1.</b>	Predicción del signo de la carga de la superficie para halogenuros de plata mediante la energía libre de hidratación de los iones gaseosos.	37
<b>Cuadro 3.3.1.</b>	Productos de solubilidad de diversos xantatos metálicos.	46

## CAPITULO CUATRO

<b>Cuadro 4.2.1.</b>	Ubicación de las muestras sólidas(jales).	80
<b>Cuadro 4.2.2.</b>	Ubicación de muestras de agua.	83
<b>Cuadro 4.6.1.</b>	Condiciones de operación y límites de detección del equipo de absorción atómica.	95
<b>Cuadro 4.6.2.</b>	Resultados de las pruebas de adición.	99
<b>Cuadro 4.6.3.</b>	Determinaciones directas de cianuro total comparadas con determinaciones de muestras destiladas.	101
<b>Cuadro 4.6.4.</b>	Efecto de los cationes en la recuperación de cianuro.	107
<b>Cuadro 4.6.5.</b>	Recuperación de cianuro como ácido cianhídrico a partir de ferrocianuro contenido en muestras de agua del río Ohio, mediante los métodos Serfass y Ruchhoft.	111
<b>Cuadro 4.8.1.</b>	Textura de muestras de jales.	122
<b>Cuadro 4.8.2.</b>	Conductividad y pH de muestras sólidas (jales).	123
<b>Cuadro 4.8.3.</b>	Conductividad y pH de muestras líquidas (primero y segundo muestreo).	124
<b>Cuadro 4.8.4.</b>	Fluorescencia de rayos X en muestras de jales.	125
<b>Cuadro 4.8.5.</b>	Difracción de rayos X en muestras de jales.	126
<b>Cuadro 4.8.6.</b>	Infrarrojo en muestras de jales.	131

<b>Cuadro 4.8.7.</b> Concentraciones en ppm de metales totales en muestras de jales ( $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ ).	136
<b>Cuadro 4.8.8.</b> Concentraciones en ppm de metales en muestras de agua (primero y segundo muestreo).	145
<b>Cuadro 4.8.9.</b> Concentraciones en ppm de cianuro total en muestras de jales.	147
<b>Cuadro 4.8.10.</b> Concentraciones en ppm de cianuro total en muestras de agua.	147
<b>Cuadro 4.8.11.</b> Concentraciones en ppm de metales en muestras de jales extraídos en agua (1:5).	150
<b>Cuadro 4.8.12.</b> Concentraciones en ppm de metales en muestras de jales extraídos en agua a pH 3-5.	152
<b>Cuadro 4.8.13.</b> Concentraciones en ppm de cianuro informado por diversas compañías para Minera San Francisco del Oro.	158
<b>Cuadro 4.8.14.</b> Concentraciones promedio en ppm de metales totales en grupos de muestras	159
<b>Cuadro 4.8.15.</b> Concentraciones en ppm de metales totales en muestras superficiales (0-5 cm) y profundas (5-10 cm) de tres puntos de muestreo de la presa de jales activos.	160

## LISTA DE FIGURAS

### CAPITULO UNO

- Fig. 1.1. Mapa de la zona de estudio. 15
- Fig. 1.2. Mapa de vientos de la zona de jales en activo. 16

### CAPITULO DOS

- Fig. 2.4.1. Esquema simplificado del proceso de flotación de la planta "Oxidos". 27
- Fig. 2.4.2. Esquema simplificado del proceso de flotación de la planta "Molino-Sulfuros". 30
- Fig. 2.4.3. Esquema simplificado del proceso de flotación de la planta "Fluorita 2". 31

### CAPITULO TRES

- Fig. 3.2;1. Representación esquemática de la caída de potencial en el modelo de la doble capa difusa. 39
- Fig. 3.2;2. Representación esquemática de la caída de potencial en el modelo de la triple capa difusa. 41
- Fig. 3.3.1. Recuperación de galena flotada en función de la adición de xantato. 48
- Fig. 3.3.2. Recuperación de pirita en función del pH. 49
- Fig. 3.4.1. Curvas de contacto para diversos sulfuros minerales con adiciones de sulfuro de sodio. 57
- Fig. 3.4.2. Curvas de contacto para diversos sulfuros minerales con adiciones de cianuro de sodio. 59
- Fig. 3.4.3. Recuperación de esfalerita como una función de la concentración de xantato y longitud de la cadena hidrocarbonada a pH 3.5. 62
- Fig. 3.4.4. Recuperación de pirita en función del pH con adiciones de KCN. 67
- Fig. 3.4.5. Recuperación de fluorita en función del pH. 71

### CAPITULO CUATRO

- Fig. 4.2.1. Mapa de localización aproximada de muestras. 81

Fig. 4.6.1. Esquema de la campana utilizada para la operación de digestión.	89
Fig. 4.6.2. Espectro de fluorescencia de la muestra 1343.	91
Fig. 4.6.3. Espectro de fluorescencia de la muestra 1344.	92
Fig. 4.6.4. Espectro de fluorescencia de la muestra 1345.	93
Fig. 4.6.5. Espectro de fluorescencia de la mezcla de los residuos de las muestras 1343, 1344 y 1345 después de la operación de digestión.	94
Fig. 4.6.6. Límites de confianza del 95 % para Fe.	96
Fig. 4.6.7. Límites de confianza del 95 % para Pb.	96
Fig. 4.6.8. Límites de cofianza del 95 % para Zn.	96
Fig. 4.6.9. Límites de confianza del 95 % para Mn.	96
Fig. 4.6.10. Límites de confianza del 95 % para Cu.	97
Fig. 4.6.11. Límites de confianza del 95 % para Cd.	97
Fig. 4.6.12. Límites de confianza del 95 % para As.	97
Fig. 4.6.13. Recuperación de cianuro por destilación en función del pH.	104
Fig. 4.6.14. Efecto del tiempo de reflujo en la recuperación de cianuro partiendo de cobaltocianuro por el método Serfass.	106
Fig. 4.6.15. Equipo para destilar ácido cianhídrico.	109
Fig. 4.6.16. Recuperador de HCN (reactor).	113
Fig. 4.6.17. Componentes del recuperador de HCN.	113
Fig. 4.6.18. Comparación colorimétrica de estabilidades de los compuestos finales de diversos métodos basados en la reacción de König.	117
Fig. 4.6.19. Límites de confianza del 95 % para el método de la p-benzoquinona.	119
Fig. 4.6.20. Límites de confianza del 95 % para el método p-nitrobenzaldehído-o-dinitrobencono.	119
Fig. 4.6.21. Límites de confianza del 95 % para el método piridina-barbitúrico.	119

Fig. 4.8.1. Espectros amplificados de infrarrojo de las muestras de agua 1353 y 1354.	134
Fig. 4.8.2. Espectros de infrarrojo de una solución que contiene iones ferrocianuro, cianato y tiocianato.	135
Fig. 4.8.3. Concentraciones de Pb en digestiones de jales ( $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ ).	138
Fig. 4.8.4. Concentraciones de Fe en digestiones de jales ( $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ ).	139
Fig. 4.8.5. Concentraciones de Zn en digestiones de jales ( $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ ).	140
Fig. 4.8.6. Concentraciones de Mn en digestiones de jales ( $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ ).	141
Fig. 4.8.7. Concentraciones de Cu en digestiones de jales ( $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ ).	142
Fig. 4.8.8. Concentraciones de Cd en digestiones de jales ( $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ ).	143
Fig. 4.8.9. Concentraciones de As en digestiones de jales ( $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ ).	144
Fig. 4.8.10. Concentraciones de metales en muestras de agua.	146
Fig. 4.8.11. Localización esquemática de las concentraciones de cianuro total en muestras de jales.	148
Fig. 4.8.12. Localización esquemática de las concentraciones de cianuro total en muestras de agua.	149
Fig. 4.8.13. Metales disponibles en agua destilada (1:5).	151
Fig. 4.8.14. Metales disponibles en el intervalo de pH 3-5.	154
Fig. 4.8.15. Espectros de infrarrojo de las muestras 1344 y 1348 en solución 1 M de NaOH.	155
Fig. 4.8.16. Espectro de infrarrojo de la muestra 1350 ( con repetición ) en solución 1 M de NaOH.	156

Fig. 4.8.17. Espectros de infrarrojo de la muestra  
1353 original y contaminada con  
ferrocianuro de potasio. 157

#### CAPITULO CINCO

Fig. 5.1.1. Relación velocidad del viento-altura para  
polvos en suspensión. 171

## PREFACIO

El presente trabajo tiene la finalidad, de aportar información y experiencia en relación a un problema de contaminación de relevancia nacional. La información respecto a trabajos sobre los efectos de desechos minerales del territorio mexicano, son muy escasos por no decir inexistentes.

En el capítulo uno, se resume la situación presentada respecto al problema de salud de una población específica, relacionada con los desechos minerales que produce una planta concentradora del norte del país.

En el capítulo dos, se presenta la ubicación geográfica de la zona de estudio, así como una descripción general de los procesos industriales, que emplea la compañía San Francisco del Oro para la concentración de minerales de plomo, zinc y fluorita.

En el capítulo tres, se menciona información general sobre química de superficies en partículas minerales, que posteriormente se relacionan con la química de flotación, de los minerales que procesa la compañía minera de San Francisco del Oro, con objeto de conocer, que sustancias propias de los procesos tienen la posibilidad de comportarse como contaminantes potenciales.

En el capítulo cuatro, se establecen las hipótesis y se describe la metodología. El trabajo de caracterización de los jales esta dividido en dos partes, la primera se basa en métodos de análisis físicos de rutina, espectroscópicos de difracción de rayo X, fluorescencia de rayos X e infrarrojo; y la segunda, en métodos de disolución y cuantificación de metales por absorción atómica, así como en determinaciones de cianuro total, en donde se aplica un método de descoordinación del cianuro, seguido por su recuperación, con un equipo especialmente diseñado para tal efecto; además, se prueban tres métodos de cuantificación, uno de ellos basado en la reacción de König, y los otros dos en principios diversos, en los que se consideran los límites de confianza y disponibilidad de reactivos.

Finalmente los capítulos cinco y seis, tratan de la discusión de los resultados del trabajo experimental, de lo que se desprenden las conclusiones y recomendaciones que se presentan en el capítulo seis.

## CAPITULO UNO

### I DESCRIPCION DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

En la población de San Francisco del Oro, Municipio de Hidalgo del Parral estado de Chihuahua, México, se encuentra establecida desde 1920, una empresa minera que explota los yacimientos de la región, y vende concentrados de plomo, zinc y fluorita, con alto contenido de plata y oro.

La empresa esta constituida por tres plantas concentradoras, de las cuales normalmente funcionaban dos, hasta que en 1985, se puso en operación una tercera planta llamada "Oxidos", que tenía por objetivo, concentrar minerales ricos en óxidos.

Durante las pruebas de arranque de la planta mencionada, los habitantes comenzaron a notar olores fétidos, así como una serie de molestias menores, que no se habían presentado previamente a la implantación del nuevo proceso. "Estos síntomas, eran principalmente, dolor de cabeza, ardor de ojos, cosquilleo en la garganta, dolores en los brazos y piernas, y sensación de falta de aire (disnéa)" (González, et al. 1985, p. 6).

A partir del mes de Septiembre de 1985, los problemas de salud de la población, alcanzaron su máximo, cuando se

presentaron casos peculiares de desmayo, en la zona de la escuela secundaria de la región, que se ubica al noreste del poblado (ver fig. 1.1 y fig. 1.2). La cifra más elevada de desmayos, que fue de 56, ocurrió durante la celebración de una ceremonia cívica, efectuada el día 13 de ese mismo mes de 1985 (Gutiérrez, et al. 1986 p 5). Aunque posteriormente a esta fecha, el número de casos disminuyó notablemente, se siguieron suscitando en forma esporádica algunos más. Se observó además, que los síntomas se presentaron preferencialmente, en alumnos del sexo femenino pertenecientes a la escuela secundaria antes referida (Gutiérrez, et al. 1986, p 5).

La problemática coincide con el arranque de la planta "Oxidos", que se realizó de manera discontinua, ya que se mantuvo operando inicialmente, durante cuatro días y se detuvo por espacio de 22 días, reanudó durante 8 días, y nuevamente se detuvo por 15 días más; la reapertura final, fue por 12 días, hasta que el 18 de Septiembre del mismo año, la planta en cuestión fue clausurada por la Secretaría de Salud (González, et al. 1985, p 6).

Los estudios y análisis realizados hasta ese momento, no permitieron encontrar la relación causa-efecto del problema. Principalmente, se buscó el envenenamiento por inhalación de HCN o absorción de metales pesados, pero no se encontraron pruebas contundentes; finalmente, los desmayos se

# CARACTERISTICAS GENERALES SAN FRANCISCO DEL ORO

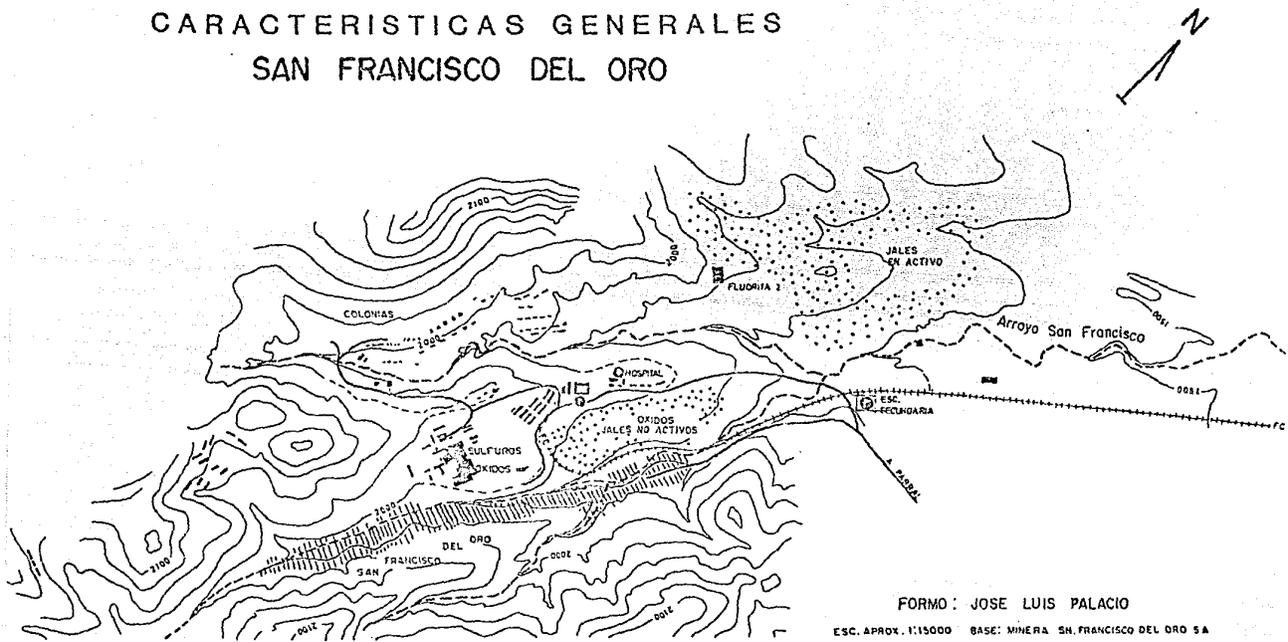
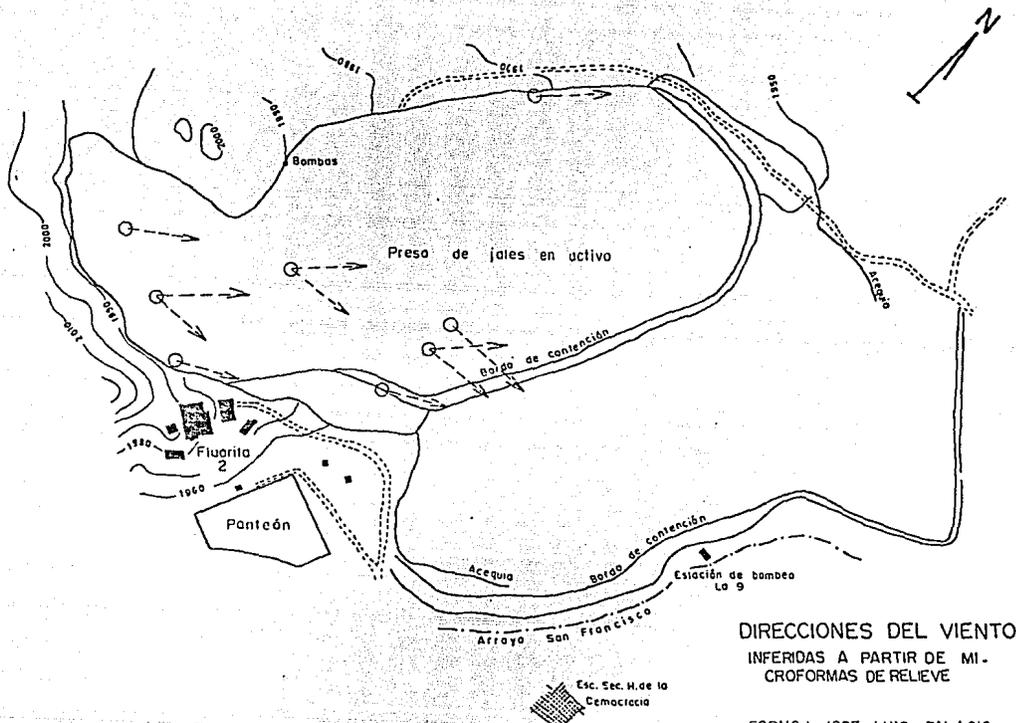


Fig. 1.1. Mapa de la zona de estudio

FORMO: JOSE LUIS PALACIO  
ESC. APROX. 1:15000 BASE: MINERA SAN FRANCISCO DEL ORO SA

Fuente: Gutiérrez, et al. 1986.



Base Minera San Francisco del Oro SA  
Escala aproximada: 1: 8 000

DIRECCIONES DEL VIENTO  
INFERIDAS A PARTIR DE MI-  
CROFORMAS DE RELIEVE

FORMO: JOSE LUIS PALACIO

Fig. 1. 2. Mapa de vientos de la zona de jales en servicio.

Fuente: Gutiérrez, et al. 1986

relacionaron con problemas de insolación, aunados a desórdenes alimentarios (Gutiérrez, et al. 1985, p 6), explicación que causó enorme molestia a la población, quienes solicitaron la intervención de otros especialistas del gobierno del estado y otras dependencias, para realizar estudios más profundos.

Los orígenes de este problema, no pueden ser considerados como exclusivos de una zona minera en particular, ya que la minería en México, es una tradición que data de la época prehispánica, cuya actividad desde tiempos de la colonia, se intensificó notablemente, con la explotación de los recursos minerales, que contenían principalmente oro y plata. Actualmente la explotación mineral, se ha incrementado de manera importante, gracias a la aplicación de técnicas de concentración, como la flotación diferencial, que se basa en estudios de adsorción y en el desarrollo de agentes tensoactivos, que hacen más eficientes y económicos los procesos de concentración.

El desarrollo de la industria minera en México, se ha manifestado de manera importante, por lo que se refiere a la producción metalífera, pero también lo ha hecho, generando una cantidad importante de residuos sólidos, provenientes de las plantas concentradoras; desechos que en el ambiente minero se identifican con el nombre de "jales" y que se

encuentran acumulados, en zonas distribuidas en diversos lugares del territorio mexicano.

El conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los jales, es importante por las siguientes razones:

-- Debido a que contienen ciertas cantidades de metales, que por su naturaleza, hoy en día, no resulta económicamente redituable, someterlos a una nueva fase de concentración, pueden constituir en un futuro no muy lejano, una materia prima interesante, cuando sea posible aplicar nuevos y mejores métodos de extracción.

-- Pueden ser el punto de partida, para aprovecharlos industrialmente, porque dependiendo de sus propiedades y composición, podrían ser utilizados como material de construcción, o como materia prima para la fabricación de algún tipo de cerámica, o como aglutinante en plásticos automotrices, etc. El estudio de estos desechos, a nivel industrial, podría dar lugar a una nueva línea de investigación aplicada.

-- El desconocimiento de su composición y de sus propiedades físicas y químicas, puede causar un manejo inadecuado, como puede ser un confinamiento no controlado que podría constituir una fuente de contaminación para el suelo y los acuíferos de la región, que inclusive, pudieran llegar a

modificar sustancialmente, el entorno ecológico de alguna zona en particular (Basulto, 1984, p 2).

Son variados los casos en los que se ha detectado, que los depósitos de jales, constituyen focos de contaminación, incluso, se sabe que en la actualidad, hay empresas que descargan grandes cantidades de desechos, que contienen altas concentraciones de algunos reactivos, tales como xantatos y cianuros, entre otros (Basulto, 1984, p 2).

Es interesante también mencionar, que son escasos los estudios que se refieren a desechos sólidos (jales), que tienen su origen en los procesos de concentración mineral, por lo que los investigadores que participaron, por separado, en las dos visitas de reconocimiento a San Francisco del Oro, propusieron la necesidad de plantear un programa de investigación a largo plazo, para el estudio de la contaminación por jales (González, et al. 1985; Gutiérrez, et al. 1986).

Este trabajo forma parte de un programa de investigación, que lleva por título, "Estudio de Contaminación por Jales en el Norte de México (Sonora, Chihuahua y Coahuila)", que tiene por objetivo general, analizar los problemas de contaminación relacionados con los depósitos de jales, en la zona (Gutiérrez, et al. 1988, p 1).

El programa de investigación referido, surge a raíz de la petición que hace la Dirección General de la Prevención, y Control de la Contaminación Ambiental de la SEDUE, a la UNAM.

Para contribuir a resolver la problemática particular de San Francisco del Oro, el presente trabajo de tesis se ha fijado los siguientes objetivos:

- Conocer la composición química de los jales y aguas de proceso, especialmente en lo que se refiere a elementos inorgánicos y cianuro.
- Relacionar la composición química de los jales y aguas, con el medio geográfico, con el fin de conocer su efecto en el ambiente de la zona en estudio.
- Plantear las hipótesis adecuadas, en torno al origen de la posible fuente de contaminación.

## CAPITULO DOS

### II ANTECEDENTES

#### 2.1. Ubicación geográfica de la zona de estudio (González, et al. 1985; Gutiérrez, et al. 1986).

La zona minera en cuestión, se localiza a unos 20 Km al suroeste-oeste, de la ciudad de Hidalgo del Parral. El poblado se extiende a lo largo del valle, y del arroyo San Francisco, que presenta una orientación general, suroeste-noreste. Está rodeado al oeste, este y sur, por elevaciones montañosas, con alturas promedio de unos 250 metros, sobre el nivel del poblado. Hacia el noreste, el valle desemboca en una amplia planicie, interrumpida por algunos lomeríos de escasa elevación (ver fig. 1.1).

Desde el punto de vista económico y social, se puede decir que el poblado, se encuentra íntimamente ligado desde sus orígenes, a la citada planta concentradora; así los técnicos y personal administrativo, se asientan en un lugar llamado "La Colonia", el cual se ubica hacia el occidente del arroyo San Francisco, en tanto que los obreros, mineros y prestadores de servicios, ocupan los terrenos aledaños, que se extienden a lo largo del valle, sobre la margen oriental del mismo arroyo (ver fig. 1.1). La empresa ocupa alrededor de 3 500 trabajadores, distribuidos en sus diferentes

plantas, de un total aproximado de 15 000 habitantes en la zona.

Como ya se había mencionado, se encuentran tres plantas concentradoras en la región; dos de ellas son contiguas, "Molino-Sulfuros" y "Oxidos" (antes llamada "Fluorita 1"), que se localizan en las cercanías del pueblo, y la tercera llamada "Fluorita 2", que se ubica al noreste de las dos plantas anteriores, y más alejada del pueblo (ver fig. 1.1).

Además de estas plantas, existen otras áreas de importancia considerable, que son las llamadas presas de jales, que son superficies destinadas a la acumulación de lodos residuales, procedentes de las plantas concentradoras antes mencionadas. A este respecto, se cuenta con dos zonas dedicadas para estos fines; la primera, se ubica en la parte central del valle (ver fig. 1.1), entre las instalaciones industriales, al pie del arroyo San Francisco y el poblado. En esta presa, se han depositado residuos desde hace varios años, que incluyen los lodos, que se produjeron durante las operaciones discontinuas de la planta "Oxidos", durante 1985; esta zona, actualmente ya no se utiliza para tal efecto por lo que sus desechos se denominan jales inactivos. La segunda área de jales, hoy en servicio, cuyos desechos se conocen como jales en activo, posee una superficie considerablemente mayor a la primera, y se ubica hacia el norte, exactamente en la margen occidental de la

desembocadura del valle, y contigua a la planta "Fluorita 2" (ver fig.1.1).

## 2.2. Dinámica de vientos (Gutiérrez, et al. 1986).

En virtud de que los datos de las estaciones meteorológicas de la zona, eran insuficientes, se planteó la posibilidad de reconocer directamente en campo, microformas del relieve de origen eólico, que permitieran corroborar y/o modificar, los incipientes datos de las estaciones meteorológicas del lugar. El mapa que aparece como figura 1.2, lo realizó el Dr. José Luis Palacio del Instituto de Geografía de la UNAM, en base a las siguientes consideraciones:

Se observaron microformas que se denominaron, "viseras eólicas", nombre enteramente convencional dado que no hay antecedentes en la bibliografía especializada. Se trata de formas ligadas a las condiciones, derivadas de la decantación en la presa de jales. Debido a la presencia de material fino, en la parte superficial, se forma una costra discontinua, que produce grietas de desecación, en donde el material arenoso suelto, que subyace a dicha capa, se pone en movimiento, socavando el soporte de la capa superficial endurecida, lo que origina que al persistir dicha capa, se formen "viseras", que indican la procedencia del viento.

También se consideraron otros vestigios eólicos, que son rasgos asociados a la presencia de pequeños obstáculos (guijarros y trozos de costra resistente), que ocasionan que del lado opuesto a la dirección del viento, se presenten superficies menos abrasadas, que al frente de dicho obstáculo, donde la abrasión es mayor. Este efecto de protección constante en los casos detectados, y las ondulaciones que presentaba el material, permitieron establecer la dirección de los vientos predominantes (ver fig. 1.2).

Otro rasgo también importante, que se localizó sobre los tubos de desfogue de los lodos residuales fue, que en el caso de una cara de los tubos (varios de ellos no todos), se encontraban cubiertos de material fino, acumulado por el viento. Todas las caras detectadas, estaban orientadas en el mismo sentido, lo que coincidía con la información proporcionada en los tres casos anteriores.

En concreto, debido a las condiciones del relieve del terreno, los vientos se ven modificados en su dirección, los cuales presentan una tendencia general, a lo largo del año, predominantemente suroeste-noreste, inclusive oeste-este.

### 2.3. Dinámica de aguas (Gutiérrez, et al. 1986).

Los datos meteorológicos indican preliminarmente, la existencia de un clima templado, con una concentración de las lluvias en los meses de julio a septiembre; y la red hidrográfica se conforma, por el arroyo San Francisco y otra corriente que a él se une.

Finalmente, los agentes de transporte por agua, se pueden clasificar de la siguiente manera:

--- Agua superficial. Que se relaciona directamente con aportes de la planta "Oxidos", al arroyo San Francisco y/o posibles lavados pluviométricos de los jales de esta planta, vertidos a dicho arroyo, que pasa a escasos 200 metros de la escuela secundaria del pueblo.

--- Agua subsuperficial. Se refiere a los aportes de agua provenientes de las presas de jales, y que tendría como destino, el manto freático de la zona de estudio. Cabe señalar, que durante el trabajo de campo, se observaron cambios evidentes en el comportamiento de la vegetación (ecotonos), en las áreas circundantes a las presas.

#### 2.4. Descripción de los procesos de concentración mineral

La siguiente información se conformó, en base a datos y documentos, proporcionados por el superintendente de la Cia. Minera San Francisco del Oro, S. A. de C. V., Ing. René Deister, además de los informes de trabajo citados como González, et al. 1985 y Gutiérrez, et al. 1986.

El conjunto de plantas, recibe el mineral mediante un sistema de funicular, que proviene de las minas de la región, conjuntamente con el de otra mina llamada "Clarines". Este material se somete a una serie de procesos fundamentalmente químicos, con el objeto de obtener concentrados, principalmente de plomo y zinc.

El proceso de concentración de la planta "Oxidos" (llamada antes "Fluorita 1"), fue desarrollado por técnicos de la propia empresa, y se basa en métodos utilizados en otros países, entre los que destaca España y Marruecos. El uso de este nuevo proceso, permitiría obtener a la empresa, concentrados de mejor calidad y además, se podrían recuperar cantidades importantes de plata y oro.

La primera parte del proceso, consiste en hacer una flotación general de sulfuros, cuyo producto se envía a la planta "Molino-Sulfuros", en donde se somete a flotación diferencial (ver fig. 2.4.1), y la segunda, tiene por

# Esquema simplificado del proceso de flotación de la planta "Oxidos"

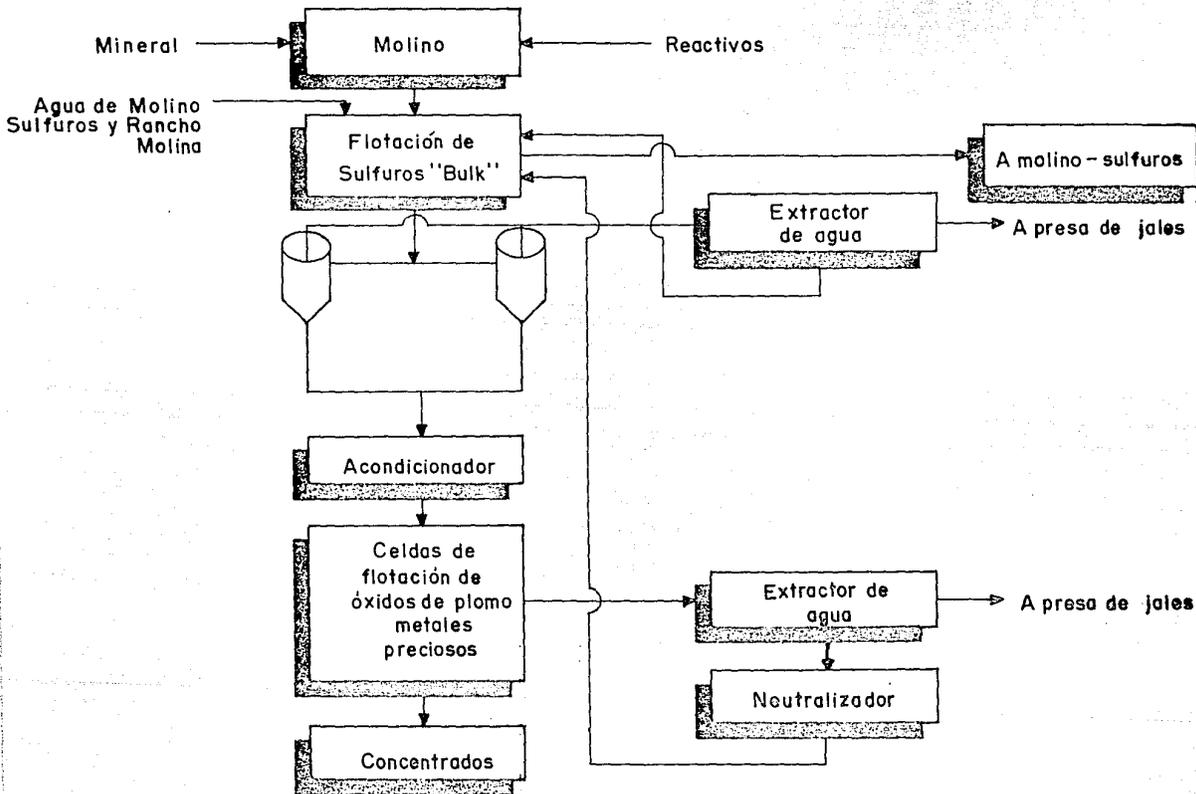


Fig. 2.4.1. Esquema simplificado del proceso de flotación de la planta "Oxidos".

objeto, flotar el contenido de metales preciosos y el óxido de plomo (massicot).

El material proveniente de las minas, se muele finamente, hasta obtener partículas de tamaño de malla 200; conjuntamente se añade, xantato isobutilico de sodio, sulfato de cobre, dietil secbutil fosfato de sodio (aeroprómotor 208) y cal (CaO); la mezcla así obtenida, se envía a las celdas de flotación, en donde se mantiene el pH entre 8.3 y 8.6 y la temperatura se ajusta a 20-26 °C. El residuo llamado "cola", se transporta a dos ciclones, en donde se separan los finos llamados "lamas", se les extrae parte del agua y se mandan a la presa de jales; en tanto que las arenas, se trasladan a las celdas de flotación de óxidos de plomo, en donde se les añade silicato de sodio, espumantes, xantatos, sulfuro ácido de sodio y ácido sulfúrico, hasta que la mezcla mantenga un pH de 6 aproximadamente.

La primera parte de la operación de la planta "Molino-Sulfuros", tiene por objeto recuperar básicamente, sulfuro de plomo (galena) y deprimir hierro (pirita) y zinc (esfalerita) y, en la segunda, obtener concentrados de mineral de zinc. El mineral se quiebra convenientemente, se humedece, y posteriormente se pasa a un molino de impacto, en donde se agrega cianuro de sodio (NaCN), cal (CaO), sulfato de zinc (ZnSO<sub>4</sub>), xantato y espumante 560 F (metil

isobutil carbinol); así mismo el pH se ajusta a 8.6-8.9 y la mezcla en estas condiciones, se manda a las celdas de flotación correspondientes.

Al residuo de la última fase de este proceso, se le añade sulfato de cobre, cal, xantato y espumante; la mezcla con pH de 9.5, se envía a la siguiente etapa de flotación, en donde se recupera principalmente sulfuro de zinc (esfalerita). La cola de esta parte del proceso, que contiene aproximadamente 15 % de fluorita y 11 % de calcita, constituye el material de la cabeza de la planta "Fluorita 2" (ver fig. 2.4.2).

La planta "Fluorita 2", que procesa la cola proveniente de "Molino-Sulfuros", tiene como objetivo principal, flotar el mineral de fluorita. El material se pasa a un espesador, en donde se recupera el agua que se utiliza para cubrir las pérdidas de la planta "Oxidos", posteriormente, el material húmedo, se somete a molienda nuevamente y se separan las lamas que se envían a la presa de jales, en tanto que al material remanente, se le adiciona sulfato de cobre, xantato isobutilico y espumante. La mezcla resultante con pH de 8.3 aproximadamente, se manda a las celdas de flotación con el propósito de hacer una recuperación general de sulfuros (ver fig. 2.4.3). El producto flotado, se envía a la planta "Molino-Sulfuros" y al residuo que contiene principalmente fluorita y calcita, se le agrega almidón cáustico y una mezcla de ácidos grasos, compuesta por 40 %

# Esquema simplificado del proceso de flotación de la planta "Molino - Sulfuros"

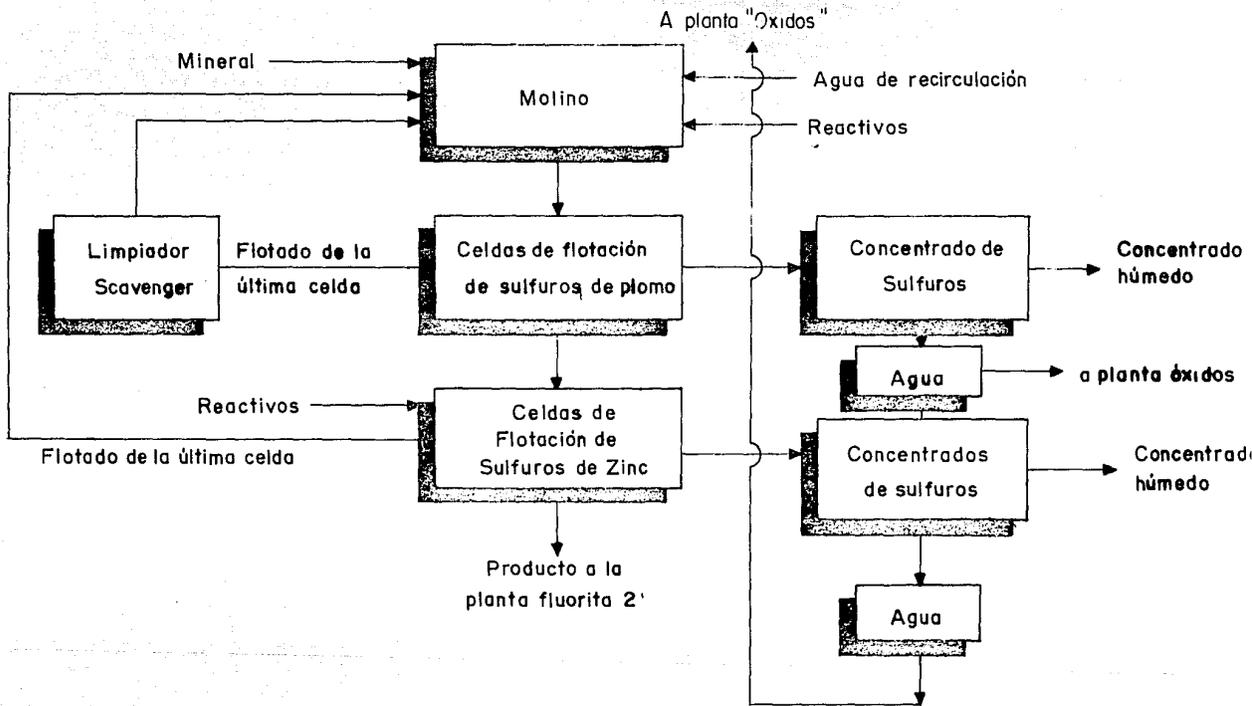


Fig. 2.4.2. Esquema simplificado del proceso de flotación de la planta "Molino - Sulfuros".

Esquema simplificado del proceso de flotación de la planta "Fluorita 2"

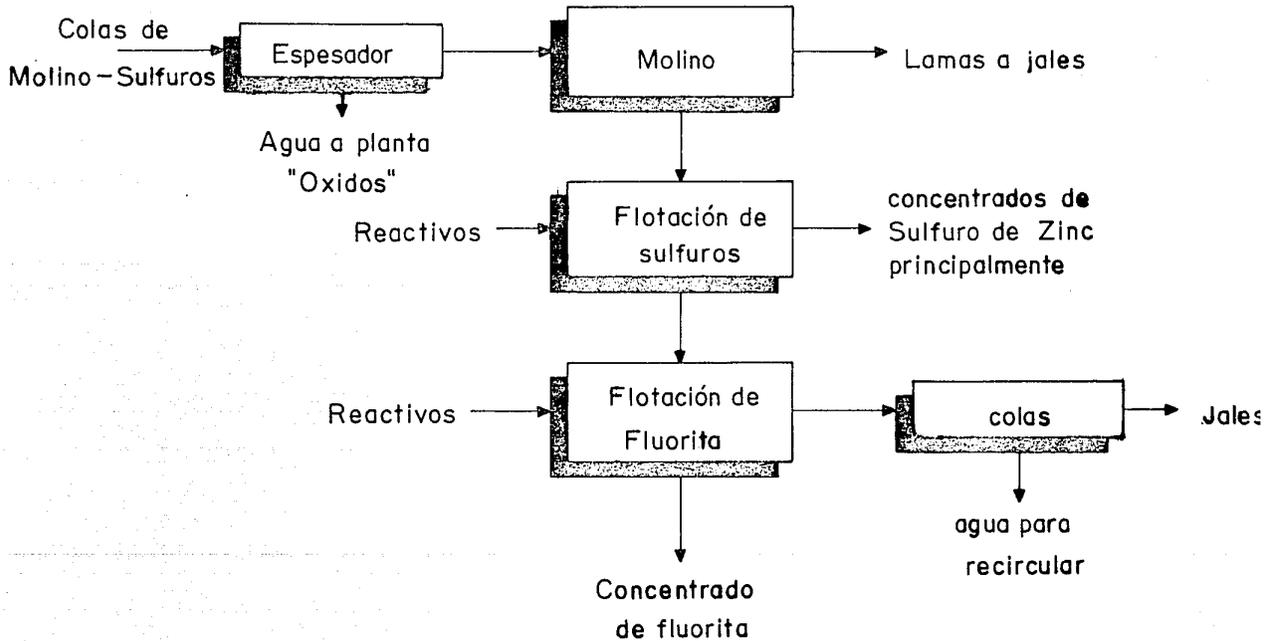


Fig. 2.43 Esquema simplificado del proceso de flotación de la planta "Fluorita 2".

de ácido linoléico, 30 % de ácido oléico y el resto de ácidos esteárico y resinico; la mezcla en conjunto con pH de 9.3, se calienta a 92 °C aproximadamente, para acelerar la reacción y, el producto flotado, que es mineral de fluorita, se seca y se almacena; al residuo de esta última fase del proceso, se le extrae el agua y se envía a la presa de jales en servicio.

## CAPITULO TRES

### III GENERALIDADES

#### 3.1. Actividad química de la superficie mineral

Con el objeto de establecer las hipótesis más adecuadas, para planear el trabajo experimental, es importante no sólo conocer de manera cualitativa, como se efectúan las operaciones de flotación, en cada uno de los procesos descritos, sino, también conocer como actúan los reactivos sobre la superficie del mineral, por lo que respecta a estabilidad de los compuestos formados en cada una de las etapas de los procesos de flotación y, comprender, como afectarían ambientalmente entre otros, sustancias asociadas a los jales como los ácidos grasos y el cianuro (ver anexo A.1).

Para que flote una partícula mineral que es más densa que el agua, es necesario modificar las propiedades de su superficie, siempre y cuando exista en ella una actividad superficial. La interacción entre una fase líquida y una sólida, es un fenómeno que se relaciona directamente, con la diferencia en la estructura molecular de ambas fases, lo que da lugar a la formación de un plano de contacto llamado, interfase. En general, la actividad química de una fase sólida, se encuentra relacionada con la insaturación

eléctrica de átomos en la superficie, lo que genera una carga eléctrica de características definidas (Bolt, et al. 1978, p 43).

El origen de la carga superficial en una partícula mineral, presenta tres casos:

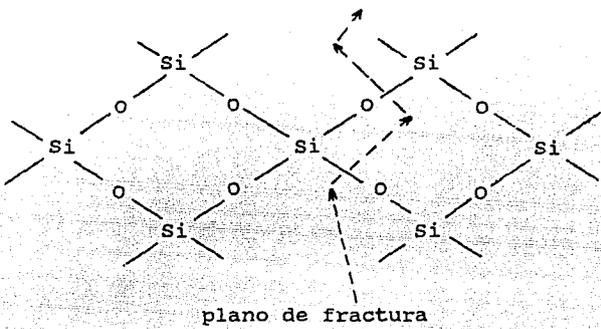
a).- Interacciones químicas específicas.

El origen de este tipo de actividad, tiene lugar cuando se presentan fracturas en el cristal, que se producen posiblemente por el efecto de molienda aplicado al material (Fuerstenau, et al. 1985, p 5; Bolt, et al. 1978, p 44).

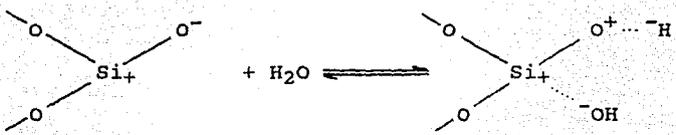
Uno de los mecanismos más comunes de generación de carga, que opera en cristales de óxidos, silicatos y sales semisolubles, es la formación y subsecuente disociación de grupos ácidos en la superficie. En el caso de óxidos cristalinos como los silicatos, el equilibrio electrostático se mantiene, por el arreglo cristalino en el que participan los iones metálicos y los iones oxígeno. Sin embargo, la esfera de coordinación en la superficie del mineral, se encuentra incompleta, por lo que la neutralidad electrostática en el cristal seco, se mantiene por los protones unidos a los oxígenos de la capa terminal. Así, cuando el agua se pone en contacto con los protones, tiene lugar una disociación, que depende de la concentración de éstos en la fase líquida, es decir del pH.

Un ejemplo es el caso del cuarzo, en donde el ácido silícico de la superficie, se disocia para producir iones en solución, dejando a la superficie cargada negativamente, con grupos silicato a pH 3, como se muestra en el siguiente conjunto de reacciones:

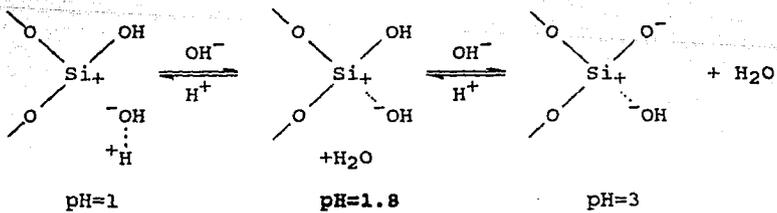
I



II



III



Cuando el pH disminuye por debajo de 1.8, la reacción se invierte y la superficie adquiere carga positiva, lo que indica una estrecha relación, entre la naturaleza activa de la superficie y el pH. Es importante señalar, que existe un valor particular de pH, en el que la superficie del mineral es eléctricamente neutra, este valor de pH, en el que la actividad química de la superficie es mínima, recibe el nombre de punto de carga cero, que en inglés se representa como PZC, y que en el caso del cuarzo se alcanza a pH de 1.8 (Bolt, et al. 1978, p 45 ; Fuerstenau, et al. 1985, p 5).

b).- Disolución preferencial de iones.

Otra manera de que se produzca una superficie activa, es cuando la superficie de un mineral se ve afectada, por el contacto con moléculas de agua, las cuales por su carácter polar, asociadas a la alta energía de hidratación, de los iones de la superficie del mineral, tienden a penetrar en la estructura del cristal, debilitando sus enlaces y provocando la disociación de los iones de la superficie. La carga de la superficie, por lo tanto, dependerá del ión que tenga el menor valor negativo de la energía libre de hidratación, como se puede ver en los valores que aparecen en el cuadro 3.1.1 (Bolt, et al. 1978, p 43 ; Fuerstenau, et al. 1985, p 8).

**CUADRO 3.1.1** Predicción del signo de la carga de la superficie para halogenuros de plata mediante la energía libre de hidratación de los iones gaseosos.

SAL	$K_{SP}$	PZC	$-\Delta G_h^-$	$-\Delta G_h^+$
		pAg	(Kcal/mol)	(Kcal/mol)
AgCl	$1.7 \times 10^{-10}$	4.0	83.0	105.4
AgBr	$5.0 \times 10^{-13}$	5.4	76.0	105.4
AgI	$8.5 \times 10^{-17}$	5.5	66.7	105.4
Signos del potencial de la superficie				
SAL		PREDICHO	EXPERIMENTAL	
AgCl		negativo	negativo	
AgBr		negativo	negativo	
AgI		negativo	negativo	
Fuente: Fuerstenau, et al. 1985, p 6				

c).- Sustitución isomórfica.

Este mecanismo consiste en la sustitución de un elemento, por otro sobre la superficie del mineral. Por ejemplo, en la estructura de las arcillas, el equilibrio electrostático se ve afectado por la sustitución de iones  $Si^{+4}$  y  $Al^{+3}$ , por otros cationes de tamaño similar de menor valencia, que finalmente producen en conjunto, un exceso de carga positiva (Bolt, et al. 1978, p 44 ; Fuerstenau, et al. 1985, p 7).

### 3.2. Modelos de superficie activa



Cuando un mineral se encuentra frente a una fase acuosa, independientemente del origen de la carga en su superficie, ésta se compensa con otra carga de igual magnitud, distribuida en la fase acuosa. El conocimiento de los modelos de la distribución de esta fase acuosa, es importante, porque son útiles para comprender los fenómenos de flotación que se describirán más adelante.

Los casos de superficies activas, del tipo de interacciones químicas específicas y sustitución cristalina, se pueden comprender mejor en función del modelo de Stern, que contempla la combinación de la monocapa de Helmholtz, con la capa difusa de Gouy-Chapman, de lo que resulta, el modelo de la doble capa difusa (Castellan, 1987, p 461; Bockris, et al. 1973, p 749).

El modelo de la doble capa difusa, que se presenta en la figura 3.2.1, representa la caída de potencial del sistema, que parte de la capa 1, que representa a los iones superficiales del mineral, que determinan el potencial de la superficie activa, la capa 2 que forma un plano de contraiones hidratados, que se identifican con el plano de Stern y, por último, la capa 3 que contiene distribuidos de manera difusa, al resto de los contraiones hidratados.

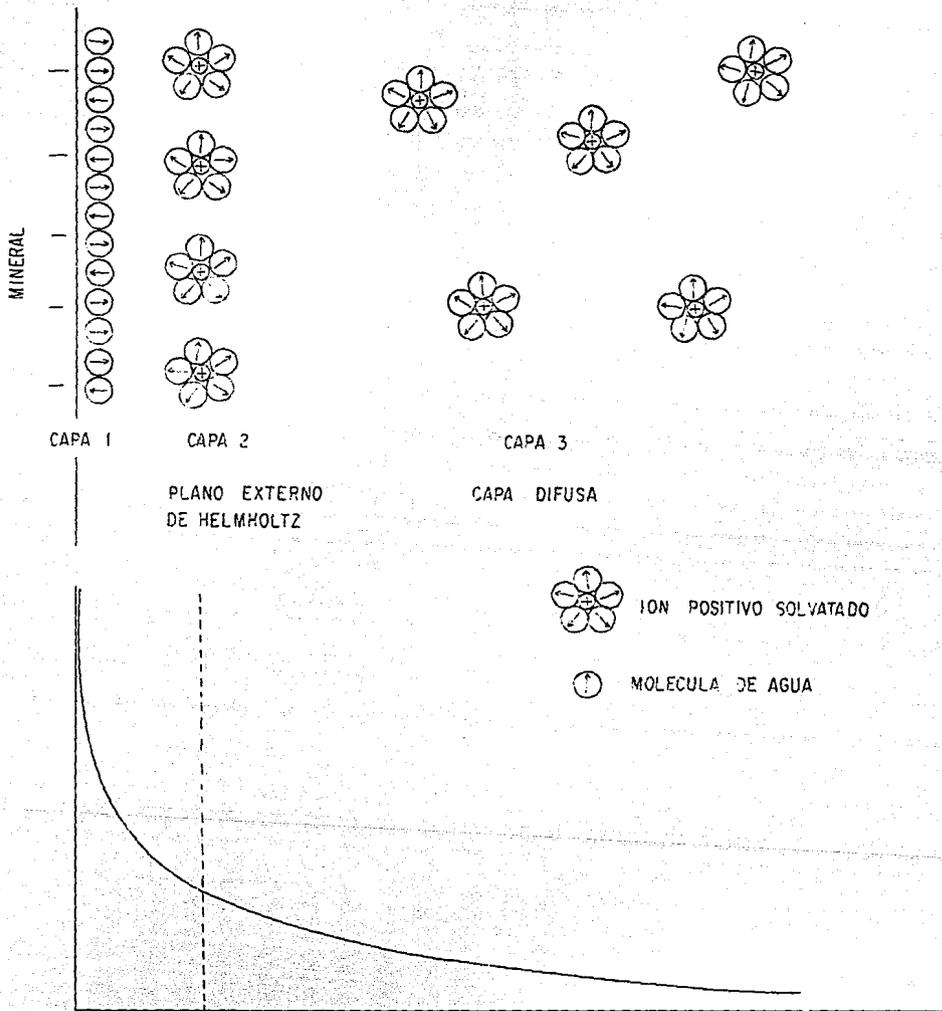


Fig. 3.2.1. Representación esquemática de la caída de potencial en el modelo de la doble capa difusa

Para el caso de superficies activas, del tipo de disolución preferencial de iones, el modelo de Stern, también se aplica pero con la modificación que Graham prevee, el doble plano de Stern (Castellan, 1987, p 459). En la figura 3.2.2, se muestra la caída de potencial del sistema de la triple capa, en donde se puede apreciar que en la capa 1, aparecen los iones superficiales del mineral, que determinan el potencial de la superficie activa, en la capa 2, se presenta un plano de máximo acercamiento, que contiene iones adsorbidos a la superficie activa y que recibe el nombre de plano interno de Helmholtz; en la capa 3, que se encuentra más alejada, se ubica otro plano que contiene a los contraiones hidratados, que recibe el nombre de plano externo de Helmholtz y, finalmente, aparece la capa difusa, que empieza a partir del plano externo de Helmholtz (Bockris, et al. 1973, p 750; Bolt, et al. 1978, p 46).

### 3.3. Algunos aspectos sobre flotación.

#### 3.3.1. Definiciones y conceptos.

El método de separación mineral, basado en algo semejante a la flotación, tiene un pasado muy remoto. Por ejemplo, Herodoto en el siglo XV antes de Cristo, relataba la separación de granos de oro a partir de arena, utilizando para tal efecto, un lecho de plumas engrasadas, mediante el cual, se lograba la separación de los granos de oro, gracias

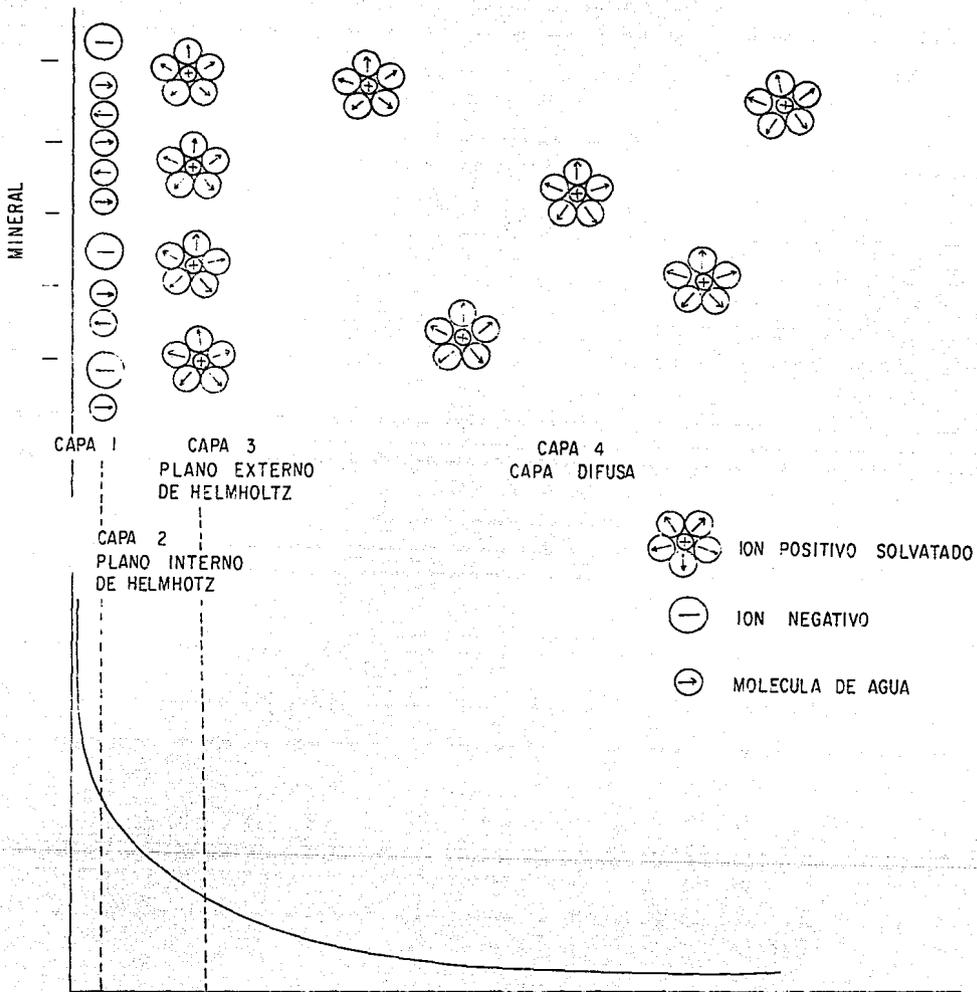


Fig. 3.2.2. Representación esquemática de la caída de potencial en el modelo de la triple capa difusa.

a la afinidad que tenían por la grasa (Glembotskii, et al. 1972, p 3). Por lo tanto, la flotación se relaciona estrechamente con las propiedades fisicoquímicas de la superficie de la partícula mineral. La flotación entendida como proceso de separación, consiste a manera de definición, en la preparación selectiva de las condiciones superficiales de la partícula, que tiene por objeto, provocar la adhesión de la fase gaseosa a la fase sólida deseada y producir aglomerados sólido-gas, en tanto que la fase sólida no deseada, forma especies químicas que se asocian con la fase acuosa, que dan lugar a la parte precipitada o deprimida del material (Fuerstenau, et al. 1985; Glembotskii, et al. 1972).

La aparición y desarrollo de la flotación, como proceso de concentración fisicoquímica, data de las últimas tres décadas del siglo XIX, cuando se hicieron grandes avances en la investigación de sustancias de superficie activa, desde entonces, la flotación se convirtió en una operación de separación selectiva llamada, flotación diferencial, que presenta las siguientes variantes:

**Flotación por película.**- Consiste en distribuir el mineral finamente dividido, sobre una superficie de agua, en donde las partículas de carácter hidrofóbico, permanecen en la superficie del agua y se colectan como producto de la

flotación, mientras que las partículas hidrofílicas permanecen suspendidas en la fase acuosa.

**Flotación por aceite.**- Este método es semejante a la operación de separación por película, pero es más eficiente. Consiste en esparcir las partículas minerales, en un medio acuoso que contenga aceite disperso, de tal manera que las partículas que floten, sean aquellas que tienen afinidad por el aceite.

**Flotación por espuma.**- Este método que es el que se usa con más frecuencia y consiste en términos generales, en modificar las propiedades superficiales de las partículas minerales, mediante el uso de activadores, espumantes y colectores, con el objeto de hacer que algunas partículas se adhieran a las burbujas de aire, en tanto que las otras permanezcan en el medio acuoso, dando como resultado, la levitación de los agregados sólido-aire a la superficie, para conseguir de esta forma, la concentración y separación de los sólidos deseados (Glembotskii, et al. 1972, p 2; Fuerstenau, et al. 1985, p 1).

Las sustancias químicas utilizadas en la flotación, tienen una función específica dentro del proceso, e influyen en las condiciones de operación como el pH, la temperatura y el tamaño de partícula.

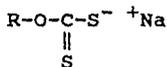
Los activadores también llamados reguladores, que se utilizan en las operaciones de flotación, son agentes químicos, que modifican las características de la superficie de la partícula y tienen por objeto, precipitar (deprimir), mantener en suspensión o flotar alguna especie en particular. Así, por ejemplo, en el caso de la flotación de esfalerita, el sulfato de cobre es un activador que altera la superficie de la partícula, mediante una sustitución isomórfica, que permite la reacción con colectores del tipo xantato; en tanto que el sulfato de zinc, es un activador depresor transitorio, cuya acción mediante el aumento de concentración, opera en el sentido de desplazar el equilibrio químico, que previene la reacción del colector xantato con la esfalerita, para evitar la flotación de la galena en la recuperación de esfalerita.

Un ejemplo de agente regulador depresor, es el cianuro de sodio, el cual, tiene la función de bloquear los centros de reacción en la piritita y evitar de esta manera la formación de dixantógeno superficial, proporcionando a la partícula características hidrofílicas (Fuerstenau, et al. 1985, p 70).

Los espumantes que son agentes tensoactivos, aumentan la superficie de contacto del aire, mediante el suministro de burbujas necesarias, que tienen como finalidad la adhesión del aire a las partículas hidrofóbicas.

Los colectores son compuestos de tipo orgánico, que presentan en su molécula una parte polar y otra no polar. La parte polar, reacciona químicamente (por quimisorción) con una especie definida sobre la superficie de la partícula, mientras que la parte no polar, se orienta hacia el medio acuoso, dando como resultado, que la partícula adquiera propiedades hidrofóbicas y se adhiera a la fase gaseosa proporcionada por el agente espumante. Como ejemplo de colectores, se tienen a los carboxilatos (ácidos grasos), sulfonatos, alquil sulfatos, ciertos agentes quelatantes y sulfhidrilos (Fuerstenau, et al. 1985, p 20).

En virtud de que más adelante se hace referencia a los colectores de tipo sulfhidrilo, en este capítulo, sólo se mencionarán algunos datos importantes de los xantatos, compuestos que pertenecen a este grupo de colectores y cuyo uso esta muy difundido; su fórmula estructural es la siguiente:



en donde R representa una cadena hidrocarbonada.

Los xantatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, son muy solubles en agua. Por ejemplo, la solubilidad del etil

xantato de sodio es de 8 moles/litro, en tanto que los xantatos de metales pesados como el zinc o el plomo, son prácticamente insolubles, como se puede ver en el cuadro 3.3.1; esto es importante, porque la flotabilidad de una partícula mineral, depende de la insolubilidad del xantato metálico formado sobre la superficie.

CUADRO 3.3.1 Productos de solubilidad de diversos xantatos metálicos.

XANTATO METALICO	PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD
Etil xantato de zinc	$4.9 \times 10^{-9}$
Amil xantato de zinc	$1.6 \times 10^{-12}$
Octil xantato de zinc	$1.5 \times 10^{-16}$
Etil xantato de plomo	$2.1 \times 10^{-17}$
Amil xantato de plomo	$1.0 \times 10^{-24}$
Etil xantato de cobre I	$5.2 \times 10^{-20}$

Fuente: Fuerstenau, et al. 1985, p 28

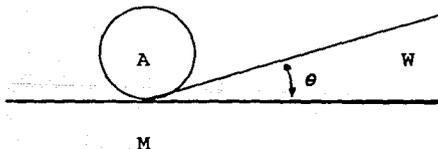
Una característica importante del colector xantato, es que su solubilidad disminuye a medida que la cadena hidrocarbonada aumenta, lo cual se refleja en las propiedades hidrofóbicas proporcionadas a la partícula. Esto indica, que para proporcionar características hidrofóbicas a una partícula, se puede utilizar una alta concentración de xantato de cadena corta, o una baja

concentración de xantato de cadena larga. (véase la fig. 3.3.1). Cabe también hacer notar, que la estabilidad del xantato formado sobre la superficie de la partícula, es importante, ya que de ello depende el pH de la operación de flotación (ver la fig. 3.3.2).

### 3.3.2. Principios termodinámicos de la flotación.

La flotabilidad de una partícula mineral, depende como ya se ha mencionado, de las características hidrofóbicas que adquiere su superficie y, por lo tanto, también de la afinidad de la partícula por la fase gaseosa.

El grado de flotabilidad de una partícula, se puede medir mediante el ángulo de contacto " $\theta$ ", que relaciona las fases sólido, líquido y gas; sus valores indican el grado de hidratación o el carácter hidrofóbico de una superficie. El siguiente esquema muestra como se relacionan las tres fases:



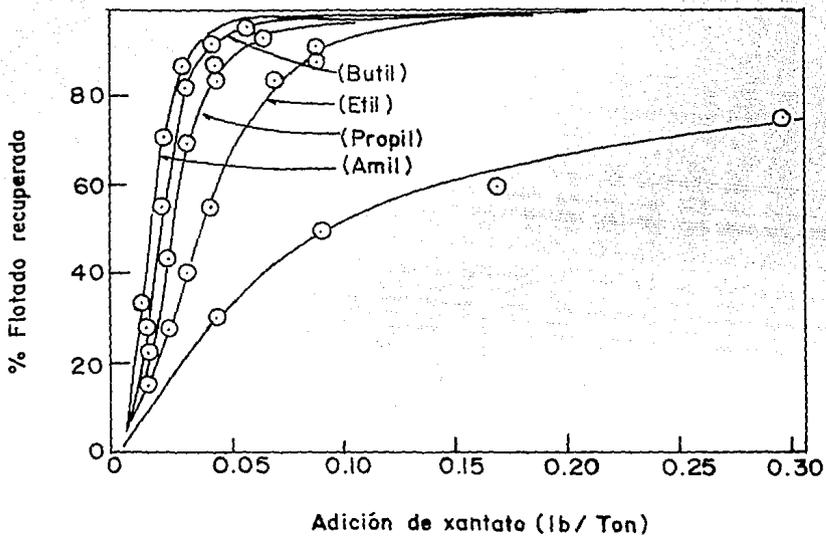


Fig. 3.3.1. Recuperación de galena flotada en función de la adición de xantato.

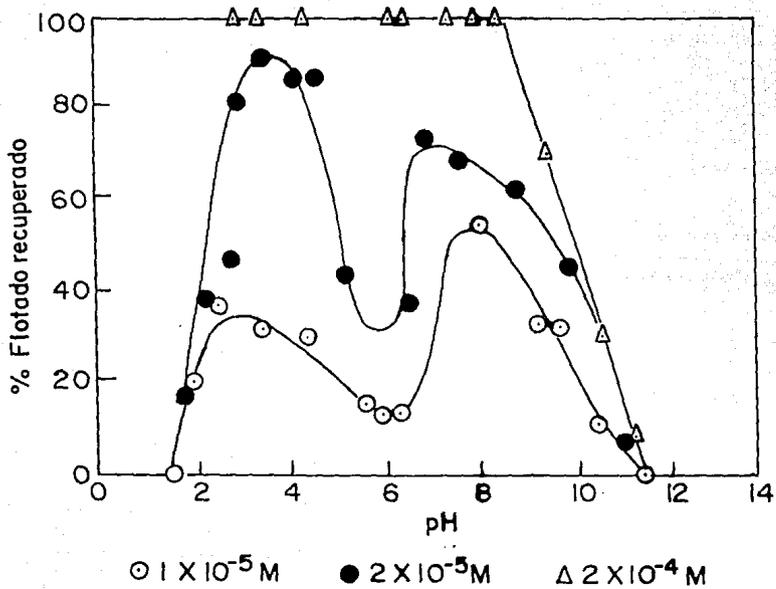


Fig. 3.3.2. Recuperación de pirita en función del pH.

Fuente: Fuerstenau, et al. 1985, p 77.

en donde A representa la fase gaseosa que es el aire, W representa la fase líquida como el agua y M, la fase sólida que es el mineral. Para ángulos de contacto con valor de cero, las propiedades hidrofóbicas de la partícula son prácticamente nulas, en cambio para ángulos de  $180^\circ$  es total.

En términos generales, en las interfases del sistema sólido-líquido-gas, existe una cierta cantidad de energía que se identifica numéricamente con la tensión superficial, por lo que se pueden relacionar las energías de todas las interfases, mediante la ecuación de Young, de la siguiente manera:

$$T_{MA} = T_{MW} + T_{AW} \cos \theta$$

en donde T representa la tensión superficial en cada sistema y  $\theta$ , es el ángulo de contacto.

Cuando  $\theta$  tiende a cero:

$$T_{MA} = T_{MW} + T_{AW}$$

que es el caso, cuando la superficie tiene adhesión completa a la fase líquida, es decir, que adquiere propiedades hidrofílicas.

Cuando  $\theta$  tiene el valor de  $180^\circ$ :

$$T_{MA} = T_{MW} - T_{AW}$$

que es el caso de adhesión perfecta a la fase gaseosa, es decir, cuando la partícula adquiere propiedades hidrofóbicas (Fuerstenau, et al. 1985, p 3).

El ángulo de contacto, no sólo es un instrumento útil para estimar el grado de flotación de un material, sino que relacionado con la energía libre, también proporciona un criterio químico, que permite conocer la magnitud del fenómeno de flotación, que se puede expresar de la siguiente manera. Partiendo de la ecuación de Young:

$$T_{MA} = T_{MW} + T_{AW} \cos \theta \text{ -----(1)}$$

y de la ecuación de Dupré (Fuerstenau, et al. 1985, p 3)

$$\Delta G = T_{MA} - (T_{MW} + T_{AW}) \text{ -----(2)}$$

y sustituyendo (1) en (2):

$$\Delta G = T_{AW} (\cos \theta - 1) \text{ -----(3)}$$

La ecuación (3), expresa a través de la energía libre, el proceso de unión de la burbuja de aire con el sólido y es

espontáneo, cuando adquiere valores negativos para todos los ángulos de contacto finitos (Fuerstenau, et al. 1985, p 3).

### 3.4. Flotación y depresión de minerales.

#### 3.4.1. Galena.

El nombre de galena procede de la palabra latina "galena", que significa mena de plomo y que constituye el sulfuro de plomo  $PbS$ . Se compone de 86.6 % de  $Pb$  y 13.4 % de  $S$ , contiene impurezas de hasta 1 % de  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Bi$ ,  $Fe$ ,  $As$ ,  $Sb$ ,  $Mo$ ,  $Mn$ ,  $U$ , etc., y en la variedad selenífera  $Se$ . Cristaliza en el sistema del  $NaCl$  y la célula cristalina elemental, tiene como base la estructura cúbica centrada en las caras, por tanto, el número de coordinación para el plomo y el azufre es de 6.

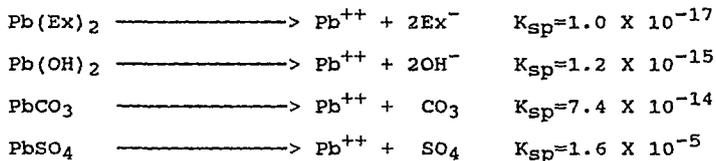
La galena es de color gris plomo, de peso específico 7.4-7.6 y se encuentra asociada a otros minerales como piritita ( $FeS_2$ ) y esfalerita ( $ZnS$ ) entre otros, así como también a minerales no metálicos como el cuarzo, la calcita, la barita y la fluorita ( $CaF_2$ ), etc., (Betejtin, 1970, p 201).

Debido a que la galena se presenta asociada a otros minerales como la esfalerita, se requiere aplicar la flotación diferencial para su separación, por lo que el uso

de colectores, es importante para proporcionar las características hidrofóbicas necesarias al mineral.

El colector más común para flotar la galena, es un sulfhídrido aniónico conocido como xantato (sección 3.3.1), el cual reacciona con la partícula de dos maneras:

a).- La primera consiste, en la formación de una monocapa de xantato quimiadsorbido, que en el modelo de la triple capa, comprende el plano interno de Helmholtz y que se forma por la sustitución de iones como el carbonato, sulfato, tiosulfato o hidróxilo sobre cada ión de plomo. La monocapa así formada, constituye una fase estable que difícilmente se destruye cuando se disuelve en acetona, lo cual se debe a que la solubilidad del etil xantato de plomo, es menor, en comparación con la de sus carbonatos, sulfatos o hidróxidos como se puede ver a continuación:

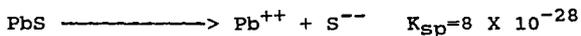


en donde  $\text{Ex}^-$  representa al ión etil xantato (Fuerstenau, et al. 1985, p 54, 56).

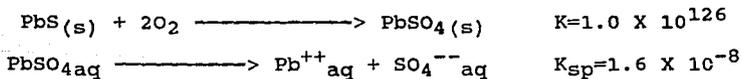
b).- La segunda, también consiste en la formación de xantato de plomo, pero no quimiadsorbido, sino formando una capa

difusa que se encuentra a partir del plano externo de Helmholtz y que rodea la superficie de la partícula. Dicha capa difusa, se mantiene unida por sí misma a través de atracciones electrostáticas, de tipo dipolo-instantáneo dipolo-instantáneo, provenientes del desequilibrio eléctrico producido por las cadenas hidrocarbonadas, por lo que esta fase, al ser menos estable que la monocapa, se puede disolver con sustancias orgánicas como la acetona.

La formación de xantato de plomo, que da origen a la capa difusa, se produce cuando reacciona el ión xantato con los iones plomo, no obstante, que la solubilidad de la galena es limitada.

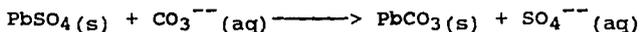


Sin embargo, el sulfuro de plomo puede oxidarse para formar sulfato de plomo, cuya solubilidad es mayor:

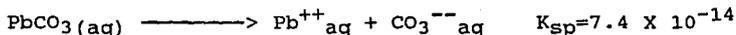


inclusive cuando la presión de oxígeno en el aire es de 0.2 atm, la oxidación del sulfuro de plomo en la superficie a tiosulfato y sulfato, se efectúa en forma espontánea con sistemas expuestos al aire (Fuerstenau, et al. 1985, p 56).

Una vez que el ión plomo se encuentra soluble, se efectúa una reacción metatética de tiosulfatos y sulfatos de la superficie, por carbonatos, como se indica en la siguiente reacción:

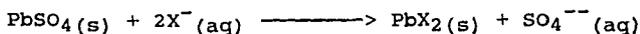
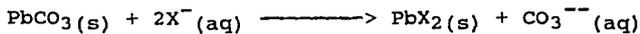


y aunque la solubilidad del carbonato de plomo es menor que la del sulfato correspondiente, como se indica en la siguiente reacción:



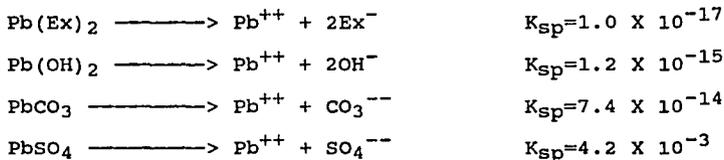
la adición de sulfato de zinc como activador, ocasiona que se forme preferentemente el sulfato de plomo, lo cual favorece la producción de iones plomo así como también el xantato de plomo (Fuerstenau, et al. 1985, p 57).

Finalmente, se realiza la sustitución metatética del carbonato, sulfato o tiosulfato de plomo en la superficie por xantato, de la siguiente manera:



La formación del xantato de plomo y la relativa insolubilidad de éste, que conforma la monocapa así como la

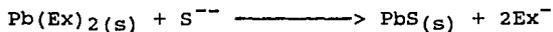
capa difusa, es la responsable de que la partícula mineral de la galena, adquiera propiedades hidrofóbicas, como se puede ver en las siguientes constantes de solubilidad:



La flotación de galena se efectúa generalmente a pH 8-9, debido a que a este pH, el xantato de plomo es más estable que el carbonato, sulfato o tiosulfato de plomo (Fuerstenau, et al. 1985, p 57).

En ocasiones también es importante deprimir a la galena, con el objeto de flotar otro tipo de minerales; en este caso, es necesario modificar las condiciones de reacción para la aplicación de la flotación diferencial.

La depresión de galena se puede efectuar, mediante la reacción con sulfuro de sodio, de acuerdo con la siguiente reacción:



(ver fig.3.4.1)

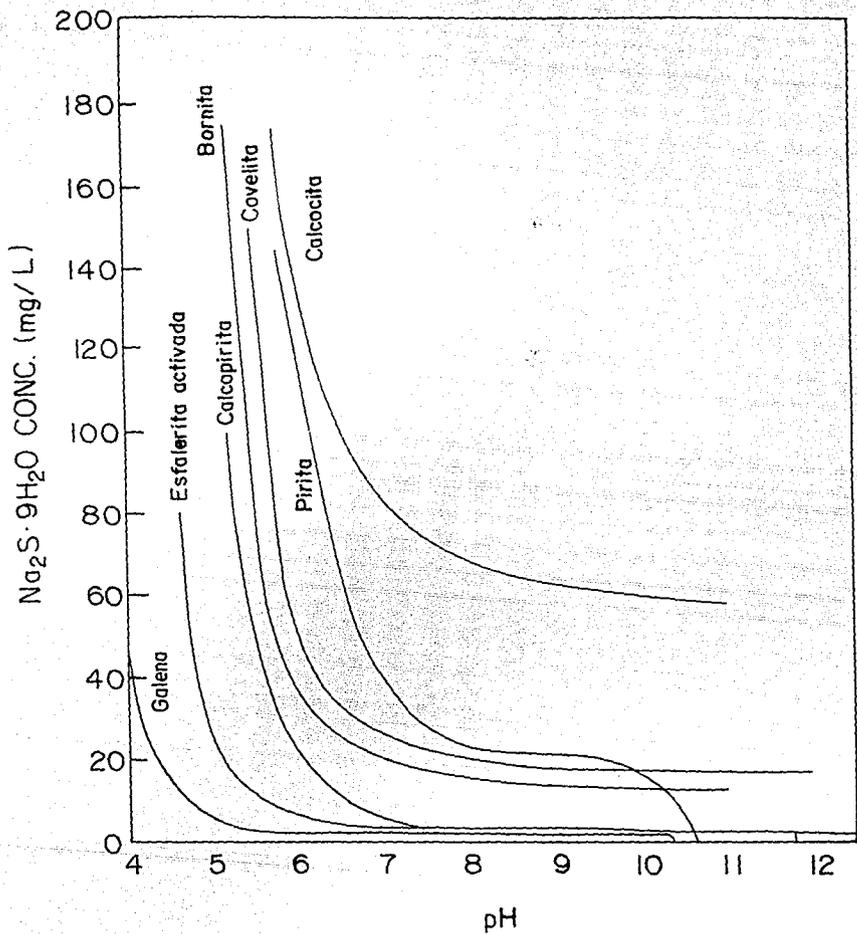


Fig. 3.4.1. Curvas de contacto para diversos sulfuros minerales con adiciones de sulfuro de sodio.

Con respecto a la depresión de galena, en presencia de cianuro de sodio, "el ión cianuro no se acompleja con el ión plomo a concentraciones moderadas, por lo tanto, la concentración de cianuro de sodio, no afecta el contacto de la fase gaseosa sobre la superficie del mineral" (Fuerstenau, et al. 1985, p 62) (ver fig. 3.4.2).

#### 3.4.2. Esfalerita.

El nombre de este mineral, procede de la palabra "sfaleros", que significa engañoso, debido a que tiene características completamente distintas, a las correspondientes de los sulfuros metálicos corrientes que constituyen al sulfuro de zinc (ZnS). La esfalerita existe en dos variedades, la blenda y la wurtzita, cuya composición en ambas es de 67.1 % de Zn y 39.2 % de S. Las dos variedades presentan impurezas principalmente de Fe (hasta de 20 %), Cd (hasta de 1 %), In, Ca, Mn y Hg.

La variedad blenda que es de color pardo, marrón o negro, cristaliza en el sistema cúbico de cuerpo centrado, y tiene número de coordinación 4, tanto para el azufre como para el zinc; tiene peso específico de 3.9-4, y se encuentra asociada principalmente a la galena (PbS), pirrotita (FeS) y calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>). La esfalerita se descompone con relativa rapidez, formando sulfito de zinc, que es soluble en agua.

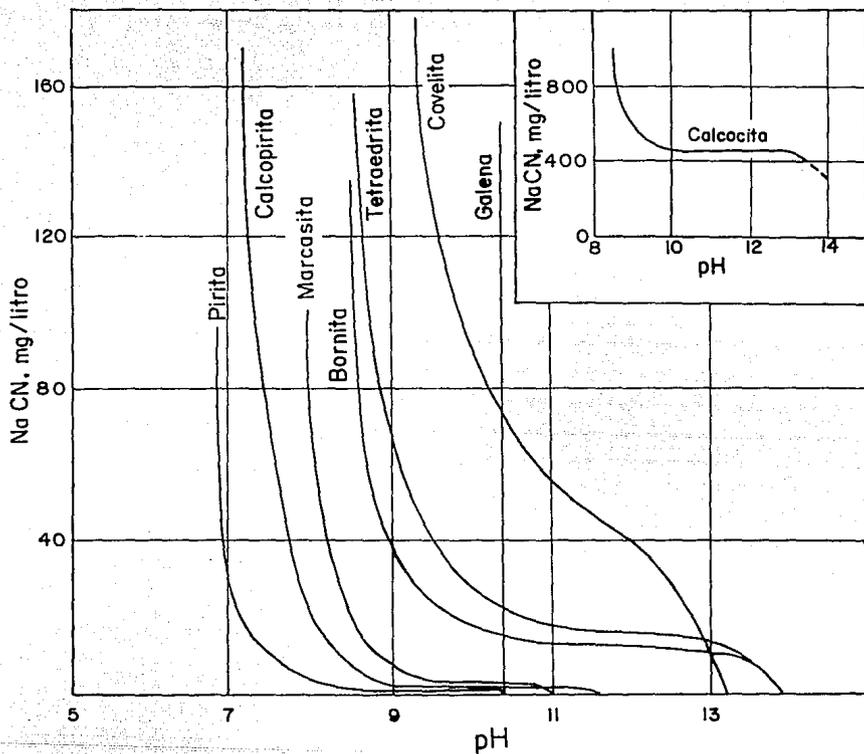


Fig. 3.4.2. Curvas de contacto para diversos sulfuros minerales con adiciones de cianuro de sodio

Fuente . Kirk, et al. 1962, p. 183 y Kirk, et al. 1980, vol 10, p 537

La wurtzita, es una variedad que contiene cadmio en más del 1 % y sus coloraciones, que van del claro hasta el negro, dependen de la cantidad de impurezas de Fe. También se asocia con minerales de blenda. Tiene peso específico de 3.5-4, cristaliza en el sistema hexagonal y tiene número de coordinación de 4, para ambos iones.

Un dato importante, es que cuando se calcinan los minerales polimetálicos de zinc, se produce el ZnO, que se volatiliza conjuntamente con los gases que se desprenden (Betejtin, 1970, p 204-206; Huheey, 1981, p 56, 62).

La asociación de otros minerales a la esfalerita, es una de las razones por las que se tiene que someter a flotación diferencial.

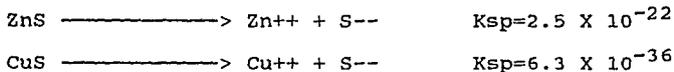
En principio la flotación de esfalerita, se efectúa en forma similar a la de la galena. El colector xantato se adsorbe en dos etapas: la primera, involucra la quimisorción de una capa inicial de xantato en el plano interno de Helmholtz; en tanto que, la segunda, produce la formación de xantato de zinc en el plano externo de Helmholtz y en la capa difusa, que rodean la superficie de la esfalerita. El xantato del plano interno de Helmholtz, se puede eliminar lavando con piridina, mientras que el xantato del plano externo de Helmholtz y la capa difusa, se pueden eliminar mediante el lavado con agua. Esto sugiere que los xantatos de zinc, son

más solubles que los de plomo (Fuerstenau, et al. 1985, p 68).

La flotación de esfalerita depende del tipo de xantato utilizado, la concentración del mismo y el efecto del activador.

En la figura 3.4.3, se puede ver que la relación entre la concentración del colector y el tamaño de la cadena hidrocarbonada, es inversa. Así, una vez que se selecciona el xantato en la concentración adecuada, la flotación de la esfalerita depende del manejo del activador.

La activación consiste en agregar un ión metálico, que forme un sulfuro menos soluble que el sulfuro de zinc (Fuerstenau, et al. 1985, p 71), como por ejemplo  $\text{Cu}^{+2}$ :



Otros iones que se utilizan como activadores son, entre otros, el  $\text{Pb}^{++}$  y el cadmio, sin embargo, el activador más común, es el sulfato de cobre, el cual produce iones  $\text{Cu}^{++}$  que desplazan al zinc del cristal de la esfalerita en forma rápida, hasta en tres niveles. El intercambio sigue una ley de velocidad típica de sistemas controlados por difusión (Fuerstenau, et al. 1985, p 71).

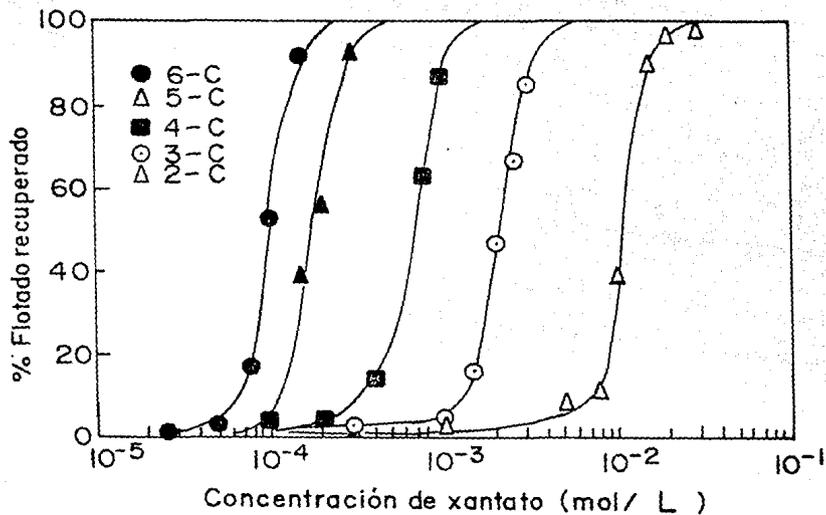
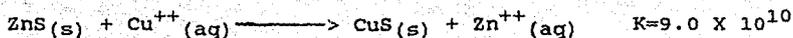
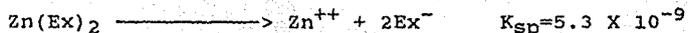
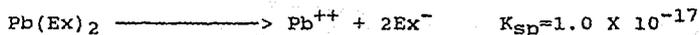
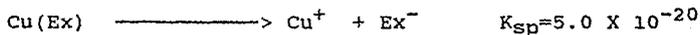


Fig. 3.4.3. Recuperación de estalerita como una función de la concentración de xantato y longitud de la cadena hidrocarbonada a pH 3-5.

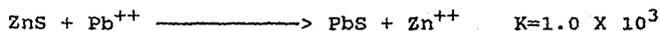


Una vez formado el sulfuro de cobre, que es menos soluble que el sulfuro de zinc, la flotación de esfalerita sigue el mismo patrón de reacción que la galena frente al colector xantato. Se forman los xantatos correspondientes de zinc, cobre y plomo, de los cuales el menos soluble es el de cobre como se puede ver enseguida:



esto significa que, las propiedades hidrofóbicas de las partículas de esfalerita, provienen principalmente de la formación del xantato de cobre sobre la superficie.

Algunas veces conviene deprimir la esfalerita, por lo que es necesario realizar una desactivación. Este proceso consiste en evitar la formación de sulfuros, que sean más estables que el sulfuro de zinc, mediante el aumento de la concentración de sulfato de zinc, ya que un exceso de iones zinc, favorece la formación de ZnS, como lo indica la siguiente reacción:



En presencia de iones plomo, se forma preferentemente el xantato de plomo, que es menos soluble que el xantato de zinc.

Otro aspecto que contribuye a la depresión de la esfalerita, es la formación de coloides de sales de zinc, que también conforman la capa difusa, la cual incluye hidróxidos, carbonatos, sulfitos y cianuros (Fuerstenau, et al. 1985, p 68).

### 3.4.3. Pirita.

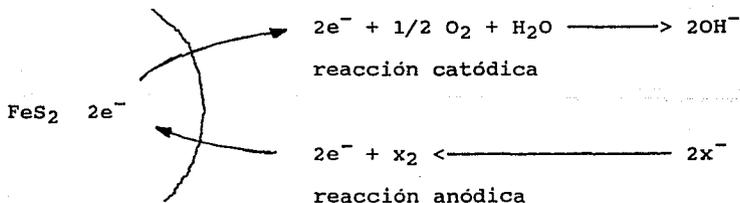
El mineral llamado pirita, es el sulfuro de hierro de fórmula  $FeS_2$ , cuyo nombre proviene de la palabra griega "pyros", que significa fuego, tal vez por la relación que guarda con la propiedad de producir chispas cuando se golpea. La pirita se compone de 46.6 % de hierro y 53.4 % de azufre y contiene principalmente impurezas de Co, Ni, As y algunas veces Cu, Au y Ag. Cristaliza en el sistema cúbico, es de color brillante y tiene peso específico de 4.9-5.2. Algunas piritas contienen cantidades importantes de cobre, zinc, oro y selenio que se extraen por procedimientos especiales (Betejtin, 1970, p 20).

Cuando se concentran los minerales como la galena y la esfalerita, es necesario deprimir la pirita y como la flotación diferencial se relaciona con la depresión de

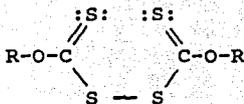
pirita, mediante la adición de cianuro, resulta importante conocer como se flota este mineral.

La flotación de pirita se lleva a cabo, a través de un proceso completamente diferente al seguido por la galena y la esfalerita. En este caso, la especie responsable de la flotación es el dixantógeno, que se forma sobre la superficie de la partícula mineral.

En virtud de que los sulfuros presentan características de conductor eléctrico, la superficie de la pirita se comporta como un mosaico de áreas catódicas y anódicas, lo que favorece que se lleven a efecto, reacciones de tipo electroquímico. La formación de dixantógeno, se lleva a cabo a través de la oxidación anódica del ión xantato, sobre la superficie de la pirita, acoplada a una reducción catódica del oxígeno adsorbido como gas, según se muestra en la siguiente reacción:



en donde  $x_2$  representa el dixantógeno, cuya fórmula es:



El azufre del dixantógeno, se coordina al hierro del cristal de la pirita, lo que le proporciona propiedades hidrofóbicas a la partícula mineral (Fuerstenau, et al. 1985, p 75).

La depresión de pirita, consiste en el bloqueo de los centros activos (catódicos y anódicos), ya que al formarse compuestos más estables en la superficie, se evita el proceso electroquímico que da origen a la formación de dixantógeno. Este bloqueo se efectúa con cianuro de sodio, pues se forman hexacianoferratos de alta estabilidad, que proporcionan propiedades hidrofílicas a la partícula mineral. En la figura 3.4.4, se puede apreciar que a pH 8.7-8.9 y con una concentración de cianuro de potasio de  $6 \times 10^{-3}$  M, el porcentaje de pirita flotado es casi cero (Fuerstenau, 1976, p 473).

El ión cianuro es una especie química, que se coordina con facilidad con casi todos los metales, sin embargo, existe una prioridad en la formación, que va de acuerdo a los valores de sus constantes de estabilidad, como se muestra enseguida:

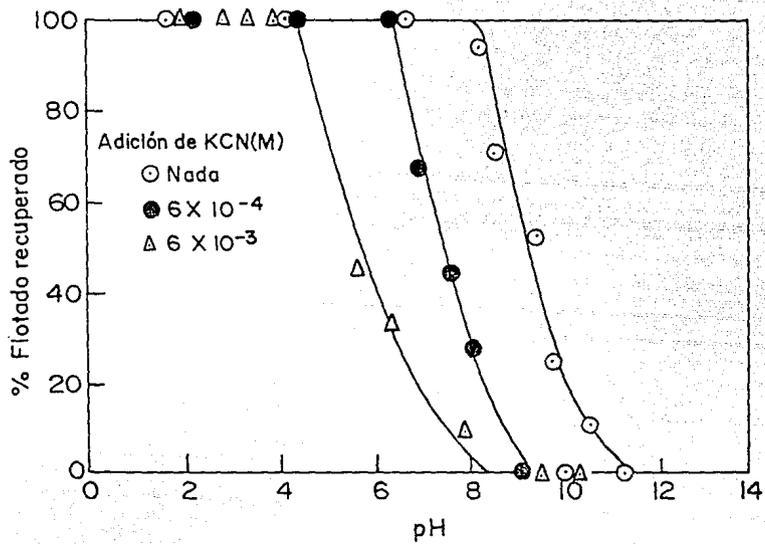
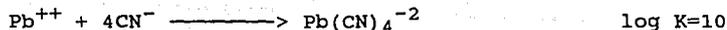
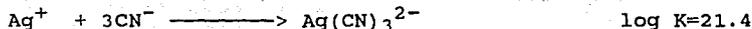
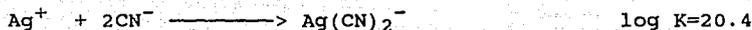
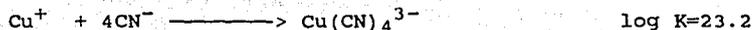
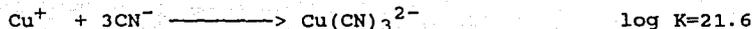
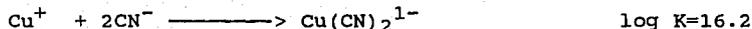
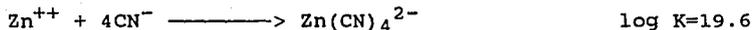
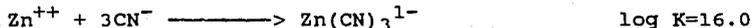
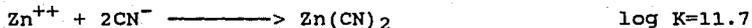
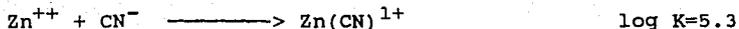
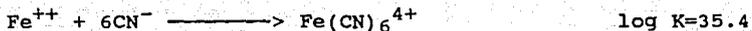


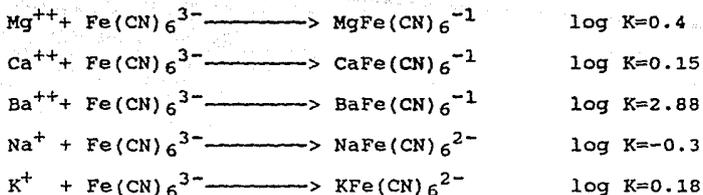
Fig. 3.4.4. Recuperación de pirita en función del pH con adiciones de KCN.

Fuente: Fuerstenou, 1976. p 473



(Lange, 1973; Meites, 1963; Smith, et al. 1976; Ringbom, 1979)

El cianuro presente en soluciones que contienen minerales como galena (PbS), piritita (FeS<sub>2</sub>) y esfalerita (ZnS), se encuentra principalmente coordinado al hierro de la piritita. Aunque es menos probable, también pueden formarse ferrocianuros solubles que tienen como contraión, elementos de los grupos I y II de la tabla periódica, según muestran los valores de las siguientes constantes de estabilidad:



En el caso del zinc, se pueden formar cianuros dobles de zinc y sodio, que son solubles:



(Hedley, et al. 1968, p 12)

Cabe aclarar que varios investigadores, sugieren diversos productos de reacción en la superficie de la pirita. Así Taggart, sugiere un producto de reacción entre el ión férrico de la superficie y el ión ferrocianuro de la solución; Majumdar, supone el compuesto  $Fe(CN)_2$  en la superficie y Gründer y Born, proponen la formación de  $K_2Fe(CN)_6$  en la interfase (Fuerstenau, 1976, p 472).

#### 3.4.4. Fluorita.

El mineral llamado fluorita, es el fluoruro de calcio ( $CaF_2$ ) y su nombre proviene de la denominación latina del elemento flúor. Se compone de 51.2 % de calcio y 48.8 % de flúor y tiene como impurezas  $Fe_2O_3$ , tierras raras, a veces uranio y

helio. Cristaliza en el sistema cúbico y tiene dos números de coordinación: 8 para el calcio y 4 para el flúor. Su color en la mayoría de los casos, es amarillo, verde, azul, violeta, violeta oscuro e inclusive puede ser transparente. Es poco soluble en agua y tiene peso específico de 3-3.2 (Betejtin, 1970, p 274; Huheey, 1981, p 56, 62).

En términos generales, la flotación de la fluorita se realiza mediante la formación de una monocapa de oleato adsorbido, con lo que adquiere propiedades hidrofóbicas. Sin embargo, también es posible la formación de una capa difusa, producida por la precipitación de oleato de calcio sobre la partícula mineral.

Cuando la fluorita se flota a pH inferior a 10, su superficie adquiere carga positiva (PZC de la fluorita a pH 10), situación que se aprovecha para que el ión oleato se adsorba por quimisorción, a través del ión calcio y forme una monocapa que proporcione propiedades hidrofóbicas a la partícula mineral (ver fig. 3.4.5).

En la flotación de fluorita es usual el empleo de almidón, el cual tiene la función de inhibir la adsorción de oleato a

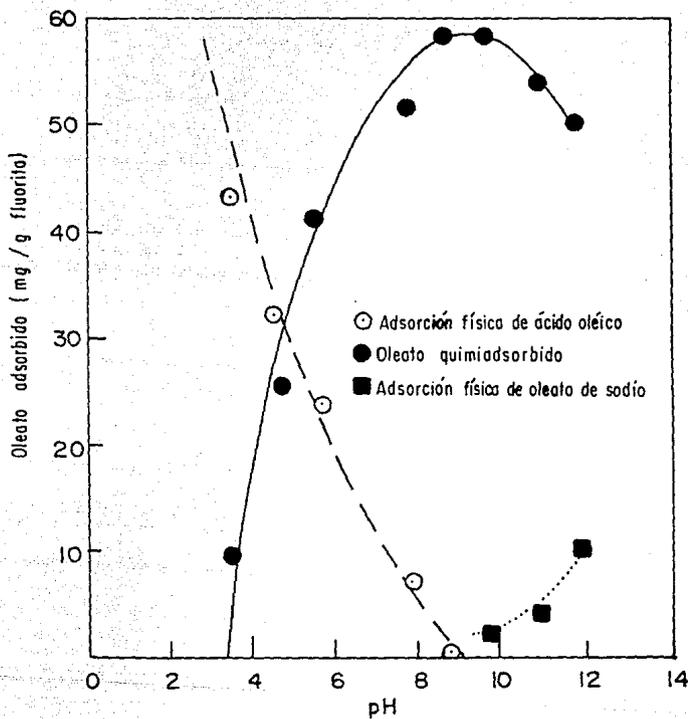


Fig. 3.4.5 Recuperación de fluorita en función del pH

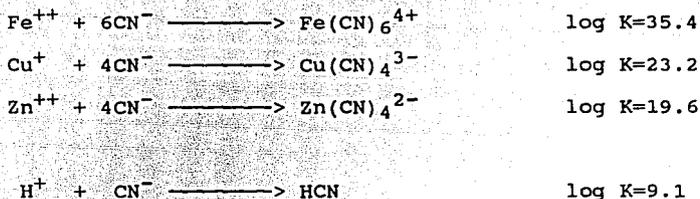
la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), pues reacciona con ella y le confiere propiedades hidrofílicas que la deprimen y hacen posible la reacción del oleato con el mineral (Fuerstenau, et al. 1985, p 129).

## CAPITULO CUATRO

### IV PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1. Planteamiento de hipótesis.

Como se recordará, la planta "Oxidos" utilizaba un proceso en el cual, se agregaban silicato de sodio, espumantes, xantatos, sulfuro ácido de sodio y ácido sulfúrico hasta obtener pH de 6, con el objeto de recuperar metales preciosos y óxidos de plomo y zinc. El agua que utilizaba, provenia de la planta "Molino-Sulfuros" y contenía cianuro. Por las condiciones ácidas del proceso, resultaba factible pensar en la formación de ácido cianhídrico, sin embargo, se consideró poco probable la formación de este compuesto, ya que para ello se necesita que el agua de reciclaje, contenga más de 10 ppm de cianuro libre y los análisis de esta aguas indicaron que contenian menos de 0.05 ppm. (Gutiérrez, et al. 1986, p 17; Deister, 1985). Además la existencia de cianuro libre en aguas de reciclaje, es poco probable ya que el ión cianuro por ser un ligante muy activo, forma compuestos cianocoordinados preferentemente con el hierro, el cobre y el zinc de acuerdo con las siguientes constantes de estabilidad:



(Smith, et al. 1976, p 26)

Estos compuestos se depositan en la fase sólida, que comprende la parte deprimida del mineral, los cuales no se descomponen en presencia de ácido sulfúrico diluido (Rodier, 1980, p 545; Ludzack, et al. 1954).

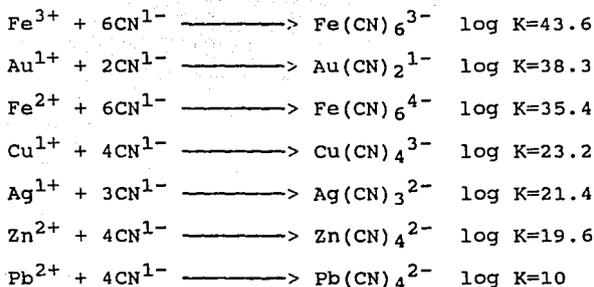
Además es importante considerar, que no es posible explicar el transporte del gas, desde el pueblo hasta la escuela secundaria, sin afectar a obreros y vecinos.

En la planta "Oxidos" se detectó la presencia de ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que produce síntomas de intoxicación semejantes a los que presentaron los alumnos de la escuela secundaria, no obstante, también resulta difícil explicar la transportación selectiva del gas hasta la escuela del poblado, sin afectar a los obreros y habitantes del área.

Una razón más para descartar a la planta "Oxidos" como fuente de contaminación por ácido sulfhídrico, es que las concentraciones medidas no rebasaron el STEL (ver anexo A.1.

p 192) que es de 15 ppm (Gutiérrez, et al. 1986, p 18; Albasa, et al. 1980, p 10).

En el caso de que en la planta "Molino-Sulfuros" se hubiera utilizado por error, un exceso de cianuro de sodio en la fase inicial del proceso de concentración y el agua de reciclado que utilizaba la planta "Oxidos", contuviera cianuros libres, también existe la misma objeción por lo que se refiere al transporte selectivo del gas ya mencionado. Además, el cianuro libre se hubiera coordinado a los otros iones metálicos presentes en la suspensión mineral, de acuerdo a su concentración y las siguientes constantes de estabilidad:



Si bien la flotación de galena no se vería afectada con esta situación, debido a la baja concentración de iones plomo en la solución y a la baja constante de estabilidad de sus compuestos cianocoordinados, los procesos subsecuentes de flotación se detendrían, ya que el cianuro no sólo hubiera

deprimido al mineral de hierro, sino también a la esfalerita y a los minerales que contienen oro plata y cobre.

Con respecto a la planta "Fluorita 2", es necesario hacer algunas consideraciones importantes. Esta planta que procesa los residuos provenientes de la planta "Molino-Sulfuros" (colas), que contienen minerales deprimidos y compuestos cianocoordinados de hierro entre otros, se procesan para flotar mineral de fluorita, a una temperatura del orden de los 90 °C y a un pH de 9.3. Si las condiciones de operación de la parte final de este proceso, no se controlan adecuadamente, existe la posibilidad de generar gases como cianógeno, entre otros (ver anexo A.1.7). Además de acuerdo con el estudio de vientos (Gutiérrez, et al. 1986, p 14), que indica que la dirección preferencial es suroeste-noreste inclusive oeste-este (ver fig. 1.2), la escuela secundaria del poblado podría ser afectada y, debido a que el olor del cianógeno no se detecta a concentraciones menores de 250 ppm y causa daños cuando el TWA (ver anexo A.1) del cianógeno es de 10 ppm (Albesa, et al. 1980, p 20), cabe la posibilidad de considerar a la planta "Fluorita 2" como posible fuente de contaminación.

La presa de jales en activo tiene ciertas características, que es necesario tomar en cuenta. Por encontrarse situada frente a la escuela secundaria del poblado (ver la fig. 1.1) y debido a las concentraciones de polvo frecuentes en la

atmósfera que siguen la dirección preferencial del viento, es posible que los polvos finos de la presa se transporten hacia la escuela, afectando la salud de los escolares que los inhalan.

Es importante considerar que las dos zonas de jales, por encontrarse apoyadas sobre material de conglomerado, es decir, sobre bloques de forma redondeada depositados por cáuces de antiguos ríos (Gutiérrez, et al. 1988, p 10), son permeables, por lo que se puede suponer que existen filtraciones provenientes de los jales, que en un momento dado, pueden contaminar el subsuelo y los cuerpos de agua. Estas observaciones realizadas en campo, apoyan este hecho, ya que se aprecian cambios de contraste muy claros (ecotonos) en la vegetación de las áreas circundantes (Gutiérrez, et al. 1986, p 10).

El trayecto del arroyo San Francisco, que atraviesa por el pueblo (ver la fig. 1.1) que está cercano a la planta "Oxidos" y cuyo curso sigue al pié de las dos presas de jales, tiene la posibilidad de recibir desechos de la planta "Oxidos" y/o aportes de agua por escurrimientos de las presas; también recibe una corriente de aguas negras como a 200 metros de la escuela secundaria del pueblo. Esto puede ser importante, si se considera la posibilidad de que en el arroyo se haya producido una reacción entre los diferentes contaminantes, que produjera gases tóxicos, los cuales

transportados por el aire, hayan afectado la salud de los escolares de la escuela secundaria.

De acuerdo al análisis antes expuesto, se propusieron las siguientes hipótesis de trabajo, con base en las cuales se estableció la metodología.

La intoxicación de los escolares pudo originarse por:

--- La producción de gases en la planta "Fluorita 2" durante el procesamiento de las colas de la planta "Molino-Sulfuros" que contienen compuestos cianocoordinados.

--- La descomposición en condiciones ambientales de compuestos inestables contenidos en los jales.

--- La inhalación de polvos que contienen sustancias disponibles que se incorporan fácilmente al organismo.

--- Los residuos vertidos al arroyo principal que al reaccionar con las aguas residuales pueden producir gases tóxicos.

#### 4.2. Muestreo.

Las muestras de sólidos, suspensiones y algunas líquidas, se recolectaron en febrero de 1986, durante la segunda visita

de evaluación. En 1987 se obtuvieron nuevas muestras líquidas para completar los análisis.

El primer muestreo se realizó en la zona de jales en activo, seleccionando a juicio (Barnett, 1984) donde se habían depositado residuos, poco antes de que se presentara el problema y en tres lugares diferentes en que los minerales tenían coloraciones de diferente matiz, así como también, en otras zonas del mismo depósito, para propósitos de comparación (muestras 1338-1346). También se tomó una muestra superficial de la cancha deportiva de la escuela y una del lecho del arroyo San Francisco, a la altura de la zona de jales inactivos (muestras 1347 y 1348 respectivamente, ver cuadro 4.2.1. y fig. 4.2.1).

La presa de jales inactivos representó un problema de muestreo, ya que en la zona en donde depositaron residuos del proceso de la planta "Oxidos" de aquella fecha, se comenzaban a efectuar trabajos para construir canchas deportivas. Por tal razón, las muestras se tomaron en la zona de desfogue de la fecha del problema, pero con una profundidad aproximada de 50 cm. Dichas muestras presentaban una coloración rojiza con indicios de filtración (1349-1352, ver cuadro 4.2.1 y fig. 4.2.1).

**Cuadro 4.2.1 Ubicación de las muestras sólidas (jales).**

Los dígitos que siguen al número de registro de la muestra, representan las claves auxiliares a las que se refiere el mapa de la fig. 1.1.

1337-1	Tanque de sedimentación situado en la actual planta "Oxidos".
1338-2	Lodo depositado cerca del tubo de desfogue (jales activos).
1339-3	Costra superficial continua de 3 mm de espesor, deflecciónada con viseras (jales activos).
1340-4	Tomada debajo de la costra superficial de 1339-3, a 5 cm de profundidad (jales activos).
1341-5	Costra situada al sureste de la planta "Fluorita 2" (jales activos).
1342-6	Tomada debajo de la costra de 1341-5, a 5 cm de profundidad (jales activos).
1343-7	Capa de diferente color, tonalidad rojiza, dispuesta en varias capas separadas por arena. Material comprado (jales activos).
1344-8	Tomada a orillas del cuerpo de agua, capa superficial de unos 2 cm de espesor (Jales activos).
1345-9	Tomada debajo de 1344-8, más arenoso (jal activo).
1346-10	Arena suelta eólica, acumulada por el viento en maderos de la planta "Fluorita 2" (jales activos).
1347-11	Cancha deportiva de la escuela secundaria, capa superficial situada al extremo oeste. (suelo)
1348-12	Lecho del arroyo San Francisco, parecida a 1343-7.
1349-13	Presa de jales inactivos.
1350-14	Presa de jales inactivos.
1351-15	Presa de jales inactivos.
1352-16	Presa de jales inactivos.
1353-17	Cola de la planta "Fluorita 2".
1354-18	Cabeza de la planta "Fluorita 2".

## CARACTERISTICAS GENERALES

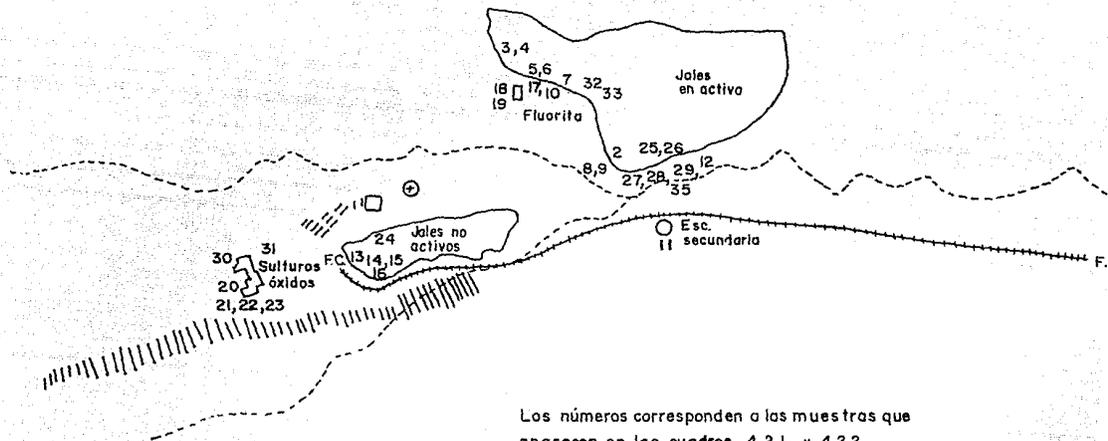


Fig. 4.2.1. Mapa de localización aproximada de muestras.

Las muestras líquidas comprenden, agua de recirculación de las plantas "Oxidos" y "Fluorita 2" (1326-1330, ver cuadro 4.2.2 y fig. 4.2.1), agua depositada en la presa de jales nuevos (1331-1333) y muestras que provienen de pozos situados en la margen del arroyo San Francisco (1334-1336, ver cuadro 4.2.2 y fig. 4.2.1).

El segundo conjunto de muestras se recibieron en enero de 1987 y comprenden suspensiones provenientes de la planta "Molino-Sulfuros" y "Fluorita 2" (1714-1717, ver cuadro 4.2.2) y, finalmente, dos más, una de agua limpia conocida como de repuesto y otra del arroyo (1718-1719, ver cuadro 4.2.2 y fig. 4.2.1).

Las muestras sólidas que se recolectaron, se guardaron en bolsas gruesas de polietileno, se les asignó una clave y se sellaron. Las muestras de agua se colocaron en recipientes de plástico polietilénico y también se les asignó una clave, finalmente, el conjunto de todas las muestras se conservaron en refrigeración, hasta su utilización para efectos de análisis.

#### 4.3. Preparación de muestras.

Las muestras sólidas que se prepararon para los estudios, se secaron al aire libre colocándolas en un lugar fresco y

**Cuadro 4.2.2 Ubicación de muestras de agua (primer muestreo 1986).**

Los dígitos que siguen al número de registro de la muestra, representan las claves auxiliares a las que se refiere la figura 1.1

1326-19	Proviene de la planta "Molino-Sulfuros" y se recircula a la planta "Oxidos" (+agua de rancho Molina+agua de mina).
1327-20	Recirculación de la planta "Molino-Sulfuros".
1328-21	Proviene de la planta "Molino-Sulfuros" que se utilizó en la planta "Oxidos" (se tomó en el tanque de sedimentación, con 2 retenciones).
1329-22	Proviene de la planta "Molino-Sulfuros" que se utilizó en la planta "Oxidos" (se tomó en el tanque de sedimentación, con 1 retención).
1330-23	Recirculación de la planta "Oxidos".
1331-24	Presa de jales activos (la muestra tenía una nata acumulada por el viento).
1332-25	Presa de jales activos ( zona de absorción de la bomba).
1333-26	Muestra de un tubo de desfogue activo que alimenta la presa (jales activos).
1334-27	Pozo 21 situado en la estación de bombas sobre el arroyo San Francisco.
1335-28	Pozo 13 situado en la estación de bombas sobre el arroyo San Francisco.
1336-29	Pozo 15 situado en la estación de bombas sobre el arroyo San Francisco.

continúa en la siguiente hoja....

## (SEGUNDO MUESTREO 1987)

1714-30	Recirculación de la planta "Molino-Sulfuros".
1715-31	Cola de la planta "Molino-Sulfuros" (entrada de "Fluorita 2").
1716-32	Cola final, destino presa de jales (salida de "Fluorita 2").
1717-33	Cola final, destino presa de jales (alcalinizada) (salida de "Fluorita 2").
1718-34	Rancho Molina (agua limpia de repuesto).
1719-35	Agua del arroyo San Francisco.

seco, fuera de la acción solar por espacio de una semana (no se hizo en estufa para evitar cambios físicos y químicos que pudieran afectar los resultados finales).

La mitad de la muestra seca se disgregó mediante molido suave con implementos de madera, con objeto de evitar fracturas importantes en el material que se destinó para pruebas de granulometría. La otra parte del material se molió finamente, utilizando para tal efecto un molino eléctrico marca Tekmar modelo A-10, hasta obtener polvos finos de 150-200 mallas. En estas condiciones las muestras se dividieron para estudios de pH, conductividad, fluorescencia, difracción de rayos "X", infrarrojo, digestión, determinación de metales totales y cianuros totales.

En los filtrados de las muestras líquidas y semilíquidas, se hicieron determinaciones de pH, conductividad, infrarrojo y cuantificación de metales por absorción atómica.

#### 4.4. Métodos para mediciones de rutina.

##### 4.4.1. Granulometría (Ortiz, 1986, p 44).

Se utilizó el método del hidrómetro, por medio del cual es posible determinar la composición porcentual de tres tipos de partículas; arenas con diámetros promedio de partícula de 2000 a 20 micras, limos de 20 a 2 micras y arcillas menores de 2 micras. El estudio se aplicó en pares de muestras tomadas una debajo de la otra, con excepción de la 1343 que corresponde a desechos de minerales que provienen de otra región. En el anexo A.2.1. se puede consultar el método y en el cuadro 4.8.1 aparecen los resultados.

##### 4.4.2. Conductividad y pH (Ortiz, 1986, p 63).

La conductividad y el pH se midieron en sólidos, en una suspensión de 1:5 y directamente en líquidos, con un conductímetro Cole-Parmer 1481-00 y un potenciómetro digital Conductronic PH 20, respectivamente. El trabajo se realizó por duplicado en 18 muestras sólidas y 16 muestras líquidas. La técnica se encuentra referida en el anexo A.2.2. y los resultados aparecen en los cuadros 4.8.2 y 4.8.3.

#### **4.5. Métodos cualitativos.**

##### **4.5.1. Fluorescencia de rayos "X"**

Esta técnica se aplicó para investigar el tipo de elementos metálicos de transición contenidos en los jales. Se obtuvieron los espectros de 16 muestras (1337-1352), para las cuales se utilizó un espectrómetro Philips PW 1410 equipado con lámpara de ánodo de cromo. Las muestras se prepararon con celulosa microcristalina (Avicel) Merck en forma de pastilla, con diámetro de 4 cm por 0.5 cm de espesor. La preparación se efectuó en una prensa marca Herzog, con una presión de 20 Ton/cm<sup>2</sup> aplicada durante 6 segundos y se protegió con un polímero llamado Maylar. Los resultados se pueden consultar en el cuadro 4.8.4. y en el anexo A.3. se muestran algunos ejemplos de espectros.

##### **4.5.2. Difracción de rayos "X"**

Esta técnica se aplicó para determinar las estructuras minerales presentes en los jales. Los estudios se efectuaron en el Instituto de Geología "Jaime Almera" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en Barcelona España, por el Dr. José Servando Ch. Y. Se utilizó un difractor de polvos marca Siemens modelo D-500, equipado con tubo de ánodo de cobre cuya radiación se cromatizó con

un cristal de grafito,  $K_{\alpha}\text{Cu}=1.5405 \text{ \AA}$ ; la lectura de los máximos de difracción se realizó automáticamente y se corrigieron de la influencia de la  $K_{\alpha}$  del cobre. Los diagramas fueron dibujados mediante una impresora con salida digital Decwriter IV. Todas las muestras fueron previamente molidas en mortero de ágata, hasta un tamaño de grano menor de 40 micras y montadas en portamuestras. Algunos espectros a manera de ejemplo se muestran en el anexo A.3. y los resultados se pueden ver en el cuadro 4.8.5.

#### 4.5.3. Infrarrojo

Se realizaron análisis por infrarrojo para buscar bandas de tensión, típicas del cianuro coordinado en la región de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  del espectro y, además, para apoyar la caracterización mineral de los jales. Se obtuvieron los espectros de 18 muestras sólidas en un espectrofómetro marca Perkin-Elmer modelo 599-B; las muestras se montaron en pastillas de KBr utilizando como referencia el aire y a una velocidad de 12 minutos. Algunos ejemplos de estos espectros se pueden ver en el anexo A.3. y los resultados se registran en el cuadro 4.8.6.

La técnica se aplicó también a los líquidos de las suspensiones como es el caso de las muestras 1353 y 1354 que están catalogadas como muestras sólidas (jales); los espectros se corrieron en la zona de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  con el mismo

equipo mencionado anteriormente, pero utilizando celdas con ventana de Irtram (seleniuro de zinc). Los espectros resultantes amplificados aparecen en la figura 4.8.1 y los de ferrocianuro, tiocianato y cianato puros, en la figura 4.8.2.

#### 4.6. Métodos cuantitativos.

##### 4.6.1. Metales totales en sólidos.

La solubilización de las muestras se realizó mediante una digestión con ácido nítrico y ácido perclórico ( $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ ) y se seleccionó la espectroscopia de absorción atómica, para la determinación de metales en jales, por su rapidez y baja presencia de interferencias.

Con el objeto de conocer las condiciones apropiadas para la digestión de los jales, se hicieron pruebas con las muestras 1343, 1344 y 1345, ya que presentaban características generales, de acuerdo a los resultados de fluorescencia, difracción e infrarrojo.

Las pruebas se efectuaron en una campana especialmente diseñada para tal efecto (ver fig. 4.6.1). Se tomaron en cuenta los siguientes factores: tamaño de partícula,

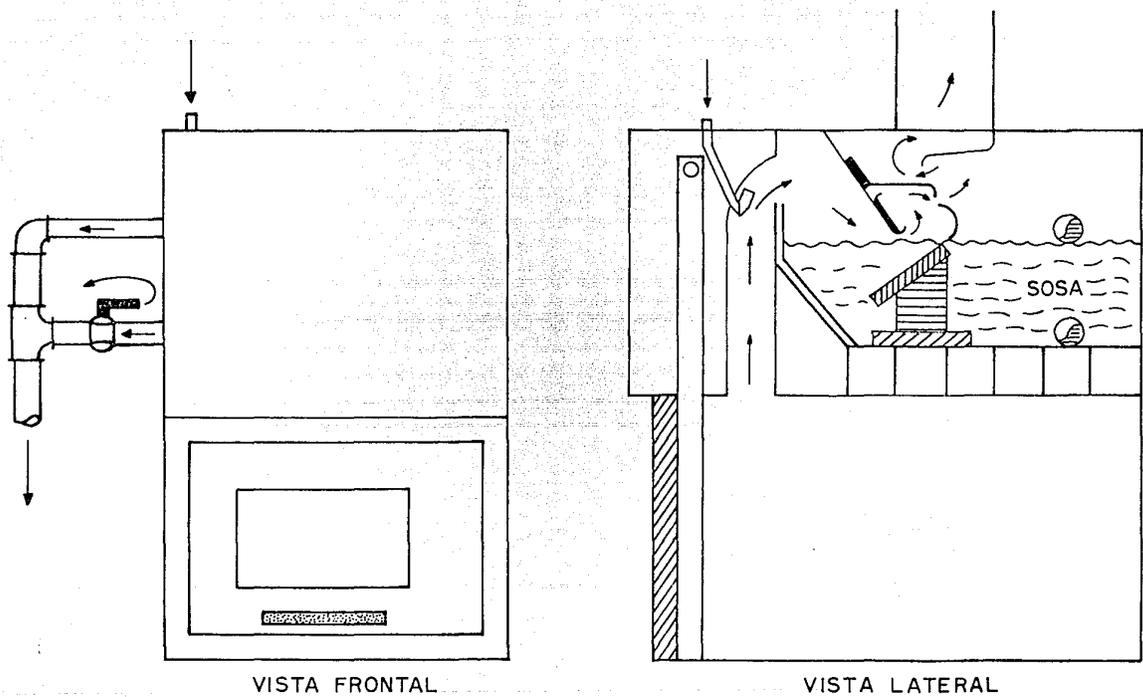


Fig. 4.6.1. Esquema de la campana utilizada para la operación de digestión

cantidad de muestra, cantidad de reactivo, tiempo de digestión, velocidad de evaporación y temperatura aproximada. Las condiciones finales de digestión, se presentan en el método que aparece en el anexo A.2.

La mezcla de los residuos de las digestiones se analizaron por fluorescencia de rayos X. En las figuras 4.6.2, 4.6.3 y 4.6.4 aparecen los espectros originales de las muestras y en la figura 4.6.5, aparece el espectro de la mezcla.

Las condiciones finales de digestión que aparecen en el anexo A.2., se aplicaron a todas las muestras de jales y se cuantificaron los metales, cuya presencia se había detectado mediante la fluorescencia de rayos X.

Las soluciones provenientes de las digestiones se analizaron por duplicado, en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian modelo AA-475, equipado con corrector de fondo (lámpara de deuterio). Las condiciones de operación del equipo se fijaron según instrucciones de Beaty, 1978; Bennet, et al. 1983 y Perkin-Elmer, 1977 (ver cuadro 4.6.1). En las figuras 4.6.6 a la 4.6.12, se presentan gráficamente los límites de confianza al 95 %. Los resultados de la cuantificación de metales aparecen en el cuadro 4.8.7. y en las figuras 4.8.3. a 4.8.9.

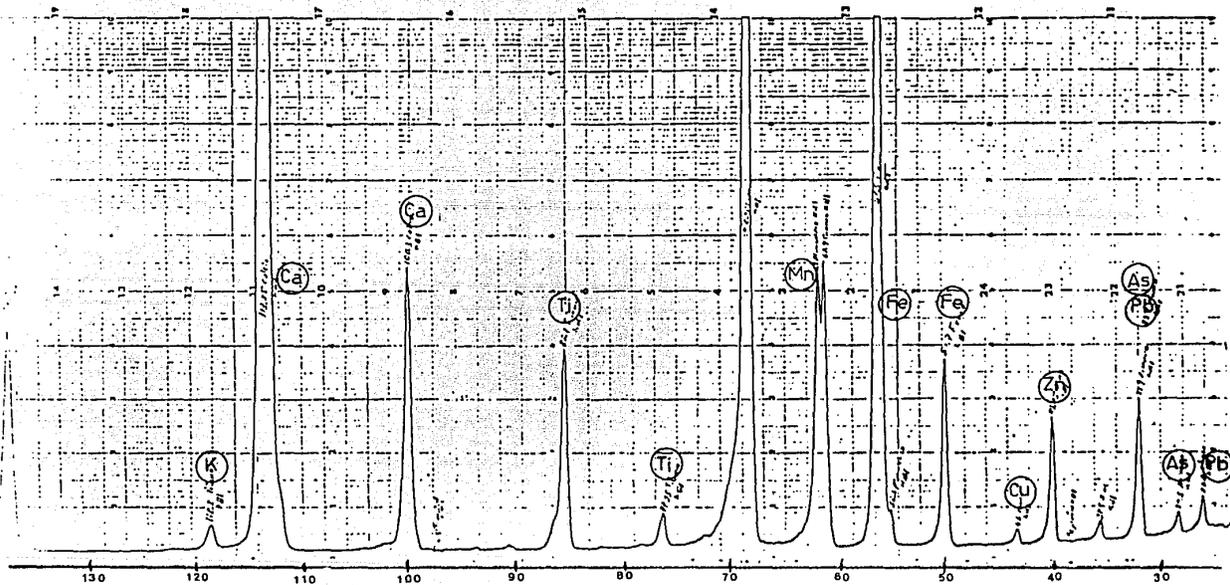


Fig. 4. 6. 2. Espectro de fluorescencia de la muestra 1343.

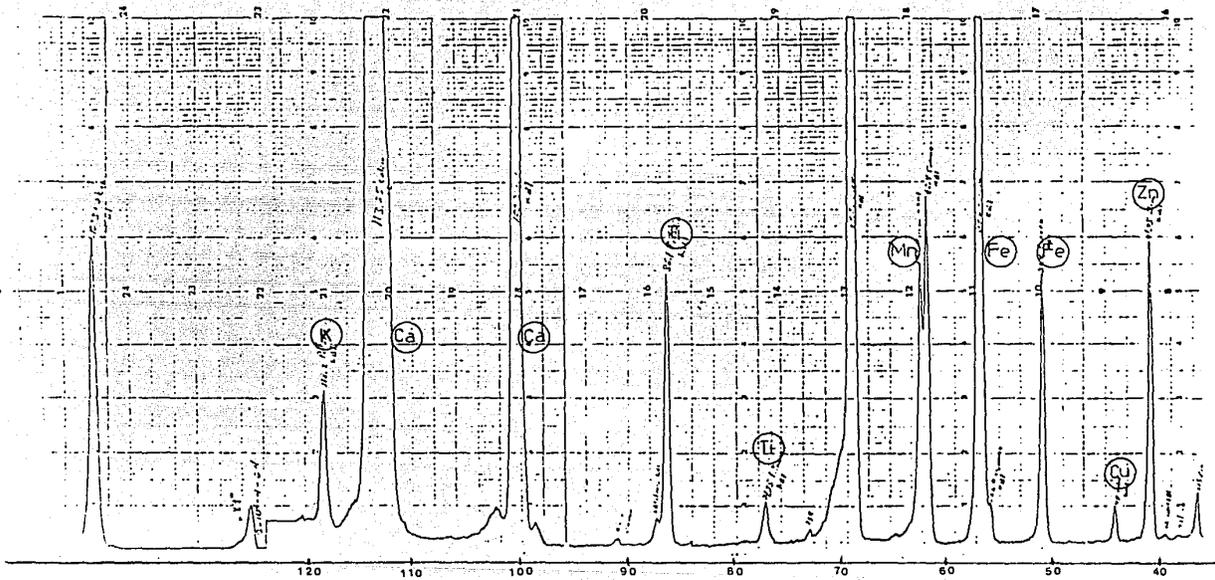


Fig. 4.6.3. Espectro de fluorescencia de la muestra 1344.

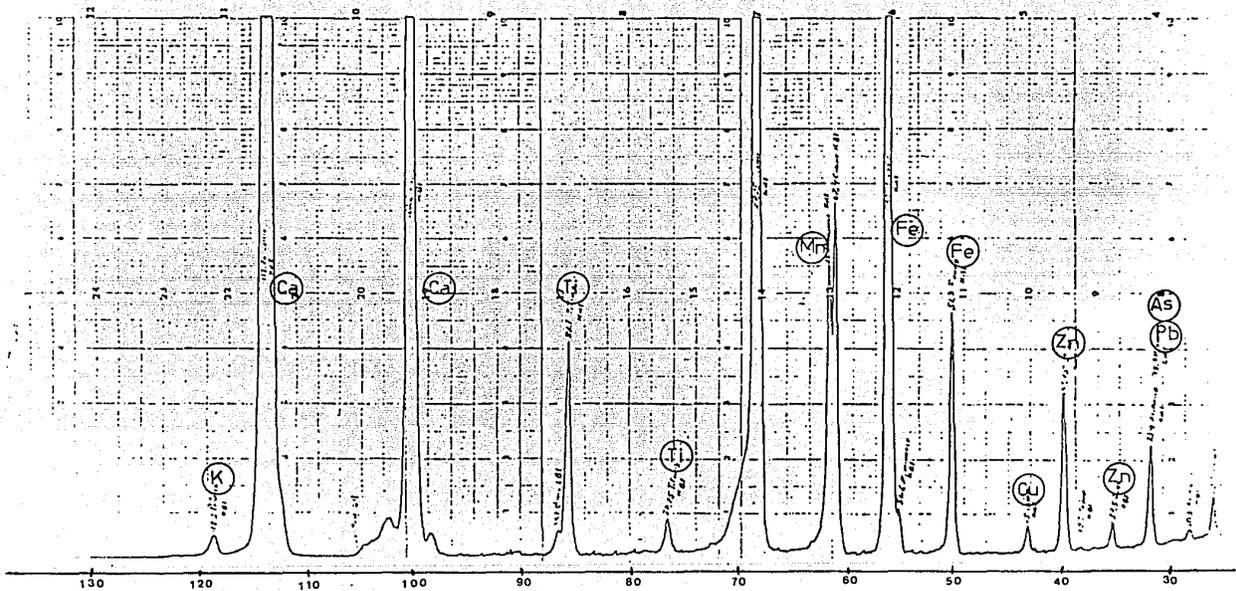


Fig. 4.6 4. Espectro de fluorescencia de la muestra 1345

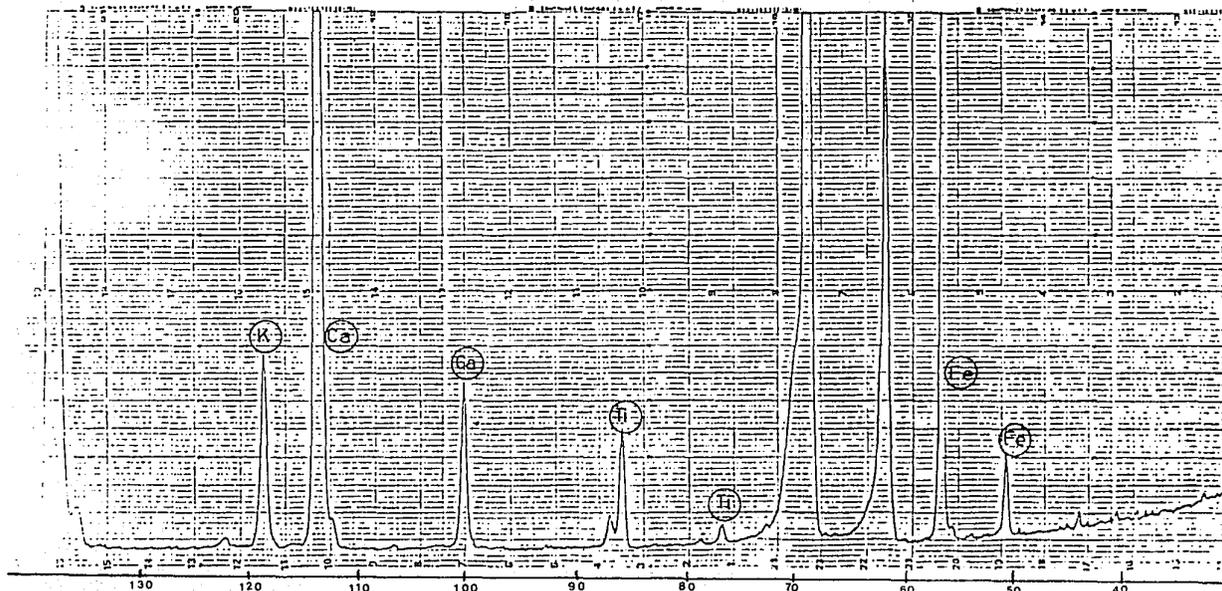


Fig. 4.6.5 Espectro de fluorescencia de la mezcla de los residuos de las muestras 1343, 1344 y 1345 después de la operación de digestión

CUADRO 4.6.1 Condiciones de operación y límites de detección del equipo de absorción atómica.

ELEM.	LAMPARA (mA)	SLITE	$\lambda$ nm	FLAMA	COMBUST	COMBUR	L.D. p.p.m.
Pb	Cat.h. 5	1.0	217.0	Est.ox.	Acet.	Aire	0.11
Fe	Cat.h. 5	0.2	372.0	Est.ox.	Acet.	Aire	0.10
Mn	Cat.h. 5	0.2	279.5	Est.ox.	Acet.	Aire	0.05
Cu	Cat.h. 3	0.5	324.7	Est.ox.	Acet.	Aire	0.12
Ni	Cat.h. 3	0.2	232.0	Est.ox.	Acet.	Aire	0.06
Cd	Cat.h. 3	0.5	228.8	Est.ox.	Acet.	Aire	0.02
Ti	Cat.h. 20	0.5	364.3	Est.re.	Acet.	Ox.ni.	3.64
Zn	Cat.h. 5	1.0	213.9	Est.ox.	Acet.	Aire	0.04
AS	Cat.h. 7	1.0	193.7	Est.	Acet.	Ox.ni.	3.4

NOTAS:

Cat.h. -Cátodo hueco

mA -Corriente de la lámpara en miliamperes

nm -Longitud de onda en nanómetros

Est. -Flama estequiométrica

Est.ox. -Flama estequiométrica oxidante

Est.re. -Flama estequiométrica reductora

Combust -Tipo de combustible

Acet. -Combustible acetileno

Combur. -Comburente

O.Ni. -Combustible óxido nitroso

LD -Limite de detección

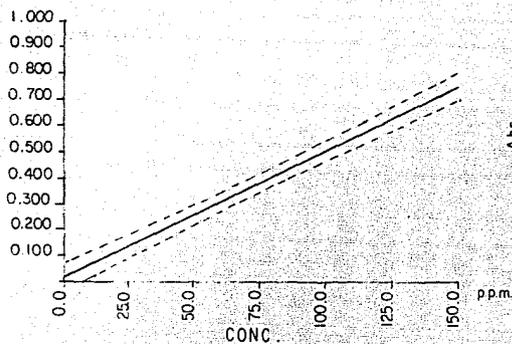


Fig. 4.6.6. Límites de confianza del 95 % para Fe

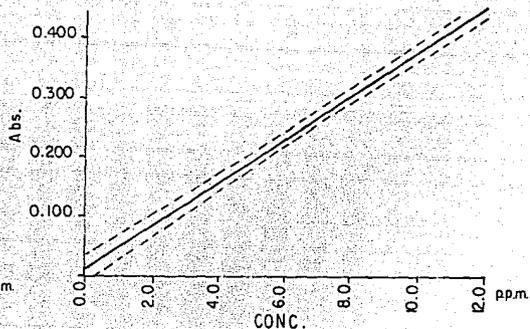


Fig. 4.6.7. Límites de confianza del 95 % para Pb

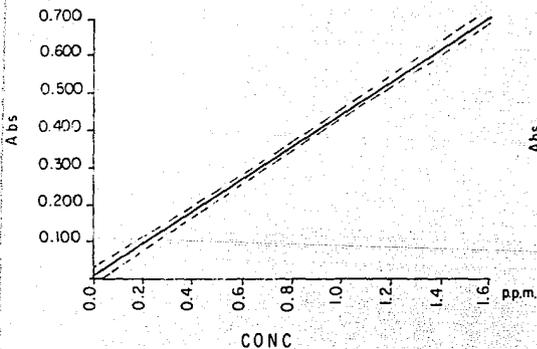


Fig. 4.6.8. Límites de confianza del 95 % para Zn

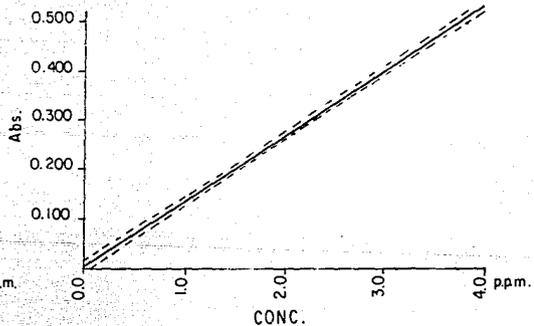


Fig. 4.6.9. Límites de confianza del 95 % para Mn

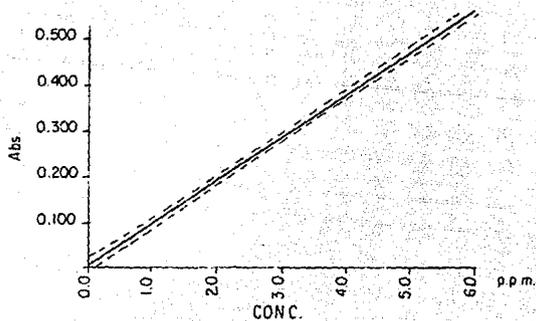


Fig. 4.6.10. Límites de confianza del 95 % para Cu.

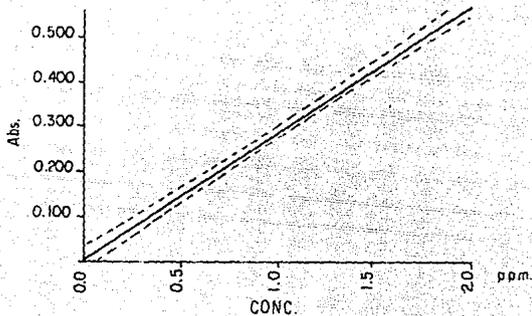


Fig. 4.6.11. Límites de confianza del 95 % para Cd.

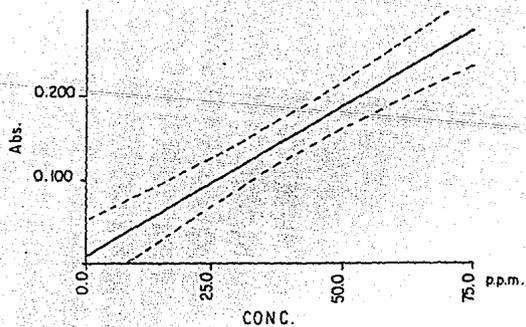


Fig. 4.6.12. Límites de confianza del 95 % para As

Para determinar interferencias de matriz se aplicó el método de adiciones a 10 muestras digeridas, (ver cuadro 4.6.2). No se observaron interferencias, ya que no hubo cambios en las pendientes de las rectas. Por ejemplo, en el caso de las muestras 1350 y 1352, la pendiente de la curva patrón es de 0.0051 en ambos casos y las pendientes de las curvas de las adiciones son de 0.0056 y 0.0052, respectivamente.

#### 4.6.2. Metales totales en líquidos.

En las muestras líquidas, la cuantificación de metales se efectuó directamente y el equipo y las condiciones de trabajo, son las mismas que se informaron anteriormente. En el cuadro 4.8.8. y figura 4.8.10, se muestran los resultados de estas determinaciones.

#### 4.6.3. Cianuro total.

Los cianuros totales provienen de la suma de los cianuros alcalinos también llamados cianuros libres y de los cianuros coordinados. En la industria se entiende como cianuro libre el que se valora directamente con nitrato de plata, sin embargo, esta clasificación no es muy adecuada ya que algunos cianuros coordinados como los de zinc, también se pueden cuantificar de la misma manera que los cianuros libres mediante el método de Liebig del nitrato de plata.

Cuadro 4.6.2. Resultados de las pruebas de adición.

ELEMENTO	MUESTRA	CURVA PATRON		CURVA EXPERIMENTAL	
		Coef. corr. p	$m_p$	Coef. corr. E	$m_E$
Plomo	1349	0.9987	0.0342	0.9994	0.0315
Plomo	1344	0.9987	0.0342	0.9998	0.0328
Hierro	1350	0.9992	0.0051	0.9996	0.0056
Hierro	1352	0.9992	0.0051	0.9999	0.0052
Zinc	1340	0.9986	0.4331	0.9992	0.4537
Zinc	1347	0.9986	0.4331	0.9843	0.4750
Manganeso	1342	0.9996	0.1369	0.9954	0.1351
Manganeso	1343	0.9996	0.1369	0.9989	0.1361
Cobre	1341	0.9999	0.0860	0.9999	0.0861
Cobre	1346	0.9999	0.0860	0.9999	0.0891

## Notas:

Coef. corr. p = Coeficiente de correlación de la curva patrón

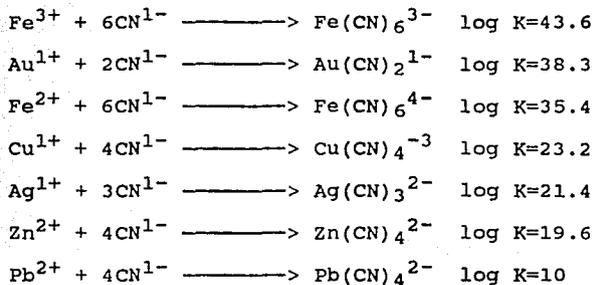
$m_p$  = Valor de la pendiente de la curva patrón

Coef. corr. E = Coeficiente de correlación de la curva experimental

$m_E$  = Valor de la pendiente de la curva experimental

En aguas residuales el cianuro libre proviene de cianuros metálicos y de complejos que están parcialmente descompuestos. Cuando se someten a destilación ácida, los cianuros metálicos liberan ácido cianhídrico. La formación del HCN depende de la estabilidad de los complejos, entre

más estables son, menor es la probabilidad de que se descompongan, como se puede ver enseguida:



(Rodier, 1980, p 542)

En la práctica se considera, que los cianuros libres no provienen de las descomposición de los ferrocianuros, ferricianuros, auricianuros, cobalticianuros y cuprocianuros.

Para la determinación de cianuro total es necesario tomar en cuenta que, por ser éste un ligante muy activo, forma compuestos coordinados de alta estabilidad, por lo que la presencia de iones metálicos, representa una fuente de error importante en su cuantificación, como se puede ver en el cuadro 4.6.3, donde se comparan los resultados de las determinaciones directas por los métodos de Epstein,

Cuadro 4.6.3. Determinaciones directas de cianuro total comparadas con determinaciones de muestras destiladas.

Compuesto	Directo Epstein	Directo Aldridge	Directo Liebig	Serfass <sub>a</sub> Liebig	Ruchhoft Liebig	máximo teórico CN <sup>-</sup> mg
	mg	mg	mg	mg	mg	
Cianuro de zinc y potasio	23.0	31.2	16.3	16.7	16.7	16.8
Cianuro de cadmio y potasio	14.8	16.4	12.3	12.4	12.3	13.9
Cianuro de plata y potasio	11.7	18.4	0.02	10.3	10.2	10.5
Ferrocianuro de potasio	0.003	0.003	0.001	2.01	1.96	2.0
Ferricianuro de potasio	0.002	0.002	0.001	1.11	1.12	1.23
Cianuro de cobre I o II	1.57	0.82	2.68	6.80	6.02	10.8
Cobalticianuro de potasio	0.15	0.17	0.08	2.02	0.68	16.8
				7.20 <sub>b</sub>		16.8
				9.71 <sub>c</sub>		16.8
Tiocianato de potasio	var.	0.50	ND	ND	ND	1.0

Notas:

Serfass. Método de destilación a reflujo en medio ácido con HgCl<sub>2</sub>.

Ruchhoft. Método de destilación con ácido tartárico.

Liebig. Método de titulación con AgNO<sub>3</sub> y rodanina.

Aldridge. Método colorimétrico piridina-bencidina.

Epstein. Método colorimétrico piridina-pirazolona.

(a) Con una hora de reflujo.

(b) Con 7 horas de reflujo.

(c) Con 28 horas de reflujo.

ND No detectado

var. Variable

Fuente: Ludzack, et al. 1954

Aldridge y Liebig con el máximo teórico (Ludzack, et al. 1954).

El error puede ser relativamente pequeño cuando se analizan muestras sin diluir, pero cuando se utilizan factores de dilución, éste puede alcanzar grandes proporciones o indicar la presencia de cianuro donde no existe. Otro factor que también es importante considerar, es que el uso de soluciones amortiguadoras para el ajuste de pH en la aplicación de los métodos cianométricos de Epstein y Aldridge, afectan la coloración del compuesto final, lo cual no sucede cuando el ajuste se hace con hidróxido de sodio o ácido acético (Ludzack, et al. 1954).

Bark y Higson (1963 y 1964) y Kruse y Mellon (1953), recomiendan que todas las muestras para análisis de cianuro, se deben tratar previamente para eliminar interferentes, a menos que, se demuestre que no existen diferencias significativas con las muestras no tratadas. Cuando se requiere determinar concentraciones de cianuro del orden de 0.25 ppm, el pretratamiento es imprescindible.

Las autoridades británicas y estadounidenses, así como la American Public Health Association de EUA, recomiendan que para eliminar casi todas las interferencias que intervienen en el análisis de cianuro, las muestras se deben destilar (Bark et al. 1963; Williams, 1979, p 78).

Los métodos más utilizados en la práctica para la destilación, tanto para muestras sólidas como líquidas, son el método de Ruchhoft, el de Kruse-Mellon y el de Serfass. Una comparación de las determinaciones de cianuro total en muestras destiladas se puede observar en el cuadro 4.6.3, de donde resulta importante la operación de destilación de la muestra como tratamiento previo.

El método Ruchhoft consiste en una destilación simple que utiliza ácido tartárico al 15 % a un pH menor de 2.5 (ver. fig. 4.6.13). Los primeros 50 mL de destilado, contienen casi todos los vestigios de cianuro libre. Para compuestos cianocoordinados, la destilación requiere de más tiempo (Luzack, et al. 1954).

El método de Kruse y Mellon, se basa en una destilación simple en condiciones de vacío parcial, en presencia de ácido fosfórico y un agente complejante como  $\text{CuCl}$ , para acelerar la descoordinación del cianuro. Las pruebas con soluciones de compuestos cianocoordinados de Fe, Cr, Cd, Ni, Cu y Co, mostraron que solamente los cianuros de cobalto no se descompusieron (Kruse y Mellon, 1953).

El método Serfass consiste en una destilación a reflujo en medio ácido y en presencia de  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$ , con el que se logra la descoordinación completa de los cianuros enlazados

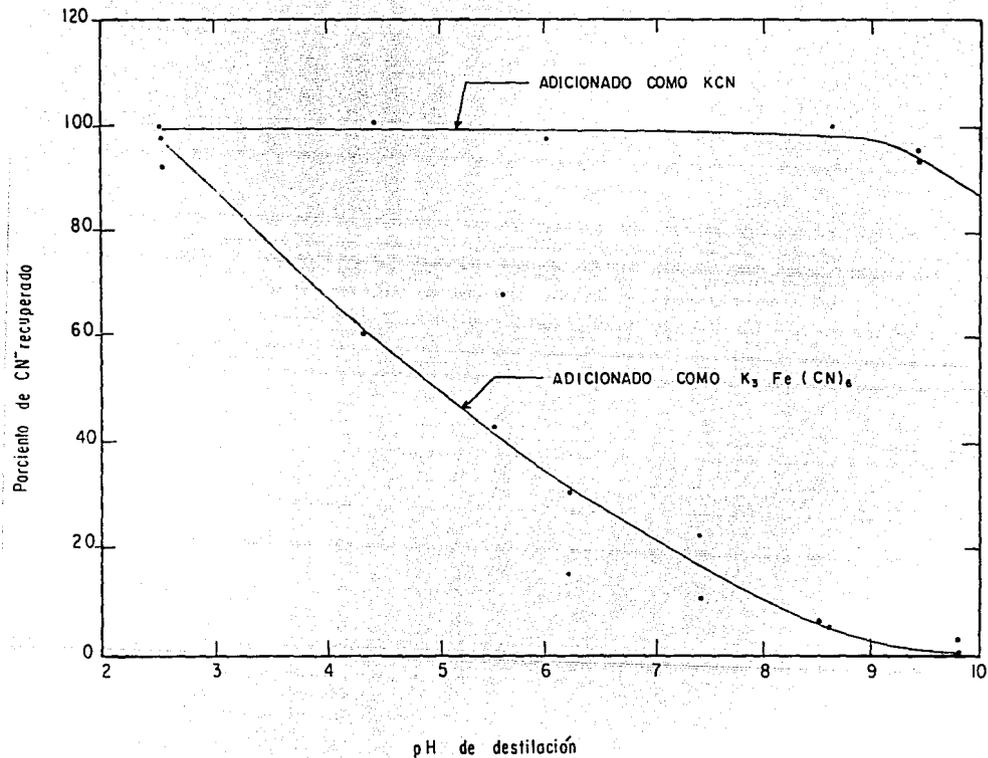


Fig 4.6.13 Recuperación de cianuro por destilación en función del pH

Fuente: Ludzack, et al. 1954

a Cd, Ag, Zn, y Ni después de una hora de reflujo; en la segunda hora se recupera el 97 % de cianuro coordinado al hierro. Los cianuros de cobre I y II, liberan parte del  $\text{CN}^-$  durante la primera hora de reflujo y, sólo durante la segunda hora, se logra completar la descoordinación. "Los datos indican que el complejo de cobre cambia a formas más estables durante las condiciones de reflujo" (Ludzack, et al. 1954). La bibliografía sobre el tiempo necesario para la descoordinación es contradictoria, ya que Frant (1972) indica que los cianuros de cobre se pueden descoordinar en una solución de ácido acético, a un pH de 4 y si se calienta a 50 °C por espacio de 5 minutos. En el caso del cobaltocianuro de potasio, que es el complejo más estable, el cianuro se libera después de 28 horas de reflujo (ver fig. 4.6.14).

La destilación propuesta por Kruse y Mellon con ácido fosfórico, produce una recuperación de cianuro menor a la de Ruchhoft del ácido tartárico y, la de Serfass, es más adecuada ya que permite obtener recuperaciones uniformes de HCN, ya sea de cianuros simples o coordinados (Ludzack, et al. 1954).

Un aspecto que es importante considerar, para métodos de destilación simple como el de Ruchhoft con ácido tartárico, es que la presencia de cationes como el cobalto y el cobre en la solución que se destila (ver cuadro 4.6.4), aumenta

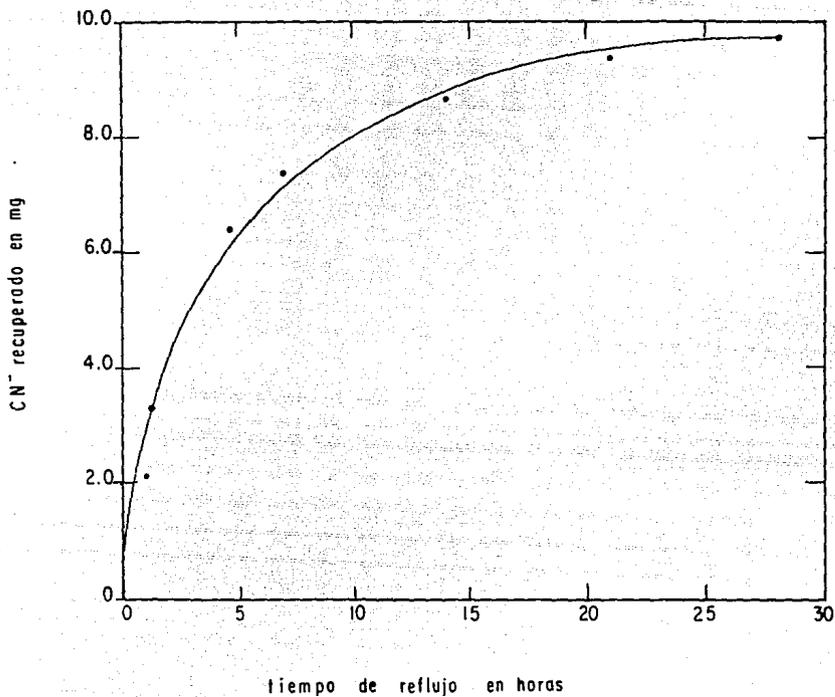


Fig. 4.6.14. Efecto del tiempo de reflujo en la recuperación de cianuro partiendo de cobaltocianuro por el método Serfass

Fuente: Ludzack, et al. 1954

las dificultades para descoordinar el cianuro, debido a que la concentración de cationes dirige el equilibrio hacia la formación de complejos de alta estabilidad, por lo que es necesario modificar las condiciones de destilación.

Con el objeto de eliminar interferentes para cuantificar cianuro total, el método que se seleccionó para la destilación de muestras sólidas y líquidas en este trabajo, fué el de Serfass con reflujo y arrastre de aire, utilizando ácido sulfúrico, cloruro mercúrico y cloruro de magnesio.

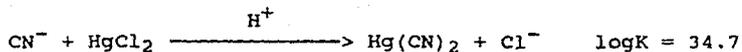
Cuadro 4.6.4. Efecto de los cationes en la recuperación de cianuro.

CN <sup>-</sup> ppm.	Cación	Cación ppm.	% de recuperación		
			Exp.1	Exp.2	Exp.3
20	Fe <sup>+++</sup>	50	100	99	100
20	Fe <sup>++</sup>	50	100	100	---
20	Co <sup>++</sup>	50	68	80	68
50	Co <sup>++</sup>	100	70	65	72
20	Cd <sup>++</sup>	50	100	100	---
20	Mn <sup>++</sup>	50	100	100	---
20	Cu	50	80	82	86

Fuente: Kruse, et al, 1953.

El fundamento del método de destilación tipo Serfass, consiste en descoordinar en medio ácido el cianuro de los

compuestos cianocoordinados más estables y coordinarlo al mercurio, para formar el cianuro mercuríco según la siguiente reacción:



posteriormente se invierte la reacción al aumentar la concentración de cloruros mediante la adición de cloruro de magnesio y, debido a que el pH es aproximadamente 1, (Rodier, 1980, p 541; Williams, 1979, p 71) el cianuro reacciona con los protones para formar ácido cianhídrico ( $\text{pK}_{\text{HCN}}=9.3$ ), que posteriormente se conduce mediante una corriente de aire, a un recuperador que contiene una solución de NaOH 1 M y se obtiene como cianuro de sodio, en donde después se cuantifica. La clave del éxito de esta operación, reside en la estabilidad del compuesto formado por el cianuro y el mercurio (Serfass, et al. 1952).

La destilación tipo Serfass no elimina los sulfuros, que podrían ser interferentes importantes en métodos cuantitativos como el de Liebig (del nitrato de plata) o el ionométrico. Sin embargo, los sulfuros no afectan los métodos cuantitativos colorimétricos seleccionados en este trabajo.

La fig. 4.6.15. muestra los componentes del equipo de destilación que se utilizó en este trabajo y la descripción

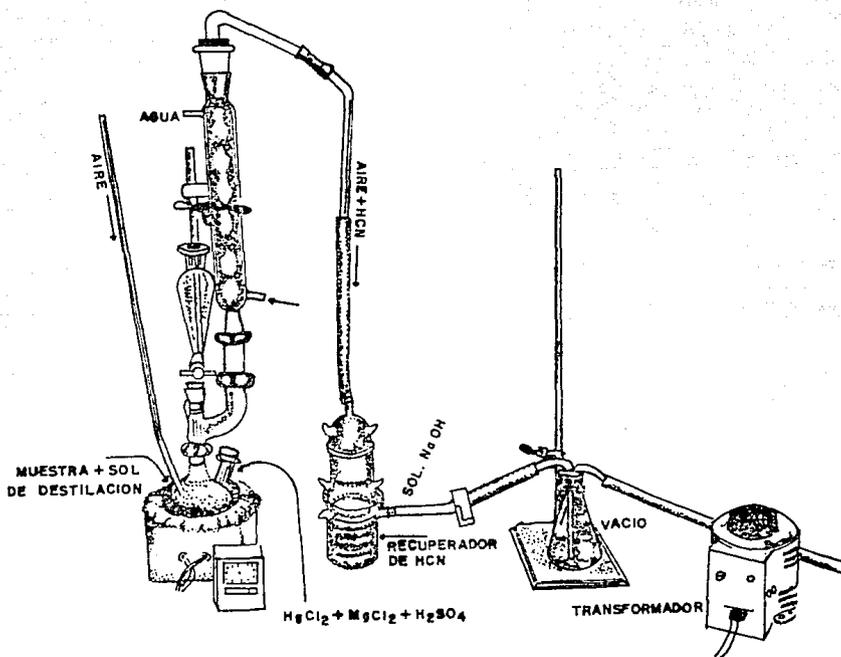


Fig. 4.6.15. Equipo para destilar ácido cianhídrico.

del método se puede consultar en el anexo A.2.4.

La destilación de la muestra por el método Serfass, no garantiza necesariamente que el cianuro proveniente de la descoordinación, se recupere totalmente, ya que esto depende del equipo de recuperación utilizado, que constituye otra etapa importante en la cuantificación de cianuro total.

La destilación a reflujo con arrastre de aire, requiere de un equipo de laboratorio más elaborado. Ludzack (1954) sugiere poner especial atención en la recuperación de HCN que transporta la corriente de aire, así como el HCN conducido en la fase del vapor durante el proceso de destilación. Si la velocidad de arrastre de la corriente de aire es alta y el tiempo de contacto con la solución recuperadora es corto, entonces parte del ácido cianhídrico se pierde.

En cuatro experimentos de recuperación de HCN en donde se utilizaron 80 mL de NaOH al 4 %, como absorbente para cada caso, la mejor recuperación para la destilación de una solución de 250 mL en una hora fue de 90.3 %, que disminuye en la medida que las soluciones a destilar aumentan de volumen. Un quinto experimento en donde se utilizaron 25 mL de NaOH al 5 % como solución absorbente, demostró que cuando se coloca un segundo recuperador sobre la misma línea de conducción de HCN, todavía es posible obtener más de un 5 %,

lo cual indica que, además de que es importante tomar en cuenta la concentración y el volumen de la solución que se va a destilar, también es necesario considerar el tiempo de contacto de la corriente gaseosa con la solución absorbente, para asegurar la absorción completa (ver cuadro 4.6.5) (Ludzack, et al. 1954).

Kruse y Mellon (1953) indican que los equipos convencionales de absorción de HCN, recuperan bajas cantidades, como son los tubos largos de absorción, placas de difusión de vidrio sinterizado y otros equipos de características semejantes.

**Cuadro 4.6.5.** Recuperación de cianuro como ácido cianhídrico a partir de ferrocianuro contenido en muestras de agua del río Ohio, mediante los métodos Serfass y Ruchhoft.

Método	Serfass				Ruchhoft
	Volumen de muestra en mL	250	500	750	250
CN <sup>-</sup> recuperado en mg	1.11	1.08	0.84	0.97	1.12
% de recuperación	90.3	89.3	68.3	78.8	91.0
Tiempo de destilado en horas	1	1	1	1	3
Absorbente en mL	80	80	80	25	---
Fuente: Ludzack, et al. 1954					

Ludzack (1954) recomienda un equipo Sargent No. S-39623 que recupera hasta el 95 % de HCN y Snell y Etre (1973), recomiendan utilizar un recuperador tipo Fisher-Milligan.

Debido a los problemas que implica la etapa de recuperación del HCN, se procedió a diseñar un equipo de recuperación que tuviera como mínimo 95 % de eficiencia. Las variables que se tomaron en cuenta para hacer el diseño fueron: volumen de la solución a destilar, solubilidad del ácido cianhídrico, volumen de solución absorbente (80 mL tomando en cuenta los datos experimentales que aparecen en el cuadro 4.6.5), tiempo de contacto de la corriente de aire con la solución absorbente, velocidad de desplazamiento de la burbuja en la solución, tamaño de burbuja y condiciones de manejo práctico. En la fig. 4.6.16 se muestra el recuperador integrado con todas sus partes y en la fig. 4.6.17 aparecen todos sus componentes.

Para probar las condiciones de destilación y recuperación fué necesario contar con un método para cuantificar cianuro. Epstein (1947) propone el método de la pirazolona ya que indica que "se reportan muchos métodos para la estimación de pequeñas cantidades de cianuro, pero pocos son sensibles y confiables. Los métodos basados en la reacción del cianuro con ácido picrico y formación del azul de prusia (ferrocianuro férrico), son comparativamente insensibles".

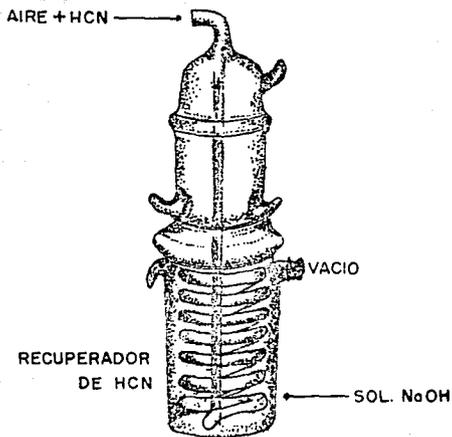


Fig. 4.6.16. Recuperador de HCN (reactor).

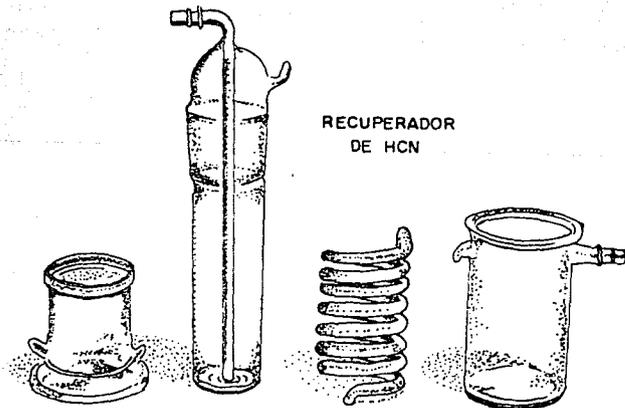


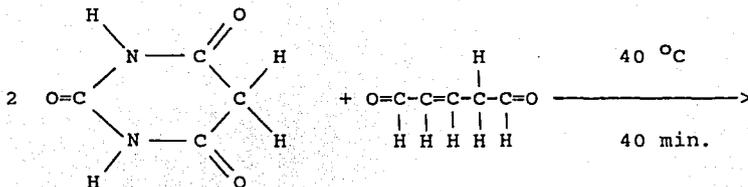
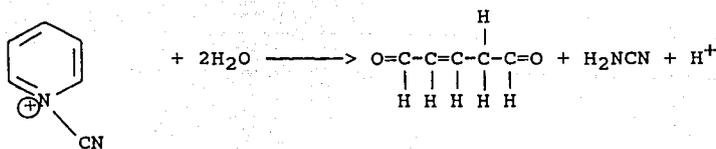
Fig. 4.6.17. Componentes del recuperador de HCN

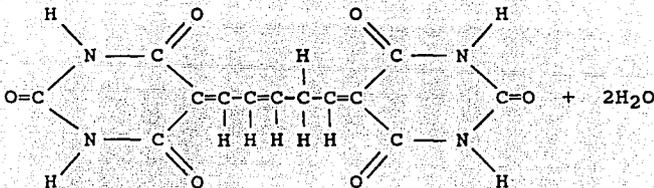
Existe toda una diversidad de métodos para cuantificar cianuro, como el de la ferroina (Schilt, 1958), de extracción (Montgomery, et al. 1969) y cromatográfico (Isbell, 1963) entre muchos otros. No obstante, Ludzack, Moore y Ruchhoft (Bark y Higson, 1963; Ludzack, et al. 1954) consideran que los principales y mejores métodos para la determinación de cianuro en agua y residuos, son el de Aldridge, el de Epstein y el de Liebig modificado, que recomiendan que las muestras se destilen antes de la determinación.

El método de Aldridge lo recomienda Joint Committee of the Association of British Chemical Manufacturers, así como The Society for Analytical Chemistry y, Rodier (1980) recomienda el método de Epstein. Ambos métodos, se basan en la reacción de König (Lambert, et al. 1975) y son la base de los métodos colorimétricos estandar estadounidenses y británicos, para la determinación de pequeñas cantidades de cianuro (Bark, et al. 1963).

En este trabajo se probaron los siguientes métodos: el de la piridina-barbitúrico (Murty, et al. 1961), el del paranitrobenzaldehído-ortodinitrobenceno (Guilbault, et al. 1966) y el de la p-benzoquinona (Guilbault, et al. 1965; Williams, 1979, p 80).

El método piridina-barbitúrico se basa en la reacción de König (Lambert, et al. 1975), en la que se hace reaccionar el cianuro con bromo para formar el bromuro de cianógeno, el cual se hace reaccionar con la piridina para dar lugar a la formación de un dialdehído conjugado, llamado aldehído glutacónico, el cual, finalmente reacciona con un reactivo que disponga de hidrógeno metilénico activo, como es el ácido barbitúrico, para producir un compuesto colorido. Las reacciones son las siguientes:





dibarbiturato glutacónico

el compuesto colorido (dibarbiturato glutacónico) que se produce es más estable, que los que se desarrollan en los métodos de Aldridge y Epstein (ver fig. 4.6.18), prácticamente no se ve afectado por interferencias si la muestra se destila previamente y, se pueden detectar concentraciones de cianuro libre de 0.01 hasta 0.1 ppm. La descripción del método se puede consultar en el anexo A.2.6.

El método p-nitrobenzaldehido-o-dinitrobenzeno (Guilbault, et al. 1966) se basa en la velocidad de respuesta en la absorbancia con respecto a la concentración de cianuro. Guilbault y Kramer lo probaron frente a 30 aniones entre los que destacan los sulfuros y los tiocianatos y no encontraron interferencia alguna. El método probó experimentalmente ser adecuado para determinar concentraciones de cianuro libre de 0.4 a 11 ppm.

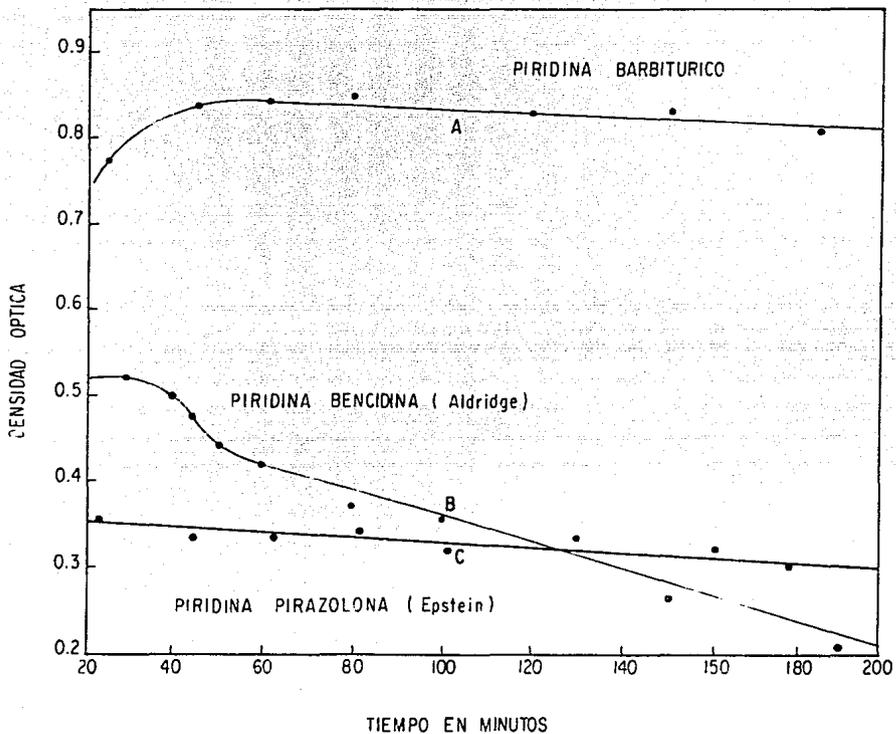


Fig: 4.6. 18. Comparación colorimétrica de estabildades de los compuestos finales de diversos métodos basados en la reacción de König.

Fuente: Murthy, et al. 1965

La determinación de cianuro por el método fluorométrico de Guilbault (1965), se realiza mediante la reacción del cianuro con la p-benzoquinona para formar un compuesto fluorescente, que medido en unidades de fluorescencia, se relaciona directamente con la concentración de cianuro. Experimentalmente se encontró que puede detectar cantidades de 20 a 140 ppm de cianuro libre y, prácticamente, no presenta interferencias. Los detalles de los métodos se pueden consultar en los anexos A.2.5 y A.2.7.

Tomando en cuenta la disponibilidad de reactivos y los límites de confianza al 95 % (véase las figuras 4.6.19 a 4.6.21), se seleccionó el método piridina-barbitúrico.

La determinación de cianuro en muestras sólidas (jales) o líquidas se compone de tres etapas, la destilación, la recuperación y la cuantificación. Las dos primeras deben acoplarse debidamente, de manera que se pueda asegurar que el método resulta eficiente, por lo que se probó el equipo con una solución valorada que contenía 1 ppm de cianuro de potasio y se tomaron en cuenta los siguientes parámetros: tiempo de destilación, temperatura, intensidad de vacío, cantidad de reactivos y flujo de agua en el condensador de reflujo. En la recuperación de cianuros se adecuaron, el tiempo de contacto de la corriente de aire con la solución de NaOH, la velocidad de desplazamiento de la burbuja en la solución y el tamaño de burbuja.

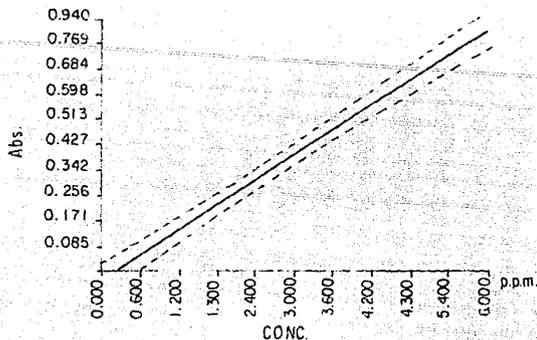


Fig 4.6.19 Límites de confianza del 95 % para el método de la p-benzoquinina.

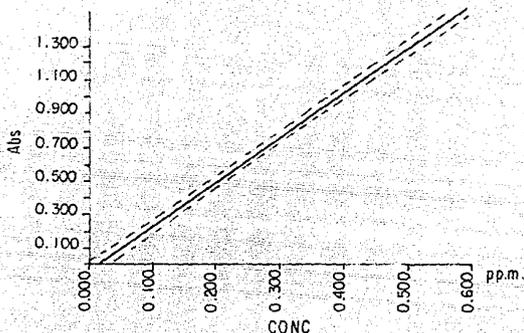


Fig. 4.6.20. Límites de confianza del 95 % para el método p-nitrobenzaldehído-o-dinitrobenzeno.

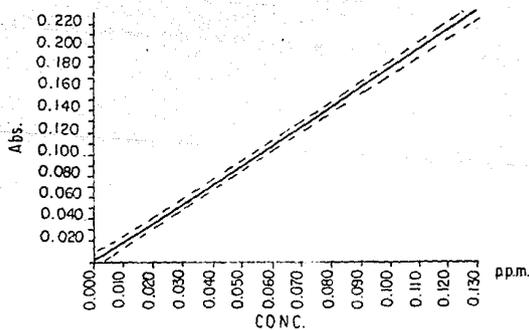


Fig 4.6.21. Límites de confianza del 95 % para el método piridina-barbitúrico

La primera recuperación dió como resultado 64.8 %, y las subsecuentes llegaron hasta 80 %. Posteriormente utilizando las condiciones ya establecidas, se probó el equipo con soluciones que contenían 1 ppm de cianuro como ferricianuro de potasio, hasta lograr una recuperación de 95.5 % con un límite de detección de 0.1 ppm. En la figura 4.6.15 aparece el equipo de destilación definitivo y en el anexo A.2.4. se describen las condiciones de destilación y recuperación.

La determinación de cianuro total se efectuó en las muestras de jales 1341, 1351, 1353, 1354, 1715 y 1716; y en las muestras de agua 1718, 1714, 1719, 1715 y 1716. Los resultados aparecen en los cuadros 4.8.9. y 4.8.10. y en las figuras 4.8.11. y 4.8.12.

#### 4.7. Estudios de disponibilidad.

##### 4.7.1. Metales.

Se cuantificaron las concentraciones solubles de hierro, zinc, manganeso, plomo y cadmio presentes en los jales. Estos metales se seleccionaron con base en los resultados de la fluorescencia y la difracción de rayos X. En el cuadro 4.8.11. y en la figura 4.8.13. aparecen los resultados. La técnica para la preparación de los extractos, es la misma que se utilizó para la medición de conductividad y pH (ver anexo A.2.2.).

Se prepararon extractos de metales en agua destilada con una relación sólido: líquido de 1:5 y se ajustó con ácido clorhídrico el pH a un valor aproximado de 1, con el objeto de simular la respuesta en concentración de metales en caso de ingestión. Se determinaron cuantitativamente los metales ya señalados y los resultados aparecen en el cuadro 4.8.12. y en la figura 4.8.14.

#### 4.7.2. Cianuro.

Se prepararon extracciones alcalinas con solución 1 M de NaOH de las muestras 1353 y 1354, que corresponden a la entrada y salida de la planta "Fluorita 2" (Hall, 1948, p 375-382; Feigl, et al. 1972, 277-279). En la identificación de los compuestos de coordinación de los cianuros por infrarrojo (Williams, 1979, p 99), se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo, marca Nicolet modelo ST-5SX. En las figuras 4.8.15., 4.8.16. y 4.8.17. aparecen los espectros de los extractos de las muestras 1344, 1350 y 1353 (éste último contiene cianuro) restados del espectro de la solución de hidróxido de sodio. El método de extracción se encuentra referido en el anexo A.2.8.

**4.8. Resultados.****Cuadro 4.8.1. Textura de muestras de jales.**

MUESTRA	% ARENAS	% LIMOS	% ARCILLAS
1339	86	10	4
1340	90	10	0
1341	2	98	0
1342	80	18	2
1343	48	48	4
1344	30	68	2
1345	40	58	2

**Cuadro 4.8.2. Conductividad y pH de muestras sólidas (jales).**

MUESTRA	CONDUCTIVIDAD mmohs/cm	pH
1353	0.28	9.0
1351	0.38	8.0
1348	0.39	8.0
1340	0.45	8.4
1341	0.52	8.2
1343	0.64	8.2
1354	0.66	8.8
1345	0.78	8.2
1347	0.93	7.8
1342	0.95	8.1
1346	1.03	8.2
1337	1.14	7.7
1338	1.34	7.8
1352	1.49	7.3
1349	1.58	7.6
1344	2.15	7.9
1350	2.16	7.2
1339	2.23	7.9

**Cuadro 4.8.3. Conductividad y pH de muestras líquidas  
(primero y segundo muestreo).**

(PRIMER MUESTREO 1986)		
MUESTRA	CONDUCTIVIDAD mmchs/cm	pH
1326	2.02	8.5
1327	2.43	7.9
1328	2.58	9.9
1329	2.67	8.0
1330	2.94	8.2
1331	2.88	7.6
1332	2.74	7.8
1333	2.00	7.6
1334	1.46	8.0
1335	2.11	8.7
1336	2.04	8.7
(SEGUNDO MUESTREO 1987)		
1714	2.40	7.0
1715	2.32	7.7
1716	2.30	7.7
1717(alcalinizada)		8.0
1718	0.45	8.1
1719	1.30	7.7

Cuadro 4.8.4. Fluorescencia de rayos X en muestras de jales.

MUESTRA	ELEMENTOS								
1337	Fe	As	Zn	Ti				Ca	K
1338	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1339	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1340	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1341	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1342	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1343	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1344	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1345	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1346	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1347	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu		Ca	K
1348	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1349	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu	Mn	Ca	K
1350	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu		Ca	K
1351	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu		Ca	K
1352	Fe	As	Zn	Ti	Pb	Cu		Ca	K

Cuadro 4.8.5. Difracción de rayos X en muestras de jales.

(Los asteriscos indican la presencia del mineral)

MUESTRA	FLUORITA CaF <sub>2</sub>	CALCITA CaCO <sub>3</sub>	CUARZO SiO <sub>2</sub>	YESO CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	DOLOMITA CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1337	*	*	*	*	
1338	*	*	*	*	*
1339	*	*	*	*	*
1340	*	*	*		*
1341	*	*	*		*
1342	*	*	*		*
1343	*	*	*		*
1344	*	*	*		*
1345	*	*	*		*
1346	*	*	*		*
1347	*	*	*		*
1348	*	*	*		*
1349	*	*	*		*
1350	*	*	*	*	*
1351	*	*	*		*
1352	*	*	*		
1353	*	*	*		*
1354	*	*	*		*

continúa en la siguiente hoja.....

Cuadro 4.8.5. Difracción de rayos X en muestras de jales.  
(continuación)

MUESTRA	ANHIDRITA CaSO <sub>4</sub>	ANGLESITA PbSO <sub>4</sub>	ESFALERITA ZnS	CERUSITA PbCO <sub>3</sub>	MASSICOT PbO
1337					
1338	*	*	*		
1339	*	*	*		
1340	*	*	*		
1341	*	*	*		
1342	*	*	*		
1343	*	*	*		
1344	*	*	*		
1345	*	*	*		
1346	*	*	*		
1347		*	*		
1348	*	*			
1349	*		*	*	
1350	*	*	*	*	*
1351					
1352		*	*	*	*
1353	*	*	*		
1354	*	*	*		

Continúa en la siguiente hoja....

Cuadro 4.8.5. Difracción de rayos X en muestras de jales.  
(continuación)

MUESTRA	ARSENOPIRITA	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS <sub>2</sub>	OXIDOS PSEUDO-AMORFOS DE Zn y Pb	CdCO <sub>3</sub>
	FeAsS				
1337	*	*			
1338	*	*	*		*
1339	*	*	*		*
1340	*	*			*
1341	*	*	*		*
1342	*	*	*		*
1343	*	*	*		*
1344	*	*	*		*
1345	*	*	*		
1346	*	*		*	
1347	*	*		*	
1348	*	*	*	*	*
1349		*			*
1350	*	*	*		*
1351	*	*	*	*	
1352	*	*			*
1353	*	*	*		*
1354	*	*	*		*

Continúa en la siguiente hoja....

Cuadro 4.8.5. Difracción de rayos X en muestras de jales.  
(continuación)

MUESTRA	MALAQUITA $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	CALCOCITA $\text{Cu}_2\text{S}$	CALCOPIRITA $\text{CuFeS}_2$	betaMnS
1337			*	*
1338	*	*	*	*
1339	*	*	*	*
1340	*		*	*
1341	*	*	*	*
1342			*	*
1343			*	*
1344	*	*	*	*
1345		*	*	
1346			*	
1347				*
1348			*	*
1349	*		*	*
1350	*			*
1351			*	*
1352			*	*
1353	*	*	*	*
1354		*	*	*

Continúa en la siguiente hoja....

Cuadro 4.8.5. Difracción de rayos X en muestras de jales.  
(continuación)

MUESTRA	$\gamma$ MnS	(MnMg) (MnFe)O <sub>4</sub>
1337		
1338	*	*
1339	*	*
1340	*	
1341		*
1342		*
1343	*	*
1344	*	*
1345		*
1346	*	*
1347	*	*
1348	*	*
1349		*
1350	*	*
1351	*	*
1352	*	*
1353	*	*
1354		*

Cuadro 4.8.6. Infrarrojo en muestras de jales.

El asterisco indica la asignación de la banda en  $\text{cm}^{-1}$  y las abreviaturas tienen el siguiente significado:

NE -No existe la banda  
? -Duda en la asignación de la banda

MUESTRA	FLUORITA 410 $\text{cm}^{-1}$	FLUORITA 275 $\text{cm}^{-1}$	CALCITA 1410-1435 $\text{cm}^{-1}$	CALCITA 881-873 $\text{cm}^{-1}$	CALCITA 847 $\text{cm}^{-1}$	CALCITA 713-710 $\text{cm}^{-1}$
1337	NE	NE	*	*	*	*
1338	*	*	*	*	?	*
1339	*	*	*	*	*	*
1340	*	*	*	*	*	*
1341	*	*	*	*	*	*
1342	*	*	*	*	?	*
1343	*	*	?	*	?	*
1344	*	*	*	*	*	*
1345	*	*	*	*	?	*
1346	*	*	*	*	?	*
1347	NE	NE	?	?	NE	NE
1348	NE	NE	*	*	?	*
1349	*	?	*	*	*	*
1350	*	*	?	NE	*	NE
1351	NE	NE	?	?	NE	NE
1352	*	*	*	*	NE	?
1353	?	?	?	?	?	?
1354	?	?	?	?	?	?

Continúa en la siguiente hoja....

## Cuadro 4.8.6. Infrarrojo en muestras de jales. (continuación)

El asterisco indica la asignación de la banda en  $\text{cm}^{-1}$  y las abreviaturas tienen el siguiente significado:

NE -No existe la banda  
? -Duda en la asignación de la banda

MUESTRA	CUARZO 1172-1178 $\text{cm}^{-1}$	CUARZO 1150 $\text{cm}^{-1}$	CUARZO 1090-1076 $\text{cm}^{-1}$	CUARZO 915 $\text{cm}^{-1}$	CUARZO 805-796 785-775 $\text{cm}^{-1}$	CUARZO 697-692 $\text{cm}^{-1}$
1337	*	*	*	*	*	*
1338	?	?	?	?	*	*
1339	*	*	?	NE	*	*
1340	?	?	*	NE	*	*
1341	?	?	*	*	*	*
1342	*	*	*	NE	*	*
1343	*	*	*	?	*	*
1344	?	?	*	NE	*	*
1345	*	*	*	NE	*	*
1346	*	*	*	NE	*	*
1347	?	?	?	*	*	*
1348	?	?	*	?	*	*
1349	*	?	?	NE	*	*
1350	*	*	*	?	*	*
1351	*	?	*	*	*	*
1352	?	?	?	?	*	*
1353	?	?	?	?	?	?
1354	?	?	?	?	?	?

continúa en la siguiente hoja

## Cuadro 4.8.6. Infrarrojo en muestras de jales. (continuación)

El asterisco indica la asignación de la banda en  $\text{cm}^{-1}$  y las abreviaturas tienen el siguiente significado:

NE -No existe la banda  
? -Duda en la asignación de la banda

MUESTRA	CUARZO 668 $\text{cm}^{-1}$	CUARZO 522-523 $\text{cm}^{-1}$	CUARZO 450-462 $\text{cm}^{-1}$	CUARZO 910 $\text{cm}^{-1}$	MASSICOT	MASSICOT
1337	*	*	*	*	?	?
1338	*	*	*	?	*	*
1339	*	*	*	?	*	*
1340	*	*	*	?	*	*
1341	*	*	*	?	*	*
1342	*	*	*	*	*	*
1343	*	*	*	*	*	*
1344	*	*	*	*	*	*
1345	*	*	*	?	*	*
1346	*	*	*	?	*	*
1347	*	*	*	*	*	*
1348	*	*	*	*	*	*
1349	*	*	*	?	?	?
1350	*	*	*	*	*	*
1351	NE	*	*	*	*	*
1352	*	*	*	*	*	*
1353	?	*	*	*	*	*
1354	?	*	*	*	*	*

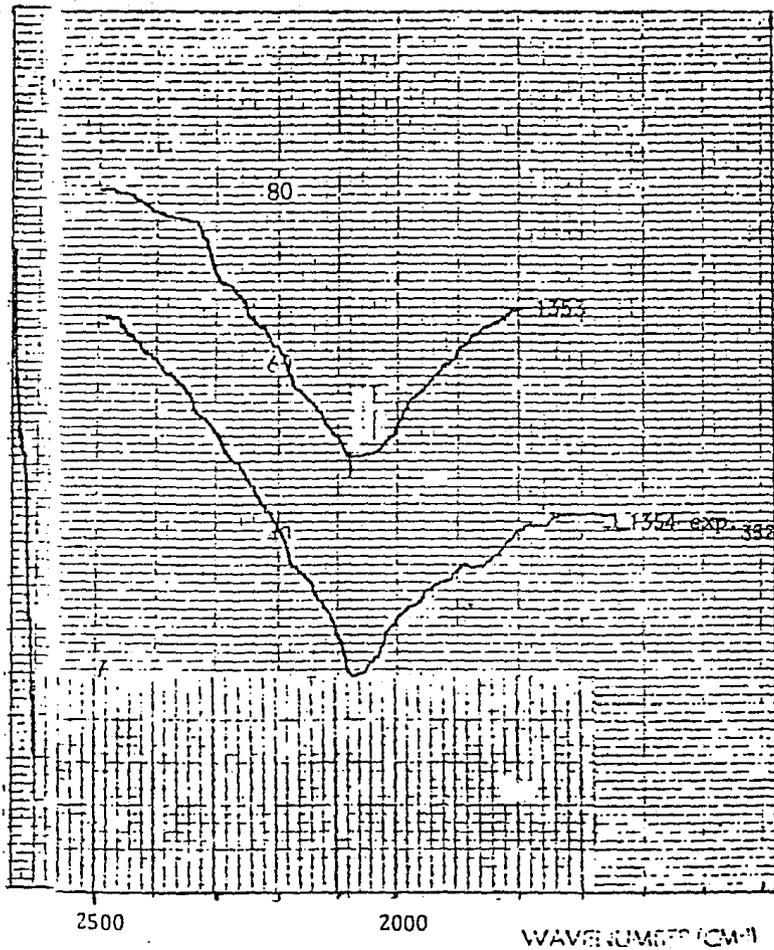


Fig. 4.8.1. Espectros amplificados de infrarrojo de las muestras de agua 1353 y 1354

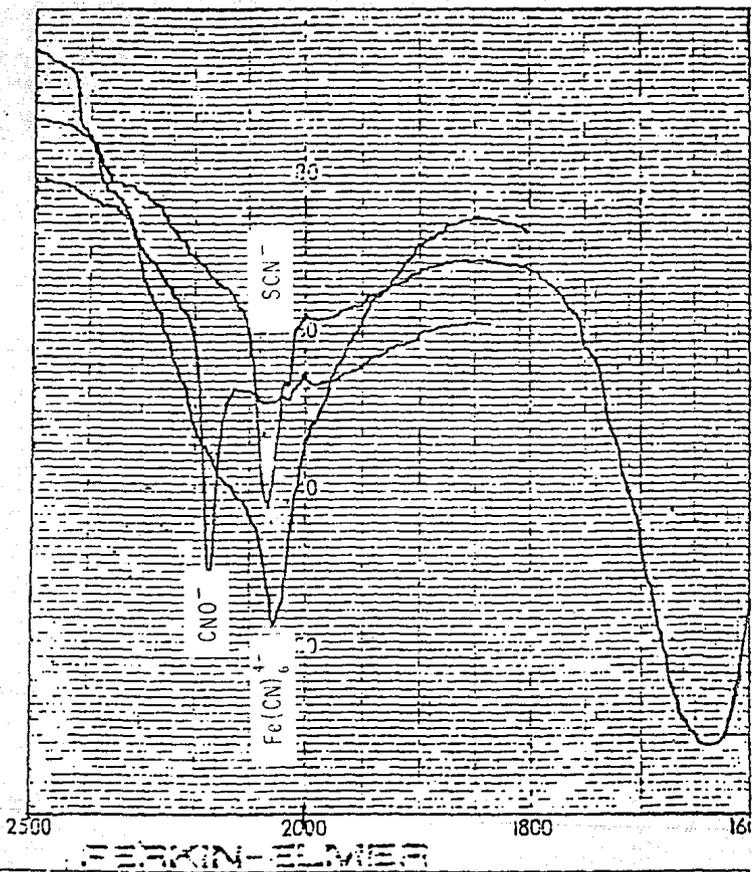


Fig. 4 8.2. Espectros de infrarrojo de una solución que contiene iones ferrocianuro y tiocianato.

**Cuadro 4.8.7. Concentraciones en ppm de metales totales en muestras de jales (HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>).**

MUESTRA	Pb	Fe	Zn	Mn
1337	ND	9148 ± 320	381 ± 6.4	218 ± 12
1338	2891 ± 104	36127 ± 2737	3276 ± 152	5353 ± 61
1339	2662 ± 101	35042 ± 2658	2356 ± 148	5716 ± 59
1340	2377 ± 102	38101 ± 2693	2176 ± 150	6283 ± 60
1341	4665 ± 220	39320 ± 2899	6119 ± 161	5730 ± 64
1342	3130 ± 105	36346 ± 2776	3434 ± 155	4736 ± 62
1343	3616 ± 101	38023 ± 2681	5228 ± 149	5135 ± 59
1344	6381 ± 208	39807 ± 2740	7829 ± 153	3583 ± 61
1345	2494 ± 105	34226 ± 2787	2993 ± 155	5335 ± 62
1346	2970 ± 100	39499 ± 2652	6582 ± 148	4979 ± 59
1347	758 ± 106	51210 ± 2804	1319 ± 156	1232 ± 12
1348	3822 ± 202	36553 ± 2666	7945 ± 148	2219 ± 23
1349	7735 ± 203	30697 ± 2677	34625 ± 1495	1867 ± 23
1350	33301 ± 103	583706 ± 2725	53401 ± 1522	764 ± 12
1351	1312 ± 110	42895 ± 2921	5088 ± 163	568 ± 13
1352	33007 ± 1043	61813 ± 2746	56932 ± 1534	1307 ± 12

continúa en la siguiente página...

Cuadro 4.8.7. Concentraciones en ppm de metales totales en muestras de jales ( $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ ). (Continuación)

MUESTRA	Cu	Cd	As
1337	ND	ND	ND
1338	453 ± 73	ND	2270
1339	ND	ND	5992
1340	ND	ND	7821
1341	752 ± 77	ND	3392
1342	ND	ND	5571
1343	692 ± 71	ND	3553
1344	695 ± 71	ND	2872
1345	ND	ND	ND
1346	631 ± 71	ND	6802
1347	ND	ND	ND
1348	682 ± 71	ND	2933
1349	799 ± 71	155 ± 20	3548
1350	1656 ± 71	262 ± 20	3779
1351	ND	ND	ND
1352	1437 ± 71	264 ± 20	3553

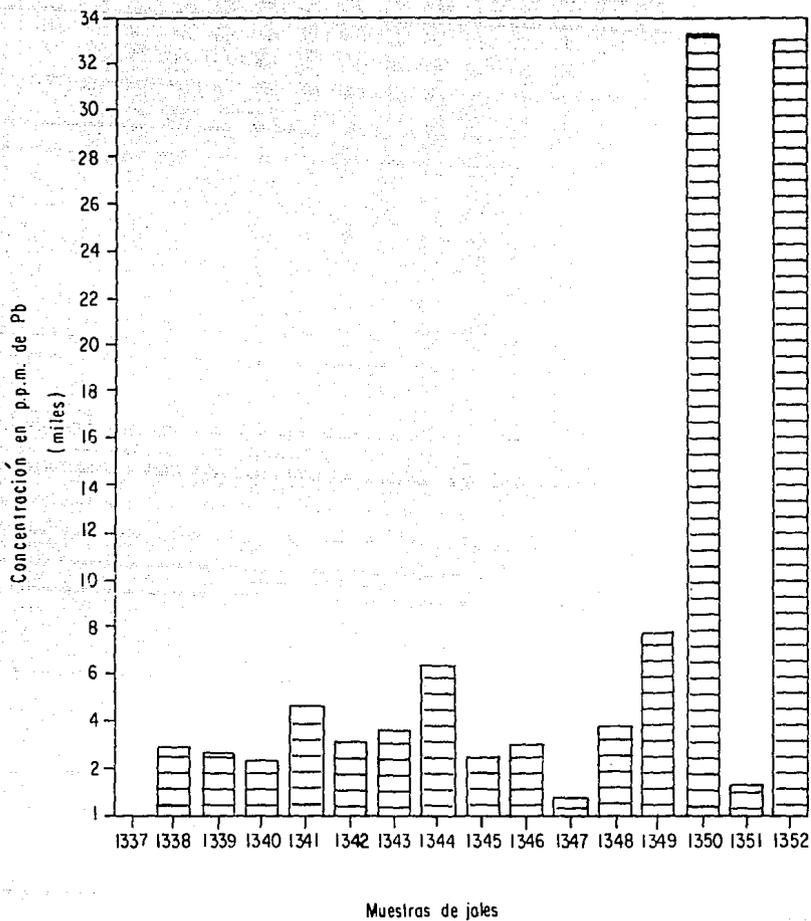


Fig. 4.8.3. Concentraciones de pb en digestiones de jales.

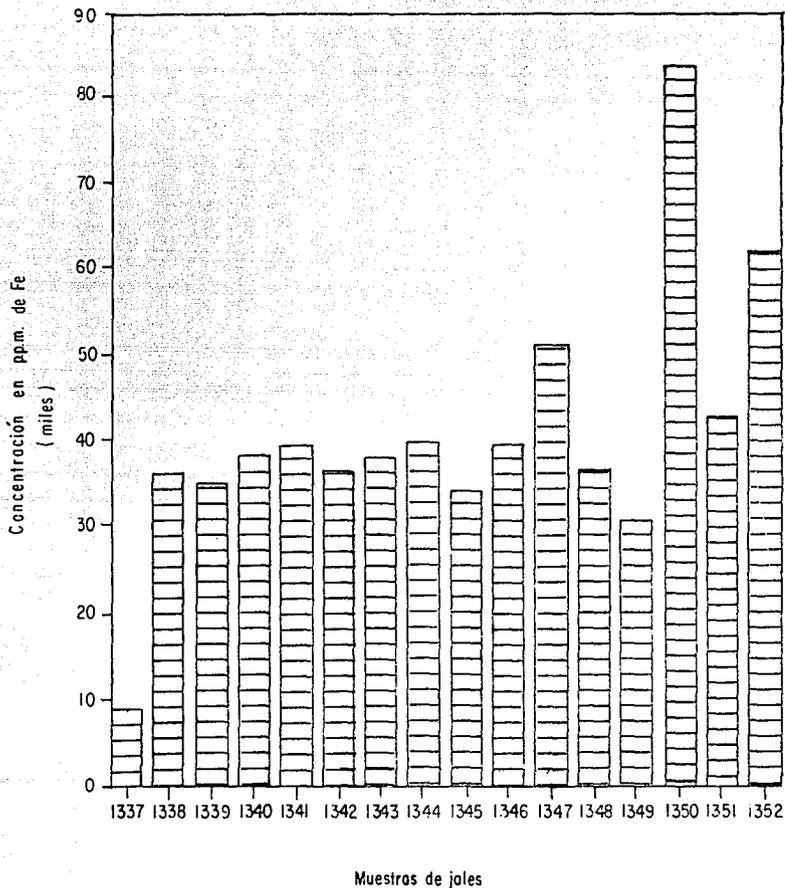


Fig. 4. 8. 4. Concentraciones de Fe en digestiones de jales.

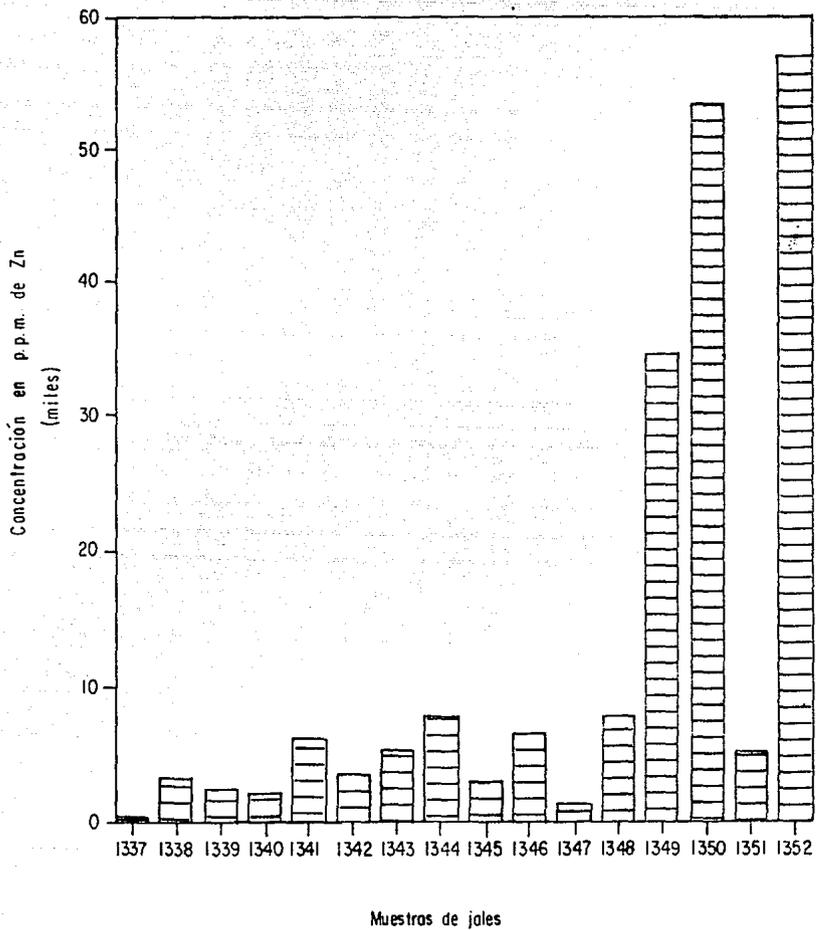


Fig. 4.8.5. Concentraciones de Zn en digestiones de jales

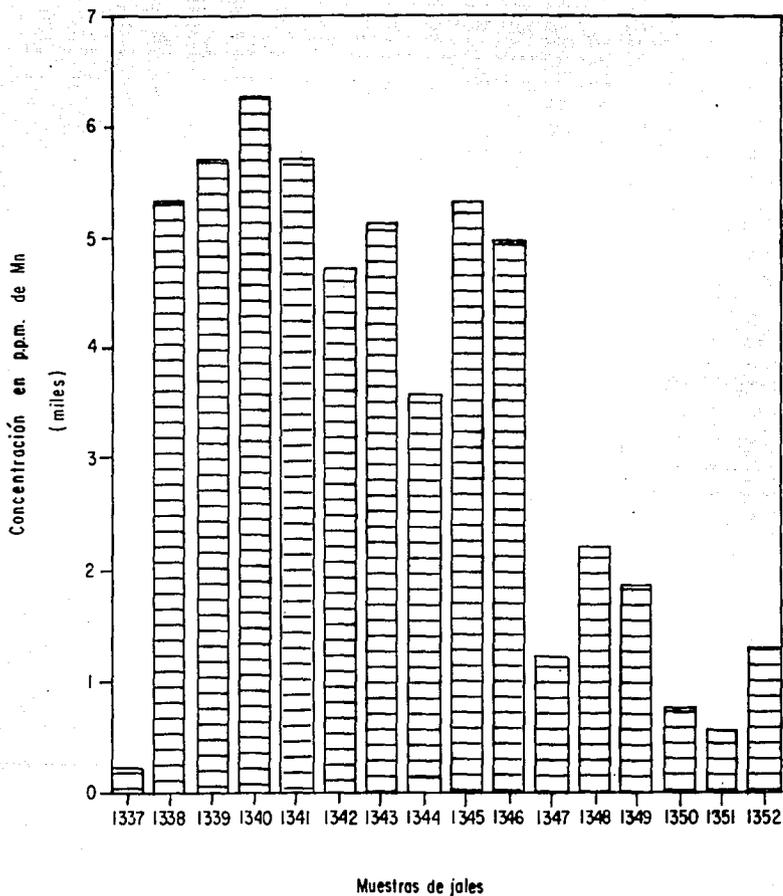


Fig. 4.8.6. Concentraciones de Mn en digestiones de jales

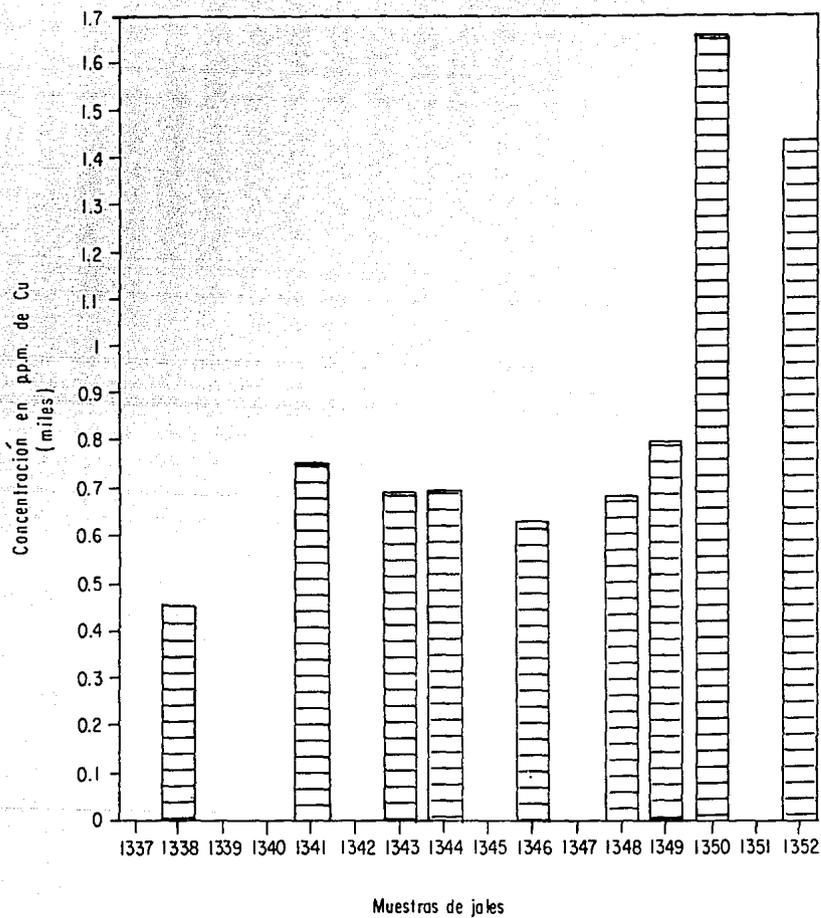


Fig. 4. 8.7. Concentraciones de Cu en digestiones de jales

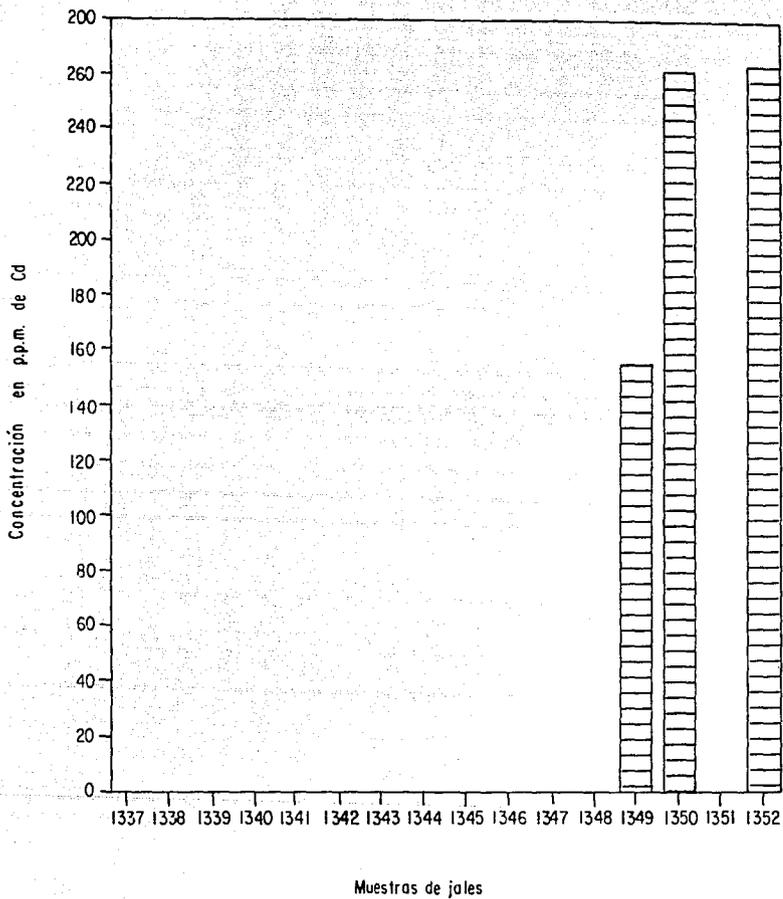


Fig. 4.8.8. Concentraciones Cd en digestiones de jales . .

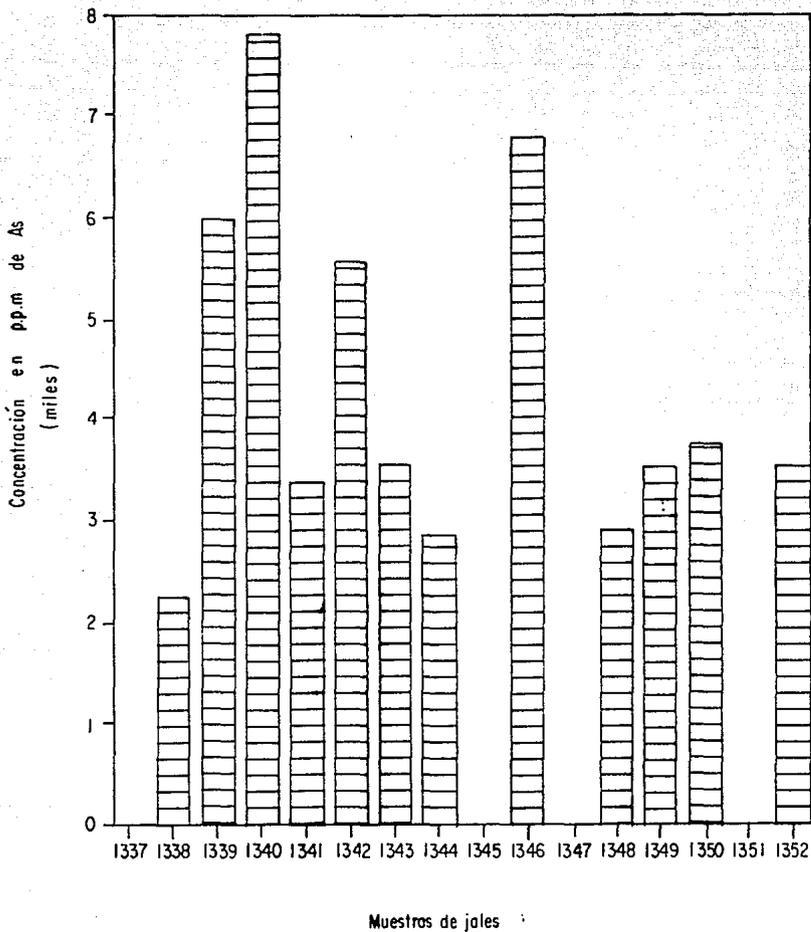


Fig. 4.8.9. Concentraciones de As en digestiones de jales.

**Cuadro 4.8.8.** Concentraciones en ppm de metales en muestras de agua (primero y segundo muestreo).

(PRIMER MUESTREO 1986)			
MUESTRA	Zn	Mn	Cu
1326	ND	ND	ND
1327	2.0 ± 0.02	ND	14 ± 1.2
1328	ND	ND	14.5 ± 1.2
1329	ND	ND	4.0 ± 0.2
1330	ND	ND	ND
1331	9.4 ± 0.5	ND	ND
1332	0.3 ± 0.02	0.5 ± 0.06	7.7 ± 0.24
1333	1.5 ± 0.1	1.8 ± 0.06	ND
1334	2.8 ± 0.1	ND	ND
1335	0.8 ± 0.02	ND	ND
1336	0.6 ± 0.06	ND	ND
1353	0.9 ± 0.02	5.8 ± 0.2	ND
1354	3.4 ± 0.1	1.0 ± 0.06	ND
(SEGUNDO MUESTREO 1987)			
1714	0.35 ± 0.02	0.23 ± 0.06	ND
1715	1.22 ± 0.1	0.81 ± 0.06	ND
1716	1.56 ± 0.1	1.54 ± 0.06	4.91 ± 0.24
1718	ND	ND	ND
1719	0.38 ± 0.02	ND	ND

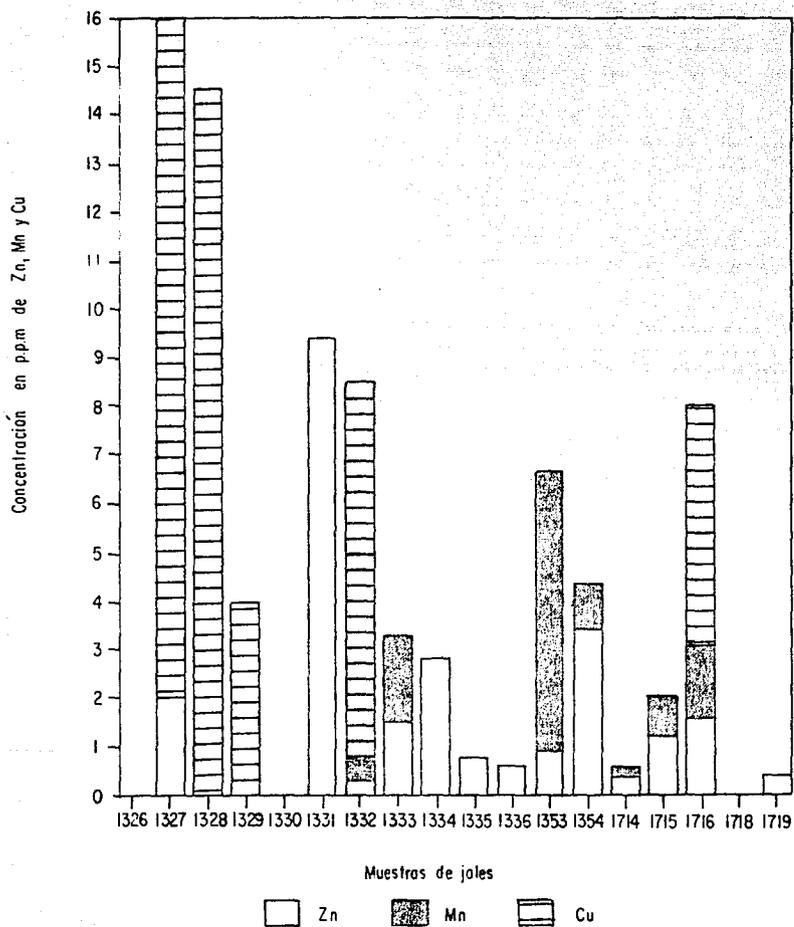


Fig. 4.8.10. Concentraciones de metales en muestras de agua.

Cuadro 4.8.9. Concentraciones en ppm de cianuro total en muestras de jales.

MUESTRA	ppm	LOCALIZACION DE LA MUESTRA
1341	5.6 ± 0.1	Costra situada en las cercanías de la planta "Fluorita 2".
1351	ND	Presa de jales inactivos, planta de "Oxidos".
1353	1.4 ± 0.07	Cola final de la planta "Fluorita 2".
1354	2.1 ± 0.07	Cabeza de la planta "Fluorita 2"; cola de la planta "Molino-Sulfuros".
1715	3.0 ± 0.09	Muestra reciente (1987); precipitado del agua de la cola de la planta "Molino-Sulfuros".
1716	4.4 ± 0.1	Muestra reciente (1987); precipitado del agua de la cola final destinada a la presa de jales.

Cuadro 4.8.10. Concentración en ppm de cianuro total en muestras de agua.

MUESTRA	ppm	LOCALIZACION DE LA MUESTRA
1718	ND	Rancho Molina (agua de repuesto.
1714	9.8 ± 0.1	Agua de recirculación de "Molino-Sulfuros".
1719	ND	Agua del arroyo San Francisco.
1715	0.8 ± 0.01	Muestra reciente (1987) de planta " Fluorita 2 "; cola de la planta "Molino-Sulfuros".
1716	3.3 ± 0.07	Muestra reciente (1987); agua de cola final destinada a la presa de jales.

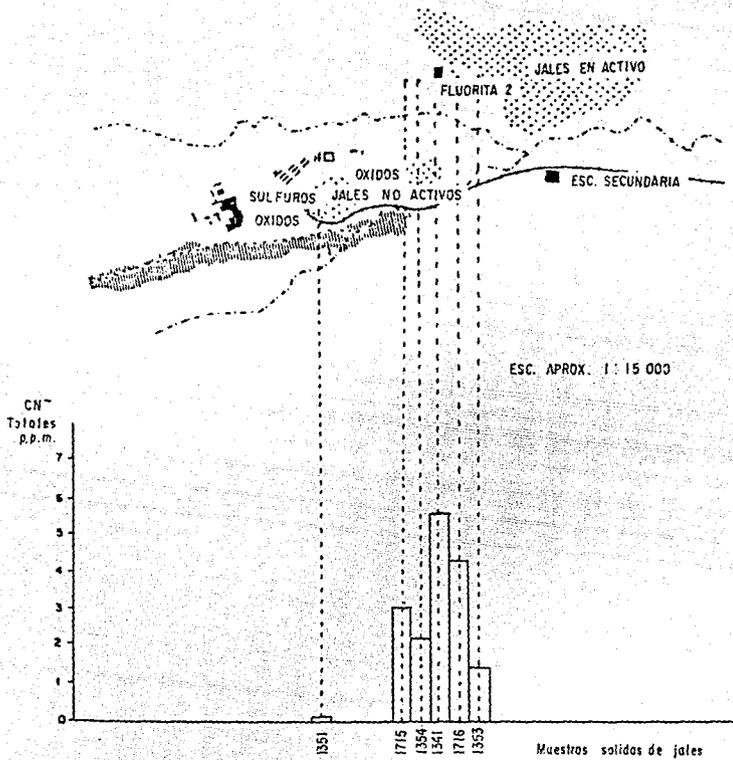


Fig. 4.8.11. Localización esquemática de las concentraciones de cianuro total en muestras de jales.

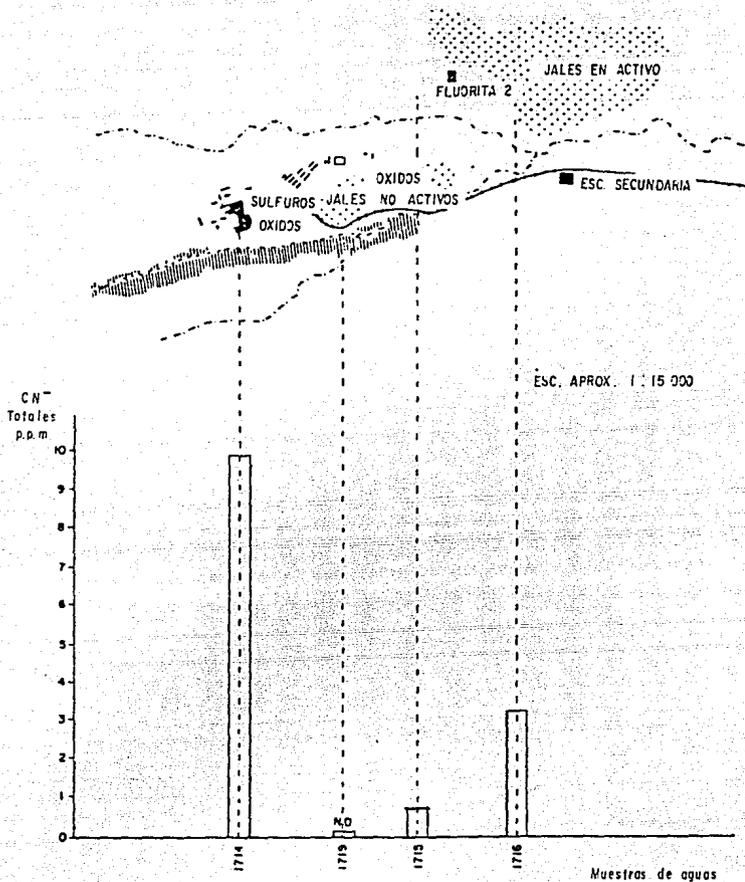


Fig. 4.8.12. Localización esquemática de las concentraciones de cianuro total en muestras de agua.

Cuadro 4.8.11. Concentraciones en ppm de metales en muestras de jales extraídos en agua (1:5).

Muestra	pH	Zn	Mn	Cd
1337	7.7	ND	ND	ND
1338	7.8	2.1 ± 0.1	8.9 ± 0.2	ND
1339	7.9	2.0 ± 0.1	8.7 ± 0.2	ND
1340	8.4	ND	ND	ND
1341	8.2	ND	5.8 ± 0.2	ND
1342	8.1	3.7 ± 0.1	6.9 ± 0.2	ND
1343	8.2	ND	ND	ND
1344	7.9	8.7 ± 0.1	13.3 ± 0.2	ND
1345	8.2	1.8 ± 0.1	3.4 ± 0.2	ND
1346	8.2	4.2 ± 0.1	2.1 ± 0.2	ND
1347	7.8	ND	ND	ND
1348	8.0	1.6 ± 0.1	ND	ND
1349	7.6	24.0 ± 0.5	ND	ND
1350	7.2	29.2 ± 0.5	83 ± 1	10.3 ± 0.3
1351	8.0	ND	ND	ND
1352	7.3	128 ± 2.5	227 ± 5	ND
1353	9.0	2.4 ± 0.1	16.6 ± 0.2	ND
1354	8.8	4.2 ± 0.1	5.7 ± 0.2	ND

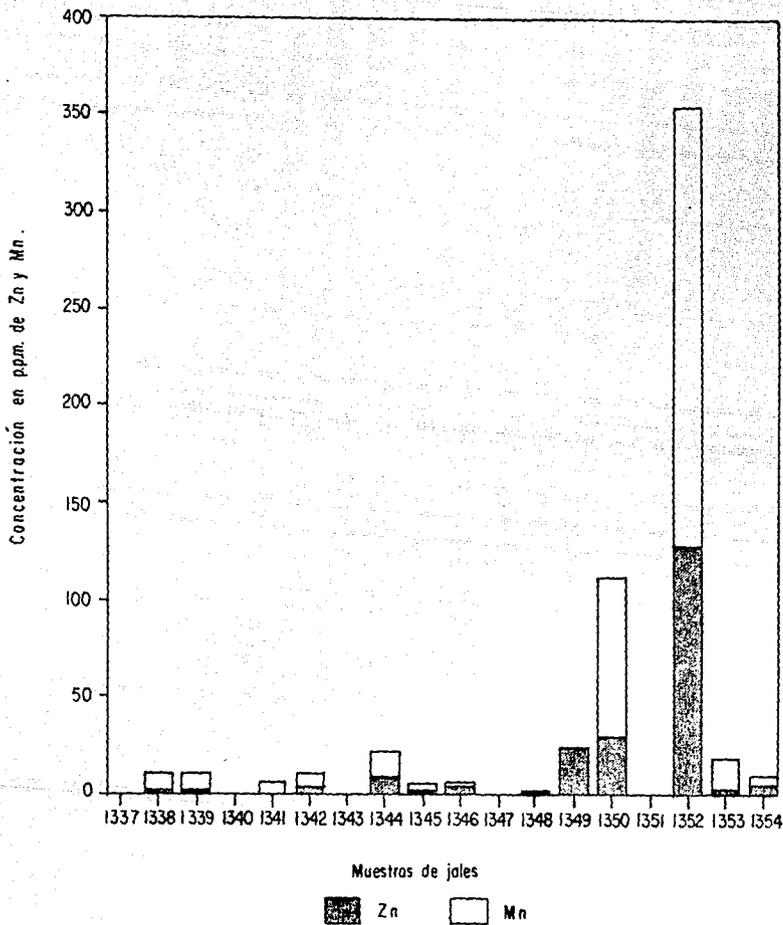


Fig. 4 B.13. Metales disponibles en agua destilada (1:5).

**Cuadro 4.8.12. Concentraciones en ppm de metales en muestras de jales extraídos en agua a pH 3-5.**

MUESTRA	pH	Cu	Mn	Pb
1337	4.9	68 ± 6	112 ± 5	64 ± 8.5
1338	4.9	18 ± 1.2	735 ± 10	521 ± 42.5
1339	4.9	8 ± 1.2	758 ± 10	336 ± 42.5
1340	5.2	7 ± 1.2	370 ± 5	104 ± 8.5
1341	4.1	112 ± 6	1371 ± 10	1950 ± 42.5
1342	4.9	40 ± 6	719 ± 10	536 ± 42.5
1343	3.7	216 ± 30	878 ± 10	1373 ± 42.5
1344	4.4	28 ± 1.2	1096 ± 10	670 ± 42.5
1345	4.9	84 ± 6	1026 ± 10	558 ± 42.5
1346	4.4	47 ± 6	766 ± 10	681 ± 42.5
1347	3.0	6 ± 1.2	334 ± 5	77 ± 8.5
1348	5.0	36 ± 6	294 ± 5	219 ± 8.5
1349	5.0	174 ± 30	460 ± 5	266 ± 8.5
1350	4.0	385 ± 30	407 ± 5	132 ± 8.5
1351	4.0	31 ± 1.2	297 ± 5	212 ± 8.5
1352	4.1	166 ± 30	805 ± 10	1638 ± 42.5
1353	4.5	49 ± 6	739 ± 10	1093 ± 42.5
1354	4.6	107 ± 6	818 ± 10	1081 ± 42.5

continúa en la siguiente hoja...

Cuadro 4.8.12. Concentraciones en ppm de metales en muestras de jales extraídos en agua a pH 3-5. (Continuación)

MUESTRA	pH	Fe	Zn	Cd
1337	4.9	ND	148 ± 2.5	1.6 ± 0.3
1338	4.9	222 ± 5	750 ± 25	6.2 ± 0.3
1339	4.9	575 ± 25	500 ± 25	4.3 ± 0.3
1340	5.2	11 ± 1	225 ± 5	2.7 ± 0.3
1341	4.1	1969 ± 50	1563 ± 25	13.5 ± 0.3
1342	4.9	35 ± 1	750 ± 25	5.2 ± 0.3
1343	3.7	510 ± 25	1375 ± 25	14.4 ± 0.3
1344	4.4	564 ± 25	1625 ± 25	9.9 ± 0.3
1345	4.9	ND	750 ± 25	5.1 ± 0.3
1346	4.4	1095 ± 25	1625 ± 25	7.9 ± 0.3
1347	3.0	ND	500 ± 25	3.3 ± 0.3
1348	5.0	ND	1750 ± 25	7.7 ± 0.3
1349	5.0	ND	5000 ± 100	21.1 ± 0.3
1350	4.0	141 ± 5	5937 ± 125	183 ± 8.7
1351	4.0	10 ± 1	1750 ± 25	11 ± 0.3
1352	4.1	1282 ± 50	6300 ± 100	156 ± 8.7
1353	4.5	579 ± 25	563 ± 25	6 ± 0.3
1354	4.6	251 ± 25	813 ± 25	7 ± 0.3

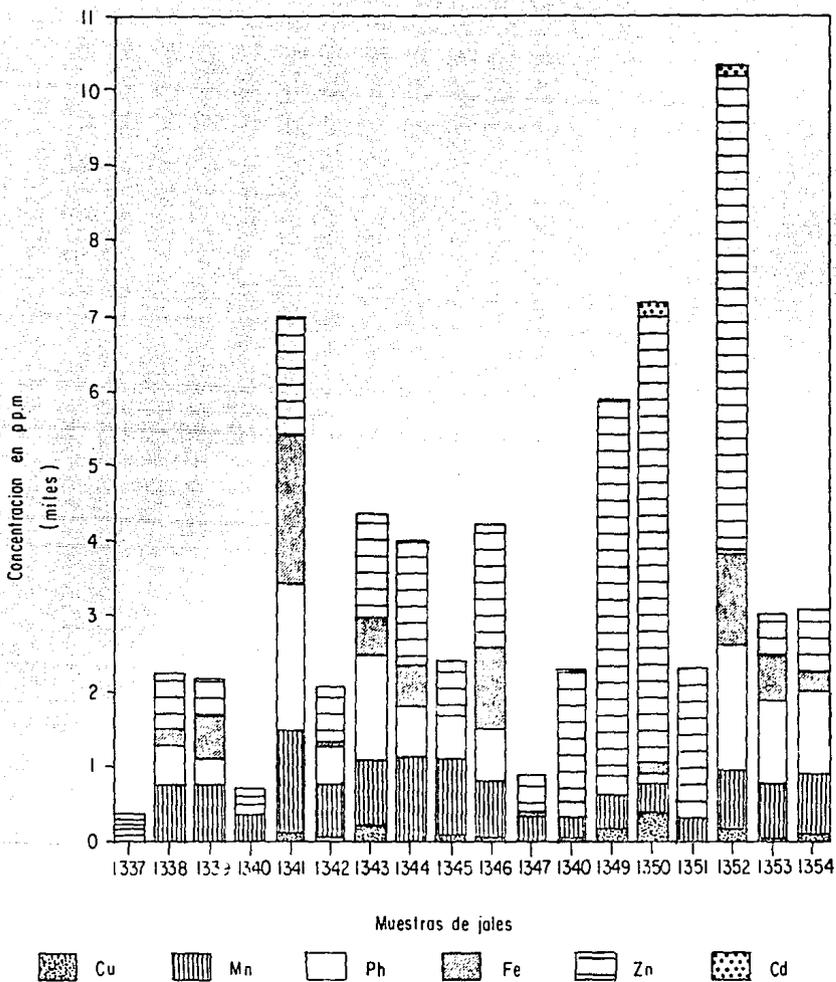


Fig. 4.8.14. Metales disponibles a pH ácido.

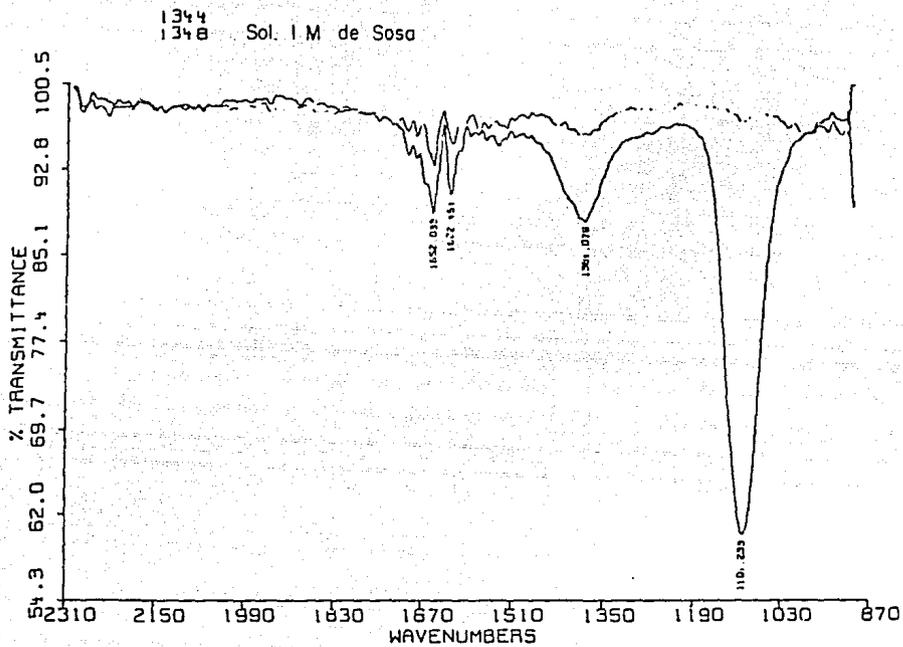


Fig. 4.8.15. Espectros de infrarrojo de las muestras 1344 y 1348 en solución 1 M de NaOH

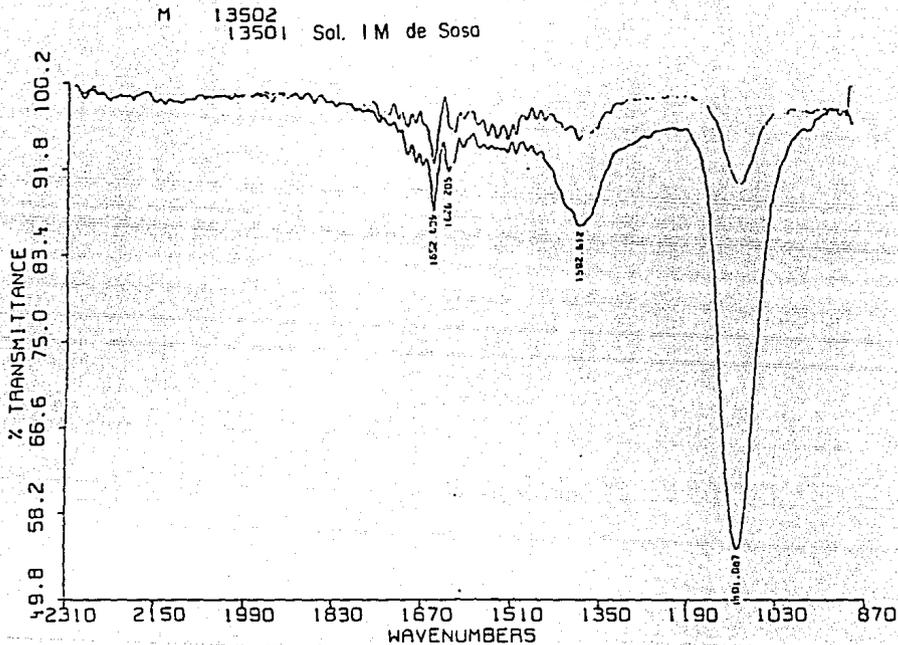


Fig. 4 8.16. Espectro de infrarrojo de la muestra 1350 (con repelición) en solución 1 M de NaOH

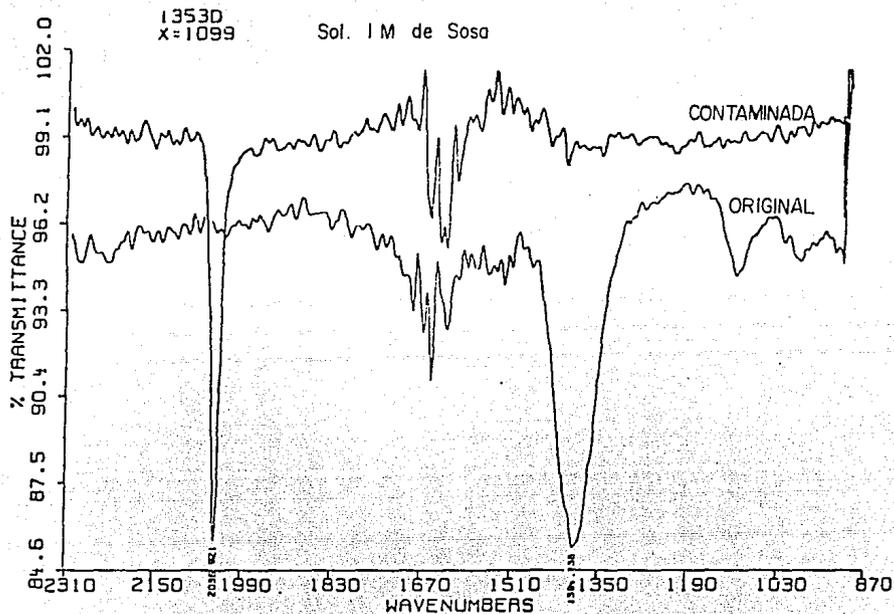


Fig. 4.8.17 Espectros de infrarrojo de las muestras 1353 original y contaminada con ferrocianuro de potasio

**Cuadro 4.8.13. Concentraciones en ppm de cianuro informado por diversas compañías para Compañía Minera San Francisco del Oro.**

Muestra	Cianuro ppm	Fecha y compañía
Agua del efluente molino-sulfuros	0.17	3-XI-1985 American Environmental Consultant
Agua para beber de la escuela secundaria	<0.008	
Lavabo del servicio de niñas	0.0	30-IX-1985 Informe de Minera San Francisco
Cisterna	0.0	
Presa Oxidos pila 1	0.05	
Presa Oxidos pila 2	<0.05	
Presa Oxidos pila 3	<0.05	
Agua de la hacienda al rio	<0.05	
Agua de filtración de la presa de jales Oxidos	<0.05	

Nota: Datos proporcionados por el superintendente de la planta minera San Francisco del Oro Ing. René Deister.

Cuadro 4.8.14. Concentraciones promedio en ppm de metales totales en grupos de muestras.

Grupos	Cu	Pb	Zn	Mn	Fe	Cd	As
Jales activos	536	3465	4602	5205	37388	---	4252
Jales inactivos	973	18839	37512	1127	56275	170	2720
1337 Tanque	282	234	381	218	9148	---	---
1347 cancha	---	758	730	1232	51210	---	---
1348 Arroyo	682	3822	7945	2219	36553	65	2933
Metales extraídos en agua destilada							
Grupos	Cu	Pb	Zn	Mn	Fe	Cd	As
Jales activos	---	---	2.2	5.4	---	---	---
jales inactivos	---	---	45.2	77	---	2.5	---
1337 tanque	---	---	---	---	---	---	---
1347 cancha	---	---	---	---	---	---	---
1348 arroyo	---	---	1.6	---	---	---	---
Metales extraídos a pH ácido 3-5							
Grupos	Cu	Pb	Zn	Mn	Fe	Cd	As
Jales activos	62	748	1018	858	554	8	---
jales inactivos	189	476	4747	492	358	93	---
1337 tanque	68	64	148	112	---	2	---
1347 cancha	6	77	500	334	---	3	---
1348 arroyo	36	---	1750	294	---	8	---

**CUADRO 4.8.15.** Concentraciones en ppm de metales totales entre muestras superficiales (0-5 cm) y profundas (5-10 cm) de tres puntos de muestreo de la presa de jales activos.

Muestra	Cu	Cd	Pb	Fe	As	Zn	Mn
1339 sup.	---	---	2662*	35042	5992	2356*	5716
1340 inf.	361 <sub>CL</sub>	---	2377*	38101	7821	2176*	6283
1341 sup.	752	0.14 <sub>CL</sub> *	4665*	39320	3392	6119*	5730
1342 inf.	428	0.06 <sub>CL</sub> *	3130*	36346	5571	3434*	4736
1344 sup.	695	0.14 <sub>CL</sub> *	6381*	39807	2872	7829*	3583
1345 inf.	489	0.06 <sub>CL</sub> *	2494*	34226	---	2998*	5335

Notas.

sup. muestra superficial

inf. muestra tomada debajo de la superficial

CL. Cerca del limite de detección

Los asteriscos indican la tendencia de mayor contenido de metales en la superficie.

## CAPITULO CINCO

### V DISCUSION DE RESULTADOS

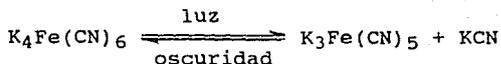
#### 5.1. Cianuros.

Los cianuros que se adicionan como sal de sodio durante el proceso de flotación de la planta "Molino-Sulfuros", con el objeto de deprimir selectivamente los minerales ricos en hierro (cap. dos, p 28), se coordinan principalmente con este elemento, para formar compuestos que presentan las más altas constantes de estabilidad, en relación al resto de los metales que se encuentran en los jales (cap. tres, p 68). Aunque existen especies solubles que corresponden a hexacianoferratos II y III de metales alcalinos y alcalinotérreos y, al hexacianoferrato III de plomo (Hedley, et al. 1968, p 31), no se detectó este elemento en la fase líquida, mientras que fue el metal presente en mayor concentración en la fase sólida. Además, en las muestras 1715 y 1716 provenientes de suspensiones (ver cuadros 4.8.9 y 4.8.10 p 147), se determinaron cianuros totales, encontrándose que la concentración fue mayor en la fase sólida, lo cual indica que los compuestos de hierro presentes en los jales, no sólo están como pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) (ver cuadro 4.8.5 p 126) sino también como hexacianoferratos insolubles.

No fue posible detectar los hexacianoferratos insolubles mediante difracción de rayos X, ni por espectroscopia de infrarrojo, ya que las concentraciones de estos compuestos en las muestras sólidas de jales son menores a los límites de detección de los equipos utilizados. Sin embargo, si aparecen las señales de los minerales originales del hierro ( $\text{FeS}_2$  y  $\text{FeAsS}$ ), cuyas concentraciones de formas cristalinas son suficientemente altas (cuadro 4.8.5, p 126). Si se calcula, con base en la cantidad de cianuro total determinada en la muestra sólida 1341 (5.6 ppm), la concentración equivalente máxima de hexacianoferratos que pueden estar presentes, tiene un valor menor de 10 ppm, que es mucho menor que el mínimo utilizado para la aplicación de estas técnicas, ya que para la difracción de rayos X se requieren concentraciones de 100 a 500 ppm y en el infrarrojo de aproximadamente 1 000 ppm. Inclusive, después de concentrar los hexacianoferratos como su sal sódica (Hall, 1948, p 375 y 382; Feigl, et al, 1972, p 277-279), mediante extracción con una solución 1M de NaOH (ver anexo A.2.8.), no se alcanzaron los niveles necesarios para poder observar en el infrarrojo, la banda correspondiente a los cianuros coordinados de 2 000 a 2 100  $\text{cm}^{-1}$  (ver figs. 4.8.15, 4.8.16 y 4.8.17, p 155-157).

Al comparar la concentración de cianuro total en las muestras 1341 de jales activos y 1351 de jales inactivos (ver cuadro 4.8.9 p 147 y fig. 4.8.11, p 148), que contienen

concentraciones similares de hierro (ver fig. 4.8.4, p 139) y a pesar de que los jales inactivos, contienen mayor concentración de hierro insoluble que los jales activos, el contenido de cianuros es menor. Esta relación es inversa a la esperada de acuerdo a los resultados anteriores, pero se puede explicar, ya que los molinos que se utilizaban anteriormente, eran poco eficientes y no permitían obtener tamaños de partícula tan finos como los actuales, por lo que la superficie activa era menor y los agentes depresores como es el cianuro reaccionaban en menor cantidad. Además, también se debe considerar el hecho de que con el tiempo, puede disminuir parcialmente la concentración de cianuros coordinados por efecto de la luz, ya que se pueden descoordinar. Buchanan y Barsky en Hedley, et al. 1968, p 30, informan que una solución de ferrocianuro se descompone según la siguiente reacción:



formando cianuro de potasio el cual es soluble y a pH menor que 9.3 (ver cuadro 4.8.2, p 123) forma HCN gaseoso.

En las muestras líquidas se determinó la presencia de cianuros en concentraciones menores que en los sólidos y se observó en el infrarrojo, la banda correspondiente a la

tensión carbono nitrógeno de cianuro (ver fig. 4.8.1 y 4.8.2, p 134-135). Las concentraciones de cianuro total, muestran que son superiores a los valores informados en otras investigaciones (0.05 ppm) (ver cuadros 4.8.9, 4.8.10 y 4.8.13, p 147 y 158), en las cuales, únicamente se analizaron cianuros libres, ya que la diferencia, corresponde a compuestos de coordinación solubles.

Al analizar las muestras líquidas 1326, 1327, 1328 y 1329 (ver cuadro 4.8.8 y fig 4.8.10, p 145 y 146) procedentes de los procesos de la planta "Molino-Sulfuros", se encontraron cobre y zinc, mientras que no se detectaron otros iones presentes en la fase sólida de los jales, como hierro, plomo, etc.

En soluciones de cianuro, el cobre puede formar diversos iones complejos como  $\text{Cu}(\text{CN})_2^{-1}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , cuyos valores respectivos de los logaritmos de las constantes de estabilidad son: 16.26, 21.6 y 23.1 (Smith, et al. 1976, p 26). El zinc se combina para formar  $\text{Zn}(\text{CN})^{1+}$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_3^{1-}$  y  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  y, presenta los siguientes valores de los logaritmos de las constantes de estabilidad: 5.3, 11.7, 16.0 y 19.6.

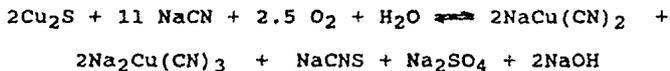
En el espectro de infrarrojo amplificado de las muestras líquidas 1353 y 1354 (fig. 4.8.1 y 4.8.2, p 134 y 135), aparecen bandas en el intervalo de 2 060 a 2 080  $\text{cm}^{-1}$ .

Estas señales corresponden, como ya se dijo, a la tensión carbono nitrógeno y coinciden preferentemente con los valores informados por Nakamoto (1978 p 272 y 262), para el complejo de cobre tetracoordinado:

$\text{Cu}(\text{CN})_2$	$2125 = 3 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$	$2094 = 1 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$	$2076 = 1 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$	$2149 \text{ cm}^{-1}$
KCN	$2080 \text{ cm}^{-1}$

Hedley y Tabachnick (1968), indican que durante los procesos de concentración, el cobre y el zinc forman compuestos de coordinación solubles; y que el grado en el cual se solubilizan los minerales de cobre y zinc, depende, en mayor o menor grado, del tipo de minerales presentes, la finura del molido y de la concentración de los iones cianuro. Los minerales de cobre como la azurita, la calcocita, la cuprita y la malaquita, se solubilizan casi totalmente en soluciones que contienen 0.099 % de cianuro (Hedley, et al. 1968 p 19), mientras que la calcopirita es menos soluble. En el análisis de difracción de los jales de San Francisco del Oro, se encontraron calcopirita, azurita y calcocita (ver cuadro 4.8.5, p 126); además también se encuentran presentes sulfatos de cobre y de zinc solubles, que se adicionan como activadores y depresores, durante los procesos de flotación.

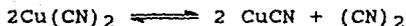
La reacción de la calcocita con el cianuro informada por Heldey y Tabachnick (1968, p 17) es:



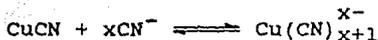
y la del sulfato de cobre:



el  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  se descompone por efecto de la temperatura, en:

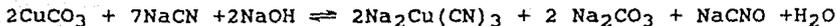


y en presencia de  $\text{CN}^-$  puede formar diversos complejos:



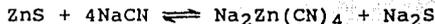
donde  $x = 1, 2, 3$

La reacción del carbonato de cobre con los cianuros, es:

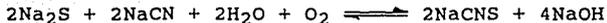
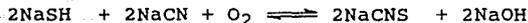


En el caso del zinc, Leaver y Woolf 1931 (Hedley, et al. 1968, p 19), determinaron las solubilidades relativas de sus minerales en soluciones de cianuro bajo condiciones

específicas. El material se molió a menos 100 mallas y se combinó con cuarzo finamente dividido, en la proporción adecuada para que cada mezcla contuviera 1.25 % de zinc; además, las muestras se agitaron con solución alcalina de cianuro de sodio por 24 horas a 45 °C. Bajo estas condiciones, el porcentaje de solubilidad de la esfalerita, que es el mineral que se detectó mediante la difracción de rayos X en los jales (cuadro 4.8.5, p 126), fue de 18.4 % y la reacción que se lleva a cabo es:



Debido a la hidrólisis del sulfuro de sodio, pueden ocurrir otras reacciones con los cianuros y entre otros compuestos, se pueden formar tiocianatos:

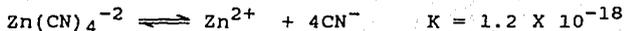


Los sulfuros en ausencia de cianuros y con oxígeno forman preferentemente sulfatos.

Los óxidos de zinc o sulfatos forman también los respectivos cianocincatos. No obstante, la reacción entre el zinc y los

cianuros para formar compuestos solubles es menos favorable que la del cobre, hecho que permite evitar la activación no intencional de la esfalerita, mediante la adición de cianuros, ya que se coordinan preferentemente con el cobre.

El cobre puede volver activa la superficie de la esfalerita respecto a los xantatos para formar complejos hidrofóbicos que flotan (cap. tres, p 61), ya que sustituye en la superficie al zinc. Sin embargo, "es la estabilidad de los complejos cuprocianúricos,  $\text{Cu}(\text{CN})_2^{1-}$ , relativa a la del  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , que produce tal relación de cobre disuelto respecto a zinc, que la activación no ocurre" (Fuerstenau, et al. 1985, p 71 y 72).



Por lo tanto, en solución, los cianuros deben encontrarse enlazados con iones metálicos solubles y que comparativamente presenten las mas altas constantes de estabilidad y concentraciones; en este caso, compuestos de cobre del tipo  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  y en menor proporción de zinc, como  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$ .

Los estudios químicos indican que la mayor parte del cianuro esta combinado con el hierro formando compuestos de

coordinación insolubles, sumamente estables que no reaccionan con los ácidos y, por lo tanto, no pueden formar el ácido cianhídrico, inclusive no son considerados tóxicos (Kirk, et al. 1980, p 524). Sólo las pequeñas cantidades de cianuros solubles que están libres o coordinados preferentemente al cobre y al zinc, pueden parcialmente reaccionar con el ácido sulfúrico, pero las cantidades formadas no son peligrosas, por lo tanto, con base en los resultados químicos obtenidos y a los estudios geográficos (capítulo uno), no se puede apoyar la hipótesis que plantea que, la causa de los desmayos de los estudiantes, se debió a la formación de ácido cianhídrico HCN en la concentradora "Oxidos", por reacción de los cianuros libres presentes en las aguas de reuso, con el ácido sulfúrico del proceso.

Respecto a la hipótesis de formación de cianógeno por descomposición de los ferrocianuros en la planta "Fluorita 2", durante el calentamiento que se realiza para la flotación del mineral, los resultados no son concluyentes. Se analizaron grupos de muestras de jales antes de entrar a "Fluorita 2" y a la salida, tomadas en diferentes épocas. El primero corresponde a las muestras 1353 y 1354 y (tomadas en 1986), el segundo, a las muestras 1715 y 1716 (tomadas en 1987) (cuadros 4.8.9 y 4.8.10 p 147). En el primer grupo, se encontró que las muestras de salida contenían menos cianuro que las de la entrada (diferencia de 1.3 ppm); pero, en el segundo grupo, se observó la tendencia contraria, por lo que

no se pudo comprobar de manera definitiva, la descomposición de los ferrocianuros durante el proceso de flotación de la fluorita.

No obstante, se sabe que en general, cuando la temperatura de flotación de la fluorita supera los 100 °C, los compuestos de coordinación del hierro con los cianuros, se descomponen y forman cianógeno. Por lo que en caso de un descontrol de la temperatura de reacción durante la flotación, entre otros problemas, se podrían presentar irritaciones del tracto respiratorio de los obreros (Deichmann, et al. 1969, p 192).

Los jales contienen partículas que tienen diámetros promedio entre 2 000 y 2 micras, lo cual significa que para velocidades tan bajas del viento como de 2 m/s los polvos se pueden suspender del suelo más de 1 metro, como se puede ver en la figura 5.1.1. Este fenómeno se constató en campo durante la primera visita de evaluación realizada por investigadores de la UNAM, donde se observaron fuertes tolvaneras sobre la presa de jales activos (González, et al. 1985). La dirección de los vientos dominantes, determinada a partir de las formas geomorfológicas del particulado de los jales (ver fig. 1.2, p 16), indica que los polvos que contienen metales y cianuros, entre otras sustancias, se transportan hacia la zona en que está ubicada la escuela "Héroes de la Democracia". Por lo tanto, las partículas más

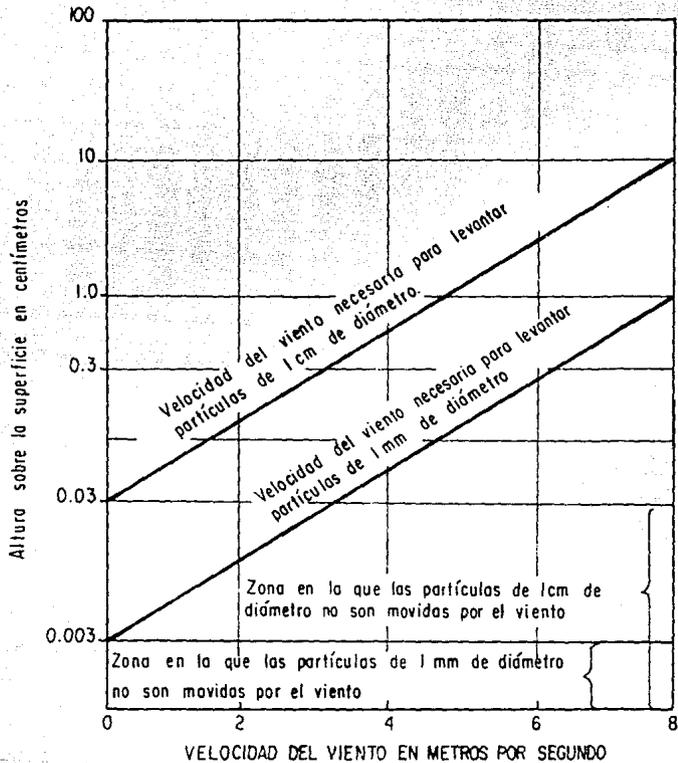


Fig. 5.1.1. Relación velocidad del viento - altura para polvos en suspensión

finas y activas, que contienen entre otros reactivos, metales y cianuros coordinados, se mueven con el viento de la zona de jales en activo hacia la escuela secundaria del pueblo.

## 5.2. Metales.

El análisis por fluorescencia de rayos X (para elementos con  $Z > 17$ ) de muestras sólidas de jales, indica la presencia de los siguientes elementos Fe, As, Zn, Ti, Pb, Cu, Mn, Ca y K, (ver cuadro 4.8.4, p 125). Este estudio también indicó que la porción que no se disolvió mediante la digestión ácida, contenía principalmente calcio posiblemente en forma de fluorita (el fluor no se detecta por fluorescencia ya que es un elemento ligero  $Z = 9$ ).

La difracción de las muestras de jales indican señales que corresponden a las siguientes especies químicas (ver cuadro 4.8.5, p 126):  $\text{CaF}_2$  (fluorita);  $\text{CaCO}_3$  (calcita);  $\text{SiO}_2$  (cuarzo);  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (yeso);  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (dolomita);  $\text{CaSO}_4$  (anhidrita);  $\text{PbSO}_4$  (anglesita);  $\text{ZnS}$  (esfalerita);  $\text{PbCO}_3$  (cerusita);  $\text{PbO}$  (massicot);  $\text{FeAsS}$  (arsenopirita);  $\text{As}_2\text{O}_3$  (trióxido de arsénico);  $\text{FeSe}_2$  (seleniuro de hierro II); óxidos pseudoamorfos de zinc y plomo;  $\text{CdCO}_3$  (carbonato de cadmio);  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (azurita o malaquita);  $\text{Cu}_2\text{S}$  (calcocita) y  $\text{CuFeS}_2$  (calcopirita). El yeso y los óxidos

pseudoamorfos de zinc y plomo se identificaron en dos muestras de jales activos y una de jales inactivos, además se observaron señales débiles de beta y gama MnS en muestras de jales activos e inactivos.

Mediante la espectroscopia de infrarrojo se confirmaron la presencia de los siguientes minerales en jales activos e inactivos, ya detectados por difracción: fluorita, calcita, alfa cuarzo y massicot (ver cuadro 4.8.6, p 131).

Los valores de solubilidad de algunos minerales detectados (CRC 1987-88), indican que la mayoría son prácticamente insolubles, a excepción del trióxido de arsénico, sulfato de cobre y sulfato de plomo:

MINERAL	g/100 cm <sup>3</sup>
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	= 31.60000
Cu <sub>2</sub> S	= 10 <sup>-14</sup>
CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	= insoluble
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 3.7
ZnO	= 0.00016
ZnS	= 0.00065
PbSO <sub>4</sub>	= 0.00425
PbO	= 0.00230
PbCO <sub>3</sub>	= 0.00011
CdCO <sub>3</sub>	= insoluble

Al analizar la composición de la fase sólida de los jales, se encontraron las siguientes diferencias de composición entre los jales activos e inactivos:

En jales inactivos, se observaron por difracción de rayos X señales de cerusita y massicot, o sea óxidos y carbonatos de plomo mientras que las señales de calcocita  $Cu_2S$ , solamente se encontraron en muestras de jales activos.

Las concentraciones presentes de Fe, Zn, Pb, Cu y Cd en los jales inactivos son mayores que en los jales activos, mientras que las concentraciones de Mn y As son mayores en los jales activos. Estas diferencias se deben a que los actuales procesos de flotación son más eficientes, recuperan mayor cantidad de los metales comerciales y deprimen más eficientemente al arsénico que causa problemas en las fundiciones. Sin embargo, también se debe considerar que la concentración inicial del manganeso en los jales activos, puede haber disminuido por una lenta lixiviación, ya que este ión está presente en especies solubles en las muestras acuosas, que proceden de los jales activos, procesos y pozos.

En las muestras de agua de las presas de jales, de los procesos y de los pozos, se determinaron principalmente

iones de Zn, Mn y Cu (ver cuadro 4.8.8 p 145 y fig. 4.8.10 p 146). Los iones de zinc pueden proceder del sulfato de zinc que es soluble, ya que el óxido y el sulfuro que se detectaron en la fase sólida, son insolubles. Análogamente, los iones de cobre y manganeso también pueden proceder de sus respectivos sulfatos solubles, aunque en el caso del manganeso, no se observaron en el difractograma las señales de esta especie.

La concentración de arsénico en las muestras de agua que se analizaron por flama, en un espectrofotómetro de absorción atómica, fueron menores a 3.4 ppm y su presencia se debe a la solubilidad del trióxido de arsénico, que forma parte de los minerales que componen los jales.

Los iones metálicos analizados por absorción atómica en las digestiones ácidas ( $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ ) de los jales (ver cuadro 4.8.7, p 136 y figs. 4.8.3 a 4.8.9, p 138-144), son en orden decreciente de concentración, hierro, zinc, plomo, manganeso, arsénico, cobre y cadmio.

Al extraer los iones metálicos de la fase sólida de los jales, con agua destilada (1:5, sólido: agua), se determinó la presencia de zinc y manganeso, este último, en concentraciones mayores que el primero (ver cuadro 4.8.11, p 150 y fig. 4.8.13, p 151). Se aprecia que el promedio de las concentraciones de manganeso y zinc es mayor en jales

inactivos que en jales activos (ver cuadro 4.8.14, p 159). Además en una sola muestra de jales inactivos (1350) se encontraron 10.3 ppm de cadmio.

Al extraer los iones metálicos de la fase sólida de los jales, con una solución ácida (agua + ácido clorhídrico) hasta un intervalo de pH 3-5, se determinaron iones de cobre, manganeso, plomo, hierro, zinc y cadmio (ver cuadro 4.8.12, p 152 y fig. 4.8.14, p 154).

El análisis de las muestras por grupos (jales activos, jales inactivos, lecho del arroyo, cancha de futbol y tanque de sedimentación) (ver cuadro 4.8.14, p 159), se observa que los jales inactivos contienen las mas altas cantidades de Cu, Pb, Zn, Fe y Cd, no obstante los jales activos contienen cantidades mayores de arsénico y manganeso. Es importante hacer notar que el contenido de cadmio total extraible a pH ácido y en agua siempre es mayor en los jales inactivos.

Las más bajas concentraciones de Pb, Zn, Mn y Fe totales y extraibles, corresponden al tanque de sedimentación de la planta "Oxidos". El material recolectado en el arroyo contiene cantidades significativamente más altas de estos elementos que los del suelo de la cancha de futbol, lo que indica que el arroyo recibe material de los jales (ver cuadro 4.8.14, p 159).

La comparación de las concentraciones de las muestras superficiales de los jales, respecto a las de las capas subsuperficiales (ver cuadro 4.8.15, p 160), indica que existe una clara tendencia de los metales como plomo, cadmio y zinc a concentrarse en las capas superficiales. Este hecho muestra que el material más fino con una gran superficie de contacto, que se concentra en la superficie (ver cuadro 4.8.1, p 160) y se mueve con el viento, es el más tóxico.

## CAPITULO SEIS

## VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones.

— Los jales en servicio contienen cianuros coordinados de hierro, presentes en su mayor parte como compuestos insolubles. En las aguas de los procesos y de los jales, se determinaron cianuros coordinados solubles, que corresponden a compuestos de coordinación de Zn y Cu.

— Los resultados de los análisis de cianuro en aguas y jales obtenidos en trabajos anteriores a este estudio, informan concentraciones significativamente menores, lo que posiblemente se debe a que, únicamente, determinaron cianuros libres y no totales.

— La hipótesis planteada al inicio del trabajo y que se refiere a que la planta "Fluorita 2", pudo emitir gases tóxicos entre los que se puede considerar al cianógeno, los cuales fueron la causa de los desmayos de los estudiantes, no se pudo comprobar, pues a pesar de que existen evidencias, los resultados no fueron concluyentes. Los experimentos se vieron limitados por la calidad y número de muestras, ya que las condiciones sociopolíticas que

imperaban en ese momento, no permitieron realizar un muestreo adecuado.

— Los jales están constituidos principalmente por minerales de Fe, As, Zn, Ti, Pb, Cu, Mn, Cd, Ca y K. Existen diferencias en la concentración de estos elementos entre los jales inactivos y los jales activos. Los primeros contienen mayor cantidad de todos los elementos excepto arsénico, cadmio y manganeso, ya que los procesos de concentración que se utilizaban en el pasado eran menos eficientes que los actuales.

— Los jales activos e inactivos contienen sulfatos de plomo y de cobre solubles y, posiblemente, de manganeso y zinc. Todas estas sustancias tienen la posibilidad de lixiviarse, por lo que constituyen una fuente importante de contaminación de suelos y aguas profundas.

— El arsénico aparece en parte en forma de  $As_2O_3$ , que es una especie soluble y, por lo tanto, más peligrosa que la arsenopirita. Al igual que los sulfatos de iones metálicos ya señalados, este compuesto constituye un contaminante potencial de las aguas superficiales y profundas de la zona.

— Se encontró que el zinc forma compuestos solubles, ya que se determinó su presencia en aguas de procesos, de jales, del arroyo y en los pozos muestreados.

— Los estudios de campo apoyan la lixiviación de los iones contenidos en los jales, pues se observan claramente movimientos del hierro soluble en los perfiles de los jales inactivos y ecotonos (cambios en la vegetación relacionados a la lixiviación de iones tóxicos). La velocidad de difusión de los iones tóxicos que depende de la textura y la reactividad química, puede ser lento, especialmente en zonas en que los acuíferos son muy profundos, pero el daño puede ser grave y la solución muy cara, especialmente en una zona carente de recursos hídricos.

— Las concentraciones de Pb, Zn, Mn, Cu, As y Fe en los sedimentos del arroyo San Francisco, son mucho mayores que los del suelo natural de la región, lo que indica que recibe aportaciones importantes de material de los jales. El arroyo constituye una fuente potencial de contaminación, especialmente en lo que respecta al zinc, pues este elemento está presente en formas solubles.

— Los estudios geográficos de la zona indican que la dirección de los vientos dominantes es Suroeste-Noreste, inclusive Oeste-Este, por lo que transportan los materiales más finos de los jales de la presa en activo hacia la escuela secundaria del poblado. Entre más fino es el polvo, mayor es su superficie de contacto y en consecuencia contiene mayor concentración de metales, de arsénico (ya sea

como arsenopiritas o trióxido de arsénico) y de cianuros coordinados. Por lo tanto, los estudiantes están expuestos a respirar continuamente polvos tóxicos.

— Es posible que los desmayos de los escolares se hayan debido al efecto sinérgico, de la toxicidad de los polvos finos ricos en metales, cianuros y aditivos que cotidianamente respiran.

#### 6.2. Recomendaciones.

— La solución más generalizada para resolver el problema de los jales, considerando el gran volumen de los desechos, la constituye el cubrirlos con una capa de suelo y vegetación, sin embargo, esta solución debe aplicarse con precaución y únicamente, después de comprobar que no hay peligro de que se contaminen los acuíferos por lixiviación de elementos tóxicos.

— Como los estudiantes están expuestos a respirar continuamente polvos tóxicos, resulta urgente que la zona escolar se reubique a un área más adecuada y se prohíba el desarrollo de nuevas construcciones en estos terrenos.

— Como medida inmediata y transitoria, se propone que se reforeste el área entre la escuela y la zona de jales.

— El material de los jales o del arroyo no debe ser utilizado para apagar fogatas, o someterse a temperaturas mayores de 100 °C, ya que se forma cianógeno que es un gas tóxico e inodoro, y no se puede desechar la posibilidad de que los desmayos se hayan debido un evento ocasional de este tipo.

— Es necesario que se provea al pueblo de un sistema de desagüe adecuado, para evitar que los niños y la población en general, tengan contacto con el agua y sedimentos del arroyo, que además de los tóxicos de origen inorgánico, contienen aguas negras.

— Es importante instrumentar un programa de monitoreo de las concentraciones de los elementos tóxicos determinados en este estudio, en los estudiantes, obreros y, en general, de toda la población. La toma de las muestras y las técnicas analíticas deben ser la adecuadas y cumplir con los controles de calidad necesarios, para asegurar su confiabilidad.

— Es esencial realizar un estudio para analizar la posible contaminación de los acuíferos con zinc y arsénico y, la formación de cianógeno en la planta "Fluorita 2". Este estudio debe complementarse con el análisis de vestigios orgánicos en los jales y sus posibles compuestos con los

metales, debido a que representan una fuente importante de absorción de metales incluso por vía dérmica.

— Se deben establecer los convenios necesarios con las autoridades, empresa y vecinos para superar las limitaciones que las condiciones sociopolíticas que impusieron a este trabajo de investigación, especialmente en lo que se refiere al muestreo y trabajo de campo.

— Es importante continuar los estudios para la búsqueda de alternativas de solución que contemplen el reciclado del agua, reuso de los sólidos o, si esto no es posible, su estabilización y/o disposición controlada.

— También es necesario realizar un estudio global sobre los yales de México, ya que únicamente el conocimiento de su composición y del entorno geográfico, permitirán encontrar soluciones adecuadas y conservar el ambiente y la salud de los habitantes, sin menoscabo del desarrollo de la industria minera.

— Es urgente que dentro de los centros de investigación del país, se apoye la realización de estudios sobre el comportamiento de los elementos y compuestos contaminantes propios de regiones mineras de México, con el fin de poder interpretar adecuadamente su impacto sobre el ambiente y, en caso de algún accidente, se pueda contar rápidamente con

información adecuada, que permita obtener soluciones inmediatas, o por lo menos a mediano plazo. Especialmente, se debe estudiar los mecanismos de absorción de los tóxicos contenidos en polvos a través del pulmón y sus efectos, pues la bibliografía actual al respecto es deficiente.

## BIBLIOGRAFIA

Albesa, V. A. ; Bernal, D. F. ; Castrejón, V. E. ; Castellá, L. J. L. y Pon Serra, R. 1980. VALORES LIMITES UMBRAL (TLV) PARA SUSTANCIAS QUIMICAS Y AGENTES FISICOS EN EL MEDIO AMBIENTE DE TRABAJO. Departamento de Higiene del Gabinete Técnico e Instituto Territorial de Barcelona, España.

Atkins, P. W. 1986. FISICOQUIMICA. Fondo Educativo Interamericano, México.

Bark, L. S. y Higson, H. G. 1963. "A Review of the Methods Available for the Detection and Determination of Small Amounts of Cyanide". ANALYST . Vol. 88, October, pp 751-760.

Bark, L. S. y Higson, H. G. 1954. "Investigation of Reagents for the Colorimetric Determination of Small Amounts of Cyanide I". TALANTA. Vol. 11, pp 471-479.

Bark, L. S. y Higson, H. G. 1964 "Investigation of Reagents for the Colorimetric Determination of Small Amounts of Cyanide II". TALANTA. Vol. 11, pp 621-631.

Barnett, V. 1984. ELEMENTS IN SAMPLING THEORY. Hodder Stoushton, Londres.

Basulto A. M. R. P. 1984. ESTUDIO ANALITICO DE LOS JALES DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO. Tesis, Universidad Autónoma de Guanajuato, México.

Beaty, R. D. 1978. CONCEPTS, INSTRUMENTATION AND TECHNIQUES IN ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY. The Perkin-Elmer Corporation, EUA.

Bennet, P. A. y Rotery, E. 1983. INTRODUCING ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS. Varian Techtron Pty, Mulgrave Australia.

Betejtin, A. 1970. CURSO DE MINERALOGIA. Editorial Mir, Moscú.

Black, C. A. ; Evans, D. D.; White, J. L.; Ensminger, L. E. y Clark, F. E. 1965. METHODS OF SOIL ANALYSIS. Part I, Am. Soc. of Agronomy. Inc. Publisher Madison, Wisconsin, EUA.

Bockris, J. OM. y Reddy, A. K. N. 1973. MODERN ELECTROCHEMISTRY. Plenum/Rosetta, New York.

Bolt, G. H. y Bruggenwert, M. G. M. 1978. SOIL CHEMISTRY A BASIC ELEMENTS. Elsevier Scientific Publishing Company, New York.

Bornemisza E. 1982. INTRODUCCION A LA QUIMICA DE SUELOS. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D. C. EUA.

Castellan, G. W. 1987. FISICOQUIMICA. Addison-Wesley Iberoamericana, S. A. México.

Deichmann, W. B. y Gerarde, H. W. 1969. TOXICOLOGY OF DRUGS AND CHEMICALS. Academic Press, New York.

Deister, R. J. 1985. INFORME DE LABORATORIO DE MINERA SAN FRANCISCO DEL ORO, S. A. DE C. V. Informe interno de FRISCO, San Francisco del Oro, Chihuahua, México.

Don, L. L. y Judson, J. 1974. FUNDAMENTOS DE GEOLOGIA FISICA, Limusa, México.

Dreisbach, R. 1978. INTRODUCCION A LA TOXICOLOGIA CLINICA. Ed. Diana, México.

Kirk, E. R. y Othmer, F. D. 1962. ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA. UTEHA, México.

Kirk, E. R. y Othmer, F. D. 1980. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. Vol. 10, John Wiley y Sons, New York.

Epstein, J. 1947. "Estimation of Microquantities of Cyanide" ANAL. CHEM. Vol. 19, No 4, pp 272-274.

Feigl, F y Anger, V. 1972. SPOT TESTS IN INORGANIC CHEMISTRY. Elsevier Publishing Company, Amsterdam.

Frant, M. S.; Ross, J. W. Jr. y Riseman, J. H. 1972. "Electrode Indicator Technique for Measuring Low Levels of Cyanide". ANAL. CHEM. Vol. 44, No. 13, pp 2227-2230.

Fuerstenau, M. C. ; Miller, J. D. y Kuhn, M. C. 1985. CHEMISTRY OF FLOTATION. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineer, Inc. New York.

Fuerstenau, M. C. 1976. FLOTATION. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc. New York.

Galvao, L. A. C. y Corey G. 1987. ARSENICO. SERIE VIGILANCIA 3. Organización Panamericana de la Salud. Metepec México.

Galvao, L. A. C. y Corey, G. 1987. CADMIO. SERIE VIGILANCIA 4. Organización Panamericana de la Salud. Metepec México.

Galvao, L. A. C. y Corey, G. 1987. MANGANESO. SERIE VIGILANCIA 6. Organización Panamericana de la Salud. Metepec México.

Gasden, J. A. 1975. INFRARED SPECTRA OF MINERALS AND INORGANIC COMPOUNDS. Butterworths, EUA.

Glembotskii, V. A. ; Klassen, V. I. y Plaksin, I. N. 1972. FLOTATION. Primary Sources, New York.

González, M. S. ; Ruiz-Ramirez, L. ; Cárcamo, S. E. y Namihira, G. D. 1985. INFORME DE LA VISITA REALIZADA A LA POBLACION DE SAN FRANCISCO DEL ORO, CHIHUAHUA, POR UNA COMISION DE EXPERTOS DE LA UNAM, DURANTE LOS DIAS 10 Y 11 DE DICIEMBRE DE 1985 (INEDITO). Instituto de Ingenieria UNAM, México.

Guilbault, G. G. y Kramer, D. N. 1965. "Specific Detection and Determination of Cyanide Using Various Quinone Derivatives" ANAL. CHEM. Vol. 37, No 11, pp 1395-1399.

Guilbault, G. G. y Kramer, D. N. 1966. "Ultra Sensitive, Specific Methods for Cyanide Using p-Nitrobenzaldehyde and O-Dinitrobenzene" ANAL. CHEM. Vol. 38, No 7, pp 834-836.

Gutiérrez, R. M. E. y Palacio, P. J. L. 1986. INFORME DE LA VISITA REALIZADA AL POBLADO DE SAN FRANCISCO DEL ORO, ESTADO DE CHIHUAHUA (INEDITO). Instituto de Geografía UNAM, México.

Gutierrez, R. M. E. y Palacio, P. J. L. 1988. PRIMEROS RESULTADOS DEL ESTUDIO DE CONTAMINACION POR JALES EN EL NORTE DE MEXICO (SONORA, CHIHUAHUA Y COAHUILA). Informe técnico. Facultad de Química e Instituto de Geografía UNAM, México.

Hall, W. T. 1948. ANALISIS CUALITATIVO. Tomo 1, UTEHA, México.

Hedley, N. y Tabachnick, H. 1968. CHEMISTRY OF CYANIDATION. American Cyanamid Company, New Jersey, EUA.

Huheey, J. E. 1981. QUIMICA INORGÁNICA, PRICIPIOS DE ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD. Harla, México.

Isbell, R. E. 1963. "Determination of Hidrogen Cyanide and Cyanogen by Gas Chromatography " ANAL. CHEM. Vol. 35, No 2, pp 1963.

Kruse, J. M. y Mellon, M. G. 1953. "Colorimetric Determination of Cyanide and Thiocyanate" ANAL. CHEM. Vol. 25, No 3, pp 446-450.

Lambert, J. L. ; Ramasay, J. y Paukstelis, J. V. 1975. "Stable Reagents for the Colorimetric Determination of Cyanide by Modified König Reactions" ANAL. CHEM. Vol. 47, No 6, pp 916-918.

Lange. 1973. HANDBOOK OF CHEMISTRY. McGraw-Hill Book Company, New York, EUA.

Ludzack, F. J. ; Allan, M. W. y Ruchhoft, C. C. 1954. "Determination of Cyanide in Water Samples" ANAL. CHEM. Vol. 26, No 11, pp 1784-1792.

Meites, L. 1963. HANDBOOK OF ANALYTICAL CHEMISTRY. McGraw-Hill Book Company, New York, EUA.

Montgomery, H. A. C. ; Gardiner, D. K. y Gregory, J. G. G. 1969. "Determination of Free Hydrogen Cyanide in River Water by a Solvent-Extraction Method" ANALYST, Vol. 94, pp 284-291.

Murty, G. L. N. y Viswanathan, T. S. 1965. "Determination of Traces of Cyanide" ANALYTICA CHIM. ACTA. Vol. 25, pp 293-295.

Nakamoto, K. 1978. INFRARED AND RAMAN SPECTRA OF INORGANIC AND COORDINATION COMPOUNDS. John Wiley y Sons, New York.

Ortiz, H. M. L. 1986. MANUAL DE TECNICAS Y PROCEDIMIENTOS PARA ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS DE SUELOS. Tesis de Biología. Universidad Autónoma del Edo. de Morelos, Morelos, México.

Perkin-Elmer. 1977. ANALYTICAL METHODS FOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRIC. EUA.

Remy, H. 1956. TREATISE ON INORGANIC CHEMISTRY. Vol. I y II. Elsevier Publishing Company, New York, EUA.

Ringbom, A. 1979. FORMACION DE COMPLEJOS EN QUIMICA ANALITICA. Alhambra, España.

Rodier, J. 1980. ANALISIS DE AGUAS. Ediciones Omega, S. A. Barcelona, España.

Serfass, E. J. ; Freeman, R. B. ; Dodge, B. F. y Zabban, W. 1952. PLATING, No. 39, pp 267.

Schilt, A. A. 1958. "Colorimetric Determination of Cyanide" ANAL. CHEM. Vol. 30, No 8, pp 1409-1411.

Shaw, W. H. R. y Bordeaux, J. J. 1955. "Semimicromethod For determination of Cyanate Ion in Presence of Interfering Substances" ANAL. CHEM. Vol. 27, No 1, pp 136-138.

Shell, F. D. y Ettore, L. S. 1973. ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMICAL ANALYSIS. John Wiley y sons, EUA.

Smith, R. M. y Martell, A. E. 1976. CRITICAL STABILITY CONSTANTS Vol. IV, Plenum Press, New York, EUA.

Tsalev, D. L. y Zaprianov, Z, K. 1985. ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY IN OCCUPATIONAL AND ENVIRONMENTAL HEALTH. C. R. C. Press Inac. Boca raton, Florida.

White, E. W. y Johnson, Jr. G. G. 1970. X-RAY EMISSION AND ABSORPTION WAVELENGTHS AND TWO-THETA TABLES. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA.

Williams, W. J. 1979. HANDBOOK OF ANION DETERMINATION. Butterworths, London.

### **ANEXO A.1. Aspectos toxicológicos.**

El propósito de este anexo es aportar en forma muy general, algunos aspectos toxicológicos de sustancias que se relacionan con los procesos de flotación de minerales como la galena y la esfalerita.

La determinación de un cuadro clínico de gente expuesta a diversos contaminantes, resulta complejo debido a que se tienen que considerar variantes tales como tiempo de exposición, zona de exposición, características locales de la zona, estado inicial de salud del individuo y edad entre otras. Además debe tomarse en cuenta que la penetración, depósito y retención de partículas de cualquier contaminante, depende de factores tales como la velocidad y volumen respiratorio, tamaño de partícula, actividad alveolar y solubilidad entre otros (Tsalev, et al. 1985, p 138).

La opinión de que aquellos límites de exposición que se basan en criterios de irritación no son importantes, como los que se refieren a efectos patológicos, cada vez es más incierta ya que cada día se tiene más evidencia de que los efectos irritantes pueden iniciar, promover o acelerar la aparición de trastornos patológicos por la interacción con agentes químicos o biológicos (Albesa, et al. 1980, p 12).

Como un indicativo del nivel de contaminación se referirá al TWA y al STEL. El TWA representa la concentración media ponderada en el tiempo para una jornada normal de 8 horas o 40 horas semanales, a la cual la mayoría de los trabajadores puede estar expuesta día con día sin sufrir efectos adversos.

El STEL significa límite de exposición para cortos periodos de tiempo y debe ser considerado como la máxima concentración permitida, que no debe ser rebasada en ningún momento durante un periodo de 15 minutos sin sufrir:

- Irritación.
- Un cambio crónico o irreversible en los tejidos.
- Una narcosis en grado suficiente como para que se incremente la predisposición al accidente, se dificulten las reacciones de defensa o se reduzca de forma apreciable la eficiencia en el trabajo y, siempre, que no se produzcan más de 4 exposiciones al día, estando espaciadas como mínimo 60 minutos (Albesa, et al. 1980, p 10).

#### A.1.1. Plomo.

La actividad minera de metales no ferrosos es una fuente importante de contaminación del aire, suelo y agua por plomo. Este elemento no es esencial para los seres vivos, pues altera su metabolismo, causando daños e inclusive la muerte.

Las plantas lo absorben especialmente del aire, lo acumulan y puede por este medio introducirse a la cadena trófica.

Los compuestos de plomo inorgánico entran al organismo por inhalación o ingestión y sus compuestos orgánicos penetran por la piel.

El plomo se distribuye rápidamente en toda la estructura celular y se une firmemente a la mitocondria. Se acumula en los huesos, la aorta, el hígado y el pulmón y resultan afectados el sistema nervioso, la médula de los huesos y el riñón, además, induce cambios en los electrolitos de la sangre. No existe evidencia clara de que el plomo sea carcinógeno (Tsalev, et al. 1985, p 139).

Los límites de exposición son:

TWA=0.15 mg/m<sup>3</sup> de plomo inorgánico en humos y polvos.

STEL=0.45 mg/m<sup>3</sup> de plomo inorgánico en humos y polvos.

(Albesa, et al. 1980, p 30)

#### A.1.2. Zinc.

El zinc se puede considerar como un elemento relativamente no tóxico. Presenta un amplio margen de seguridad, entre la ingestión normal y los efectos nocivos. Sus efectos tóxicos,

principalmente, se deben a otros elementos asociados, como son el Cd, Pb, Sb y As.

A diferencia del plomo, el zinc es un elemento esencial en el hombre y está presente en todos los tejidos, por ejemplo, en la retina del ojo y en el corazón; y también participa en el proceso de división celular (Tsalev, et al. 1985, p 210).

Las principales fuentes de contaminación atmosférica que producen principalmente óxidos de zinc, acompañado de compuestos de plomo y cadmio, la constituyen las operaciones de barrenado, molienda y fundición. La flotación de menas de zinc también esta vinculada con emisiones contaminantes de este metal en cuerpos receptores de agua y suelo (Tsalev, et al. 1985, p 210).

La exposición a humos de ZnO por espacio de 6 a 48 horas, produce severa inflamación pulmonar que aparece a pocas horas después de la exposición, además también se presentan fiebre, vómito, salivación y depresión entre otros síntomas. La ingestión de agua para beber, contaminada con zinc, produce vómito, diarrea, dolor abdominal y fiebre; aunque se presente el vómito, posteriormente pueden sobrevenir otros síntomas como deshidratación, disnea y descoordinación muscular (Tsalev, et al. 1985, p 213). No existe evidencia concluyente que señale al zinc como agente carcinógeno.

Los límites de exposición son :

TWA=5 mg/m<sup>3</sup> de óxido de zinc en humos.

STEL=10 mg/m<sup>3</sup> de óxido de zinc en humos.

(Albesa, et al. 1980, p 29)

El límite de concentración para agua potable puede considerar el nivel de 10 mg/L (Tsalev, et al. 1980, p 210).

#### A.1.3. Manganeseo.

Los desechos no tratados que contienen manganeseo provenientes de la actividad minera, en forma de polvo o humos, son fuentes de contaminación, tanto para el agua como para el aire. Este último es la fuente principal de contaminación en el ambiente laboral (Galvao, et al. 1987, p 6,7).

En bajas concentraciones el Mn es un elemento esencial para el organismo humano y el requerimiento promedio diario se estima entre 3 y 5 mg.

El manganeseo que se introduce al organismo por vía digestiva, se absorbe y pasa rápidamente a la sangre y posteriormente se distribuye en el hígado, riñones y glándulas endocrinas. Una pequeña cantidad se concentra en el cerebro y en los huesos, la cantidad concentrada en el

cerebro permanece por mucho tiempo. El manganeso absorbido por la piel sólo ocurre cuando se encuentra como compuesto orgánico (Galvao, et al. 1987, p 11).

Los pobladores de ciudades que están expuestos al aire contaminado con manganeso, parece que se relacionan con síntomas de bronquitis aguda, peribronquitis y neumonía. No existe un cuadro clínico característico por exposición a altas concentraciones en el aire, sin embargo, se relacionan con irritaciones de membranas o mucosas que se parecen a otros cuadros desencadenados por exposición a altas concentraciones de polvo (Galvao, et al. 1987, p 13).

La absorción de manganeso puede conducir a lesiones del sistema nervioso, provocando cuadros clínicos semejantes a la enfermedad de Parkinson. No existe evidencia de que el Mn sea un agente carcinógeno.

Los límites de exposición son:

TWA=1 mg/m<sup>3</sup> de manganeso en humos.

STEL=3 mg/m<sup>3</sup> de manganeso en humos.

En agua potable se acepta como máximo 0.1 mg/L (Galvao, et al. 1987, p 21).

#### A.1.4. Cobre.

Los minerales de cobre se encuentran asociados a metales como el Pb, As, Mo, Cd, Zn, Sb, etc. y los riesgos de la salud relacionados con operaciones industriales de refinación y fundición de metales, comprende no sólo la exposición a polvos y humos que contienen cobre, sino también a otros elementos tóxicos (Tsalev, et al. 1985, p 121).

La exposición al cobre es común en la industria, sin embargo, no se han reportado efectos de toxicidad crónica y, por lo mismo, no son bien conocidos los problemas ambientales relacionados con altas exposiciones de cobre (Tsalev, et al. 1985, p 121).

El cobre es un elemento que está presente en el cuerpo humano y desempeña funciones complejas tales como la síntesis de la hemoglobina.

Son escasos los datos sobre absorción de cobre por inhalación, sin embargo, se sabe que el cobre se absorbe en el estómago, duodeno y en el intestino y sólo algunos compuestos orgánicos de cobre, se pueden absorber por la piel.

La ingestión excesiva de cobre en humanos produce desórdenes renales entre otros problemas. En bajas dosis, causa náuseas, vómito, diarrea y dolores abdominales. La exposición laboral al cobre produce la fiebre del humo metálico con irritación del tracto respiratorio superior (Tsalev, et al. 1985, p 125).

Los límites de exposición son:

TWA=0.2 mg/m<sup>3</sup> de cobre en humos.

TWA=1.0 mg/m<sup>3</sup> de cobre en polvos y nieblas (como Cu).

STEL=2.0 mg/m<sup>3</sup> de cobre en polvos y nieblas.

(Albesa, et al. 1980, p 21)

#### **A.1.5. Arsénico.**

Una de las principales fuentes de contaminación por arsénico tanto del aire como del agua, es la que se relaciona con la actividad minera.

Si bien el arsénico se encuentra presente en los tejidos del organismo humano, no tiene ninguna función biológica.

El arsénico pentavalente es relativamente poco tóxico, pero el contacto con el aire y el sudor da origen a los óxidos de arsénico que son más tóxicos. El arsénico de origen industrial se presenta preferentemente como trivalente que

es más tóxico para el organismo. Las combinaciones de arsénico con otros compuestos químicos alteran su toxicidad según la solubilidad del compuesto y el estado de oxidación (Galvao, et al. 1987, p 1).

El cuerpo humano absorbe sólo el 50 % de arsénico por inhalación y el 80 % por ingestión, además de que también se puede absorber por la piel; se distribuye mediante la sangre a todo el organismo y se deposita en el cerebro, corazón, pulmón, pelo, dientes, uñas, huesos y músculos (Galvao, et al. 1987, p 11).

La exposición conjunta al arsénico y al plomo, presenta efectos aditivos en los tejidos respiratorios y sistema nervioso central. En una intoxicación aguda con As, se presentan problemas gastro intestinales (vómito, diarrea y dolores abdominales) y nerviosos (cefalea, crisis convulsiva y pérdida del conocimiento); también produce lesiones en la piel (arsenicismo crónico). La exposición crónica al arsénico produce cancer de piel y pulmón (Galvao, et al. 1987, p 13).

Los límites de exposición son:

TWA=0.2 mg/m<sup>3</sup> para arsénico metálico y compuestos solubles.

En agua potable el límite aceptado de concentración es de 0.05 mg/L (Galvao, et al. 1987, p 21, 22).

#### A.1.6. Cadmio.

El cadmio existe asociado a minerales de plomo, cobre y principalmente, a los de zinc; por esto los trabajadores de la industria minera no sólo están expuestos a los óxidos de cadmio en forma de polvo y humo, sino también a otros agentes tóxicos que ya se han mencionado en apartados anteriores.

En el organismo humano el cadmio se encuentra en pequeñas cantidades, pero no se sabe si tiene alguna importancia fisiológica (Galvao, et al. 1987, p 3).

El cadmio se puede absorber por vía digestiva, a través del agua contaminada que producen los desechos de la actividad minera y, también, por inhalación de partículas que lo contienen. El tamaño y solubilidad de las partículas inhaladas, determinan la concentración y la posibilidad de difusión de los pulmones a la sangre. El cadmio absorbido se transporta mediante la sangre a diversos órganos y tejidos, principalmente, a riñones e hígado; y la deficiencia de hierro, zinc, calcio y proteínas en el organismo facilitan su absorción intestinal (Galvao, et al. 1987, p 9).

La inhalación de cantidades mayores que el señalado por el STEL ( $0.2 \text{ mg/m}^3$ ) produce fiebre, alteraciones digestivas, dolor torácico, disnea y problemas pulmonares que pueden producir la muerte por insuficiencia respiratoria. Cuando se inhalan cantidades menores que el STEL pero mayores que el TWA, se presenta náusea, vómito, dolores abdominales y cefalea.

La ingestión prolongada de cadmio produce enfermedades óseas, problemas gastro intestinales, anemia, daño renal y trastornos hepáticos (enfermedad del itai-itai) (Galvao, et al. 1987, p 12).

Los límites de exposición son :

TWA= $0.01 \text{ mg/m}^3$  en polvos y humos.

STEL= $0.2 \text{ mg/m}^3$  en polvos y humos.

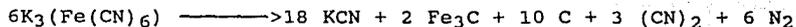
En agua potable el límite permisible generalmente aceptado es de  $0.005 \text{ mg/L}$  (Galvao, et al. 1987, p 19).

#### A.1.7. Cianuro.

Las sales de cianuro se emplean para limpiar, endurecer, concentrar y refinar metales, es por esto, que la industria minera lo emplea y paralelamente produce desechos que son importantes fuentes de contaminación.

El cianuro se puede inhalar como ácido cianhídrico a través del aire y se puede producir por soluciones de cianuro de sodio o de potasio, que tienen pH menor de 10. También es posible inhalar compuestos cianocoordinados, a través de polvos en el ambiente, cuyos efectos dependen entre otros factores, del tamaño de la partícula y solubilidad. También se puede absorber fácilmente por vía dérmica y por ingestión.

Cuando se calcinan los ferricianuros se descomponen en compuestos de carbono con hierro, cianuro, cianógeno y nitrógeno como lo muestra la siguiente reacción:



Cuando se calienta el ferricianuro en ausencia de aire, se descompone, principalmente, en cianógeno, que produce una llama rojiza. También el cianuro de plata como el de mercurio, son susceptibles de producir cianógeno por calentamiento (Hall, 1948, p 383).

La inhalación crónica de cianuro en bajas concentraciones durante un año o más, produce vértigo, debilidad, congestión pulmonar, ronquera, conjuntivitis, pérdida del apetito y deterioro mental (Dreisbach, 1978, p 232).

Los sujetos expuestos a atmósferas contaminadas con 16 ppm de cianógeno, por espacio de 6 a 8 minutos, experimentan irritación en ojos y nariz, sin que perciban el olor de este gas, ya que no se detecta a concentraciones menores de 250 ppm. Otros efectos que también se observan durante la exposición al cianógeno, es asfixia, irritación del tracto respiratorio superficial y coordinación muscular deficiente (Deichmann, et al. 1969, p 192).

Los límites de exposición son los siguientes:

TWA=11 mg/m<sup>3</sup> de HCN por vía dérmica.

STEL=16 mg/m<sup>3</sup> de HCN por vía dérmica.

TWA=20 mg/m<sup>3</sup> de cianógeno.

En el caso del agua la dosis mortal de cianuro es de 1 mg/L (Albesa, et al. 1980, p 20).

## ANEXO A.2. Métodos de laboratorio.

### A.2.1. Textura mediante el uso del Hidrómetro (Ortiz, 1986, p 44).

#### Equipo:

- Hidrómetro standard ASTM No 152 H, con escala en g/L.
- Mezclador eléctrico con impulsores reemplazables.
- Probeta graduada de 1000 mL.
- Cabina de sedimentación a temperatura constante.
  
- Embolo de bronce de 0.16 cm de espesor y 6.24 cm de diámetro con varilla de 50 cm de largo y 0.47 cm de diámetro.

#### Reactivos:

- Solución de peróxido de hidrógeno al 8 %.
- Solución de oxalato de sodio al 5 %.
- Solución de metasilicato de sodio.

#### Preparación de reactivos:

- Solución de metasilicato de sodio; se disuelve el reactivo en un litro de agua destilada hasta que el hidrómetro marque una lectura de 36 g/L.

#### Procedimiento:

Se pesan 55 g de muestra secada al aire y se colocan en un vaso de precipitados de 250 mL. Se agregan 20 mL de la

solución de peróxido de hidrógeno (para destruir la materia orgánica). Si se observan muchas burbujas, se pueden agregar otros 20 mL. Se coloca el vaso de precipitados en baño de agua a temperatura de ebullición y se deja evaporar la mayor parte del peróxido de hidrógeno, hasta casi sequedad. De esta muestra, se pesan 50 g y se colocan en el vaso del mezclador eléctrico; al mismo tiempo, se agregan 5 mL de metasilicato de sodio y la misma cantidad de oxalato de sodio, más una cantidad convencional de agua y se agita durante 15 minutos. Se vierte el contenido del vaso en una probeta de 1 000 mL y se completa el volumen hasta la capacidad de la misma con agua destilada. Simultáneamente, se prepara un blanco con agua destilada y reactivos en las mismas condiciones de las muestras. Las suspensiones en las probetas se agitan durante un minuto con el émbolo de acero. Después de agitar, a los 40 segundos se toma la lectura con el hidrómetro (La) y se registra también la temperatura; las mediciones también se efectúan en el blanco (Lb). Se toma una última lectura a los 120 minutos (Lc), así como también la temperatura, incluyendo el blanco.

Los cálculos son:

$$\% \text{ Limos} + \% \text{ Arcillas} = \frac{\text{La} - \text{Lb}}{\text{Peso de muestra seca}} \times 100$$

$$\% \text{ Arcillas} = \frac{\text{Lc} - \text{La}}{\text{Peso de muestra seca}} \times 100$$

$$\% \text{ Arenas} = 100 - (\% \text{ Limos} + \% \text{ Arcillas})$$

$$\% \text{ Limos} = (\% \text{ Limos} + \% \text{ Arcillas}) - \% \text{ Arcillas}$$

en donde:

La = Lectura del hidrómetro tomada a los 40 segundos.

Lb = Lectura del hidrómetro tomada a los 40 segundos, para el blanco.

Lc = Lectura del hidrómetro tomada a los 120 minutos.

Ld = Lectura del hidrómetro tomada a los 120 minutos, para el blanco.

#### A.2.2. Conductividad y pH en muestras sólidas (jales) (Ortiz, 1986, p 63).

Equipo:

-- Conductímetro digital Cole-Parmer modelo 1481-00.

-- Potenciómetro digital Conductronic modelo PH-20

Procedimiento:

Se colocan 10 g de muestra secada al aire en un frasco con tapa y se agregan 50 mL de agua destilada. Se cierra el frasco y se agita por espacio de 24 horas. Las suspensiones se dejan reposar durante 30 minutos. Sin filtrar se mide el pH y en el filtrado, se determina la conductividad.

### A.2.3. Digestión ácida para sólidos con $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ .

#### Equipo:

- Matraz kjeldhal de 800 mL.
- Microkjeldhal de 6 hornillas.
- Campana especial para vapores ácidos ( $\text{HClO}_4$ ).

#### Reactivos:

- Acido nítrico Baker grado analítico.
- Acido perclórico Baker grado analítico.
- Acido clorhídrico Baker grado reactivo.

#### Procedimiento:

La muestra se pulveriza hasta que pase por un tamiz de 150 mallas. Se pesan de 0.3 a 0.4 gramos de muestra perfectamente homogeneizada y se vierte en un matraz kjeldhal de 800 mL; se agregan 10 mL de ácido nítrico concentrado y el contenido se calienta a ebullición durante una hora. Posteriormente, se enfría ligeramente y se vierten 10 mL de ácido perclórico concentrado. Se calienta lentamente hasta ebullición, cuidando de que no se produzcan proyecciones, ya que se puede perder material. Cuando comienzan a aparecer humos blancos muy densos, se baja ligeramente la temperatura y se continúa calentando por espacio de 3.5 horas, manteniendo cerrada completamente la compuerta de la campana. Al término de este periodo, se

eleva la temperatura al máximo y se mantiene la compuerta a medio cerrar (la abertura de la compuerta de la campana permite controlar la velocidad de evaporación). Después de media hora, se comienza a girar el matraz y se mantiene completamente abierta la compuerta, hasta que el contenido del matraz este casi seco. Posteriormente, se agregan 30 mL de ácido clorhídrico al 10 % y se continúa calentando durante una hora, hasta que el contenido este casi seco. El contenido del matraz de digestión, se pasa a un matraz aforado de 100 mL y se adiciona agua destilada hasta alcanzar este volumen.

#### A.2.4. Descoordinación y recuperación de cianuro como ácido cianhídrico.

##### Equipo:

- Matraz redondo de tres bocas, de 500 mL Pyrex 19/22.
- Derivación para destilación Pyrex 1922.
- Embudo de separación de 100 mL, Assistent NS 14.5/30, NS 19/26.
- Reducción Pyrex 19/38, 24/40.
- Condensador de bolas, Schott y Gen Mainz NS 29.
- Recuperador (reactor) de HCN, según diseño establecido para este estudio
- Tubería convencional de vidrio y de hule latex.
- Matraz erlenmeyer de 250 mL, Pyrex.
- Transformador variable, Staco Energy Products, Co. tipo 2PF1010.

-- Equipo de vacío convencional.

Reactivos:

--  $\text{MgCl}_2$  Monterrey, reactivo analítico.

--  $\text{HgCl}_2$  Baker, grado reactivo.

--  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Baker, grado reactivo, 95-98 % de pureza.

--  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  Baker, grado reactivo.

--  $\text{NaOH}$  Baker, grado reactivo, 97 % de pureza.

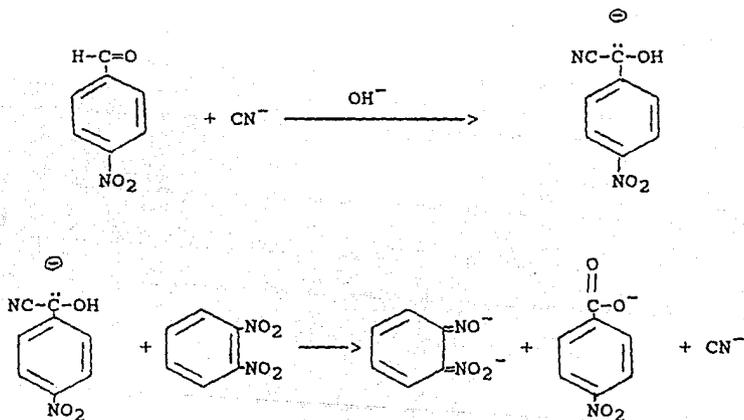
Procedimiento:

Se colocan en el matraz de destilación 250 mL de solución a destilar o una cantidad convencional de sólido, llevado a 250 mL de volumen total; se agregan 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, más 10 mL de cloruro mercuríco 0.25 M, más 20 mL de cloruro de magnesio 2.5 M y se destila por espacio de una hora, al término de la cual, se suspende la fuente de calentamiento. Por espacio de media hora, se aumenta la corriente de aire para arrastrar los residuos de cianuro que queden en el equipo. En el reactor se agregan 80 mL de hidróxido de sodio 1 M y se establecen las condiciones de destilación de forma que el burbujeo en el recuperador adquiera la velocidad de una burbuja por segundo.

**A.2.5. Método espectrofotométrico en UV visible con o-dinitrobenzono-p-nitrobenzaldehido para determinar ácido cianhídrico.**

**Generalidades:**

El fundamento de éste método, radica en la reacción específica del p-nitrobenzaldehido con el cianuro, para dar un reductor activo llamado cianohidrina intermedia, el cual a su vez reacciona con el o-dinitrobenzono y forma el dianión de la o-nitrofenilhidroxilamina, como se puede ver en la siguiente reacción:



La reacción es de tipo catalítico, debido a que el cianuro se regenera, lo que incrementa la sensibilidad de la respuesta en absorbancia. El estudio cinético de esta reacción revela una dependencia de primer orden sobre el p-nitrobenzaldehido y de orden cero en relación al o-

dinitrobenceno. La cantidad de cianuro se puede obtener de la relación  $\Delta A/\Delta t$  contra concentración. El método no presenta interferencia alguna, si se considera que el cianuro es el único anión comparado con otros 35 que responde a la reacción (Guilbault, et al. 1966).

#### Equipo:

- Espectrofotómetro Zeiss modelo PM2K.
- Potenciómetro digital Conductronic PH20.
- Pipeta automática.
- Material de vidrio convencional.

#### Reactivos:

- O-dinitrobenceno, Baker grado analítico.
- P-nitrobenzaldehído, Baker grado analítico.
- NaOH Baker de 97 % de pureza.
- KCN Baker de 98.4 % de pureza.
- Metilcelosolve (2-metoxietanol) Merck de 98 % de pureza.

#### Procedimiento:

En un tubo de ensayo con capacidad para más de 12 mL, se colocan 5 mL de solución 0.1 M de o-dinitrobenceno en metilcelosolve, más 5 mL de solución 0.1 M de p-nitrobenzaldehído en metilcelosolve, más 1 mL de solución de NaOH en agua destilada 0.5 M y se agita perfectamente; después se agrega 0.5 mL de la solución problema y en este momento se comienza a contar el tiempo y se mide la

absorbancia; de la relación AA/At con la concentración, se determina la concentración del problema.

**A.2.6. Método espectrofotométrico en UV visible con piridina-barbitúrico para determinar ácido cianhídrico.**

Equipo:

- Espectrofotómetro Zeiss modelo PM2K.
- Equipo de vidrio convencional.

Reactivos:

- Piridina Productos Químicos Monterrey, reactivo analítico.
- Acido clorhídrico Baker, grado reactivo.
- Acido barbitúrico Aldrich C.L.
- Bromo (ampolleta) Técnica Química, S. A. reactivo analítico.
- Acido arsenioso, grado reactivo.

Preparación de reactivos:

-- Reactivo piridina-barbitúrico:

Para preparar éste reactivo, es necesario contar con lo siguiente. Piridina recién destilada, solución de ácido clorhídrico en proporción de 1:3 y solución de ácido barbitúrico en agua al 0.8 %.

El reactivo piridina-barbitúrico se prepara en un matraz erlenmeyer de 125 mL y en campana, en donde se agregan 55 mL de piridina, más 20 mL de solución de ácido clorhídrico adicionados lentamente y con enfriamiento; finalmente se agregan 30 mL de solución de ácido barbitúrico y el conjunto se mezcla perfectamente bien.

-- Solución de ácido arsenioso:

Se pesan 2 g de ácido arsenioso y se colocan en un matraz aforado de 100 mL en donde se adicionan 50 mL de agua destilada. Se añade solución 0.5 M de NaOH en agua destilada, en cantidad suficiente, para que se disuelva el ácido arsenioso y, finalmente, se completa el volumen hasta 100 mL.

Procedimiento:

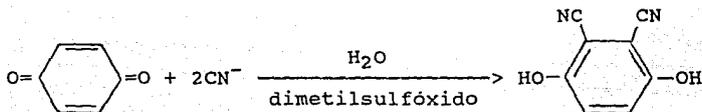
Se toman 25 mL de la solución problema a pH neutro o ligeramente ácido y se colocan en un matraz erlenmeyer de 50 mL con tapón. Se adiciona 1 mL de agua de bromo, se agita vigorosamente y se deja reposar por espacio de 2 minutos. Posteriormente, se adiciona 1 mL de solución de ácido arsenioso y se deja reposar por 1 minuto, al cabo del cual, se agregan 10 mL de reactivo piridina-barbitúrico y se agita hasta observar que aparece un ligero color violeta. La muestra en estas condiciones (matraz con tapón), se calienta en un baño de agua a 40 °C durante 40 minutos; al término de

éste tiempo, la muestra se lee en el espectrofotómetro a 580 nm.

#### A.2.7. Método fluorométrico con p-benzoquinona para determinar ácido cianhídrico.

Generalidades:

Este método se basa en la reacción de la p-benzoquinona con el cianuro para formar el 2,3 dicianhidroquinona como se muestra en la siguiente reacción:



Este es un compuesto fluorescente. La fluorescencia producida en la reacción es proporcional a la concentración del cianuro, para soluciones que contienen entre 20 y 140 ppm; el método es simple y directo. Este método no presenta interferencias, ya que se han estudiado los efectos de 33 aniones diferentes en concentraciones de hasta 0.1 M (Guilbault, et al. 1965).

Equipo:

-- Espectrofluorómetro Perkin-Elmer modelo 203 equipado con unidad de poder para lámpara de mercurio.

-- Equipo convencional de vidrio.

**Reactivos:**

-- P-benzoquinona Aldrich, de 98 % de pureza.

-- Dimetilsulfóxido Baker, de 97 % de pureza.

-- Cianuro de potasio Baker, de 98.4 % de pureza.

--  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Baker grado analítico.

-- NaOH Baker, de 97 % de pureza.

**Procedimiento:**

A 15 mL de una solución  $3.4 \times 10^{-4}$  de p-benzoquinona en dimetilsulfóxido, se adicionan 0.5 mL de la solución problema. El desarrollo de una fluorescencia verde, indica la presencia de cianuro. Esta fluorescencia se lee en el espectrofluorómetro a una longitud de onda de absorción de 362 nm y una longitud de onda de emisión de 475 nm. El pH de los estándares y de las muestras problema debe ser de 7 aproximadamente, por lo que en ocasiones se debe reajustar el pH de las muestras.

**A.2.8. Extracción de cianuros coordinados ( Hall, 1948, p 375-382; Feigl, et al. 1972, p 277-279).**

**Equipo:**

-- Matraz erlenmeyer de 250 mL.

-- Tapón horadado.

-- Parrilla eléctrica.

-- Embudo de filtración rápida.

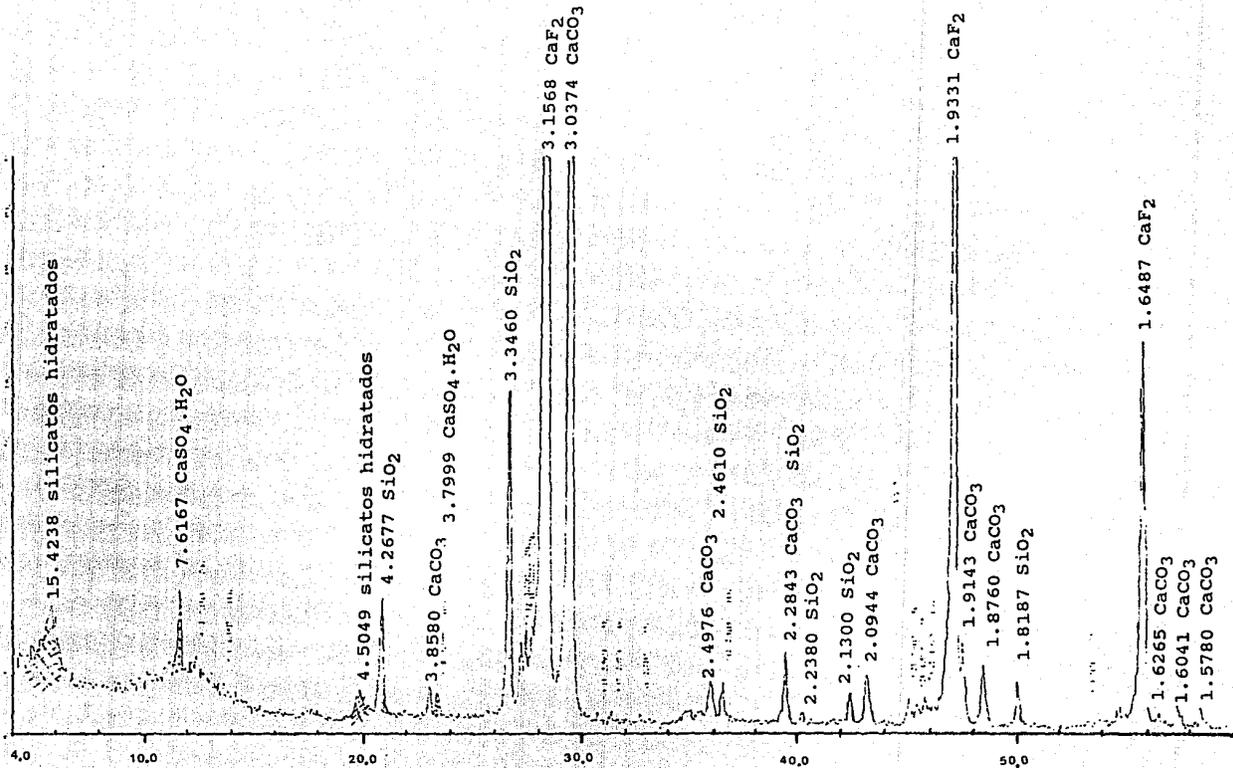
**Reactivos:**

-- NaOH Baker de 98 % de pureza.

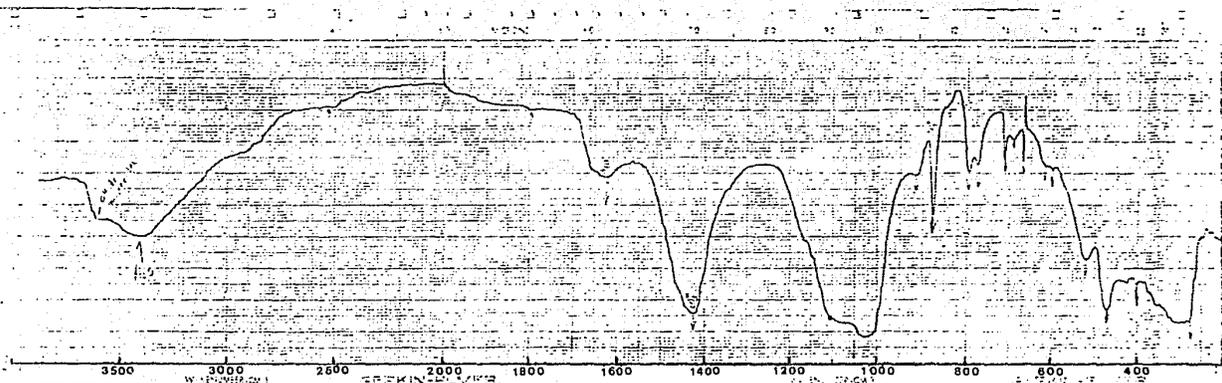
**Procedimiento:**

Se colocan 100 g de muestra finamente molida (150 mallas) y se adicionan 100 mL de solución de hidróxido de sodio 1 M. Se tapa el matraz con el tapón horadado y se calienta el recipiente hasta ebullición durante 20 minutos. Posteriormente, se deja reposar el extracto y, finalmente, se filtra utilizando papel doble Whatman 2.

**ANEXO A.3. Espectros de difracción y rayos X e infrarrojo.**

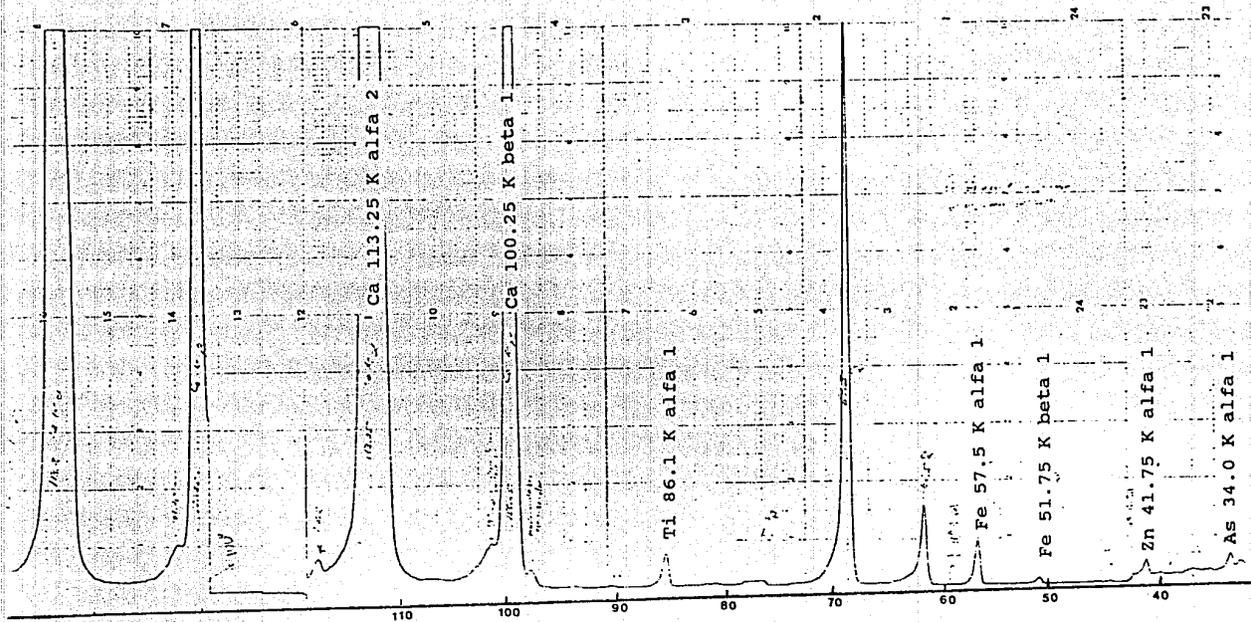


Difracción de la muestra 1337

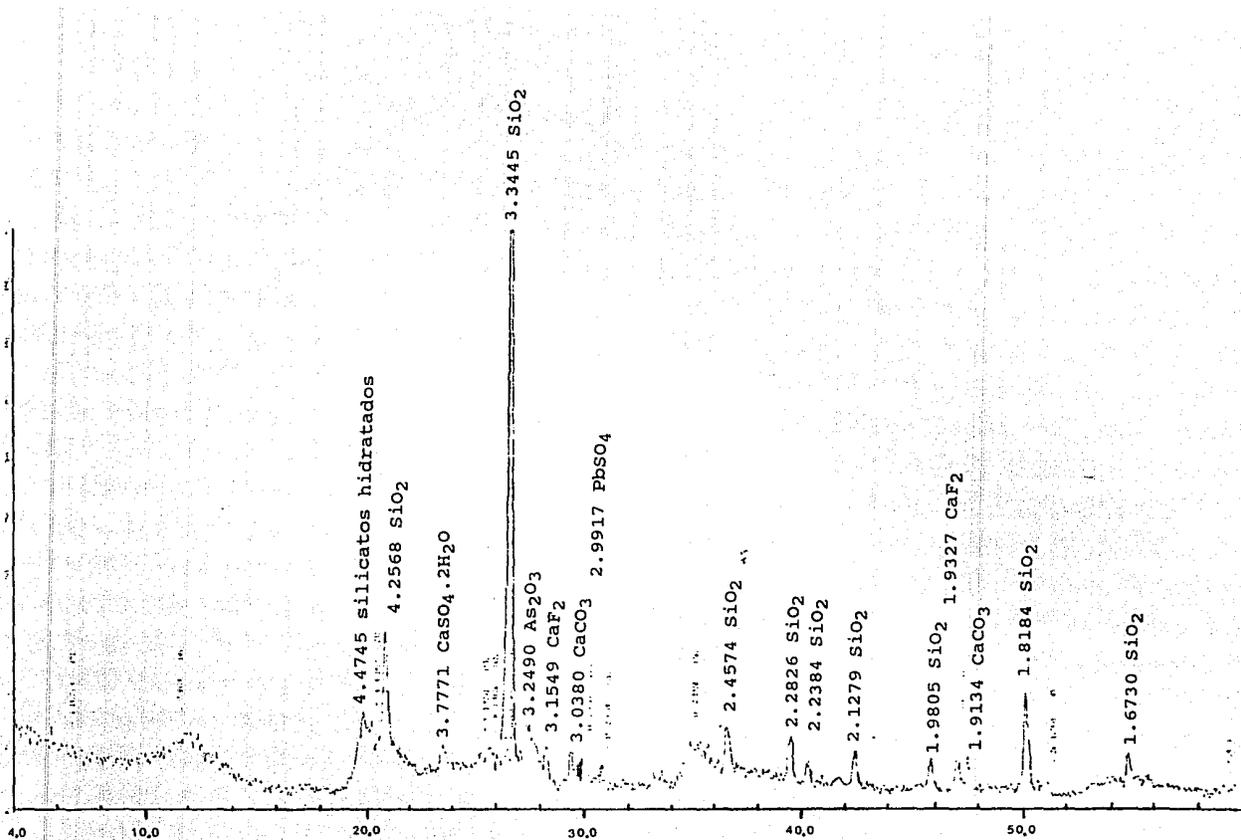


Bostia

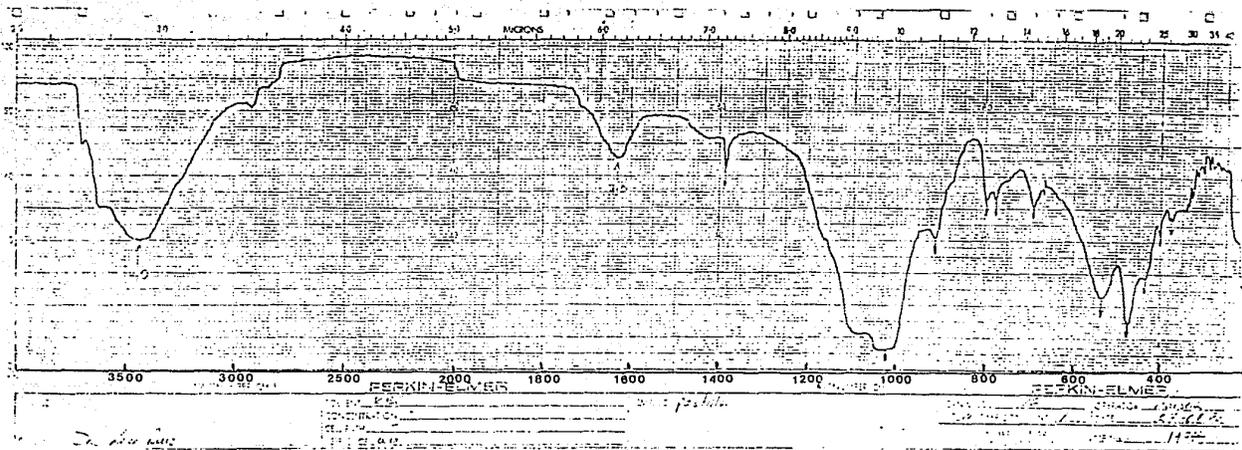
Infrarrojo de la muestra 1337



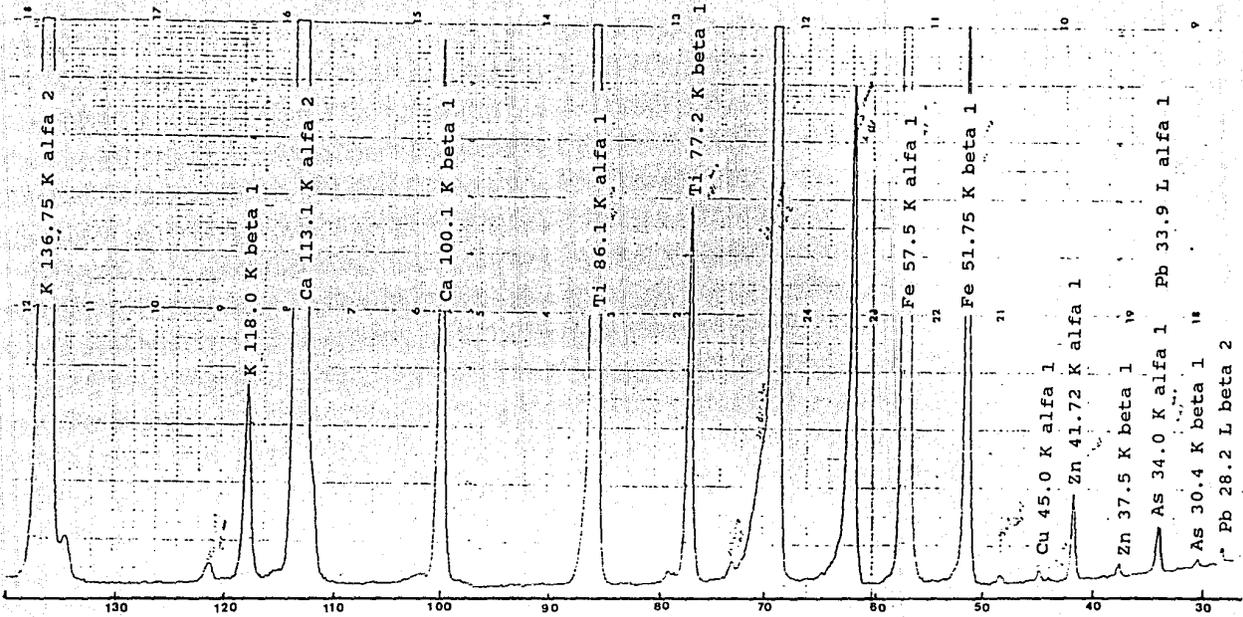
Fluorescencia de la muestra 1337



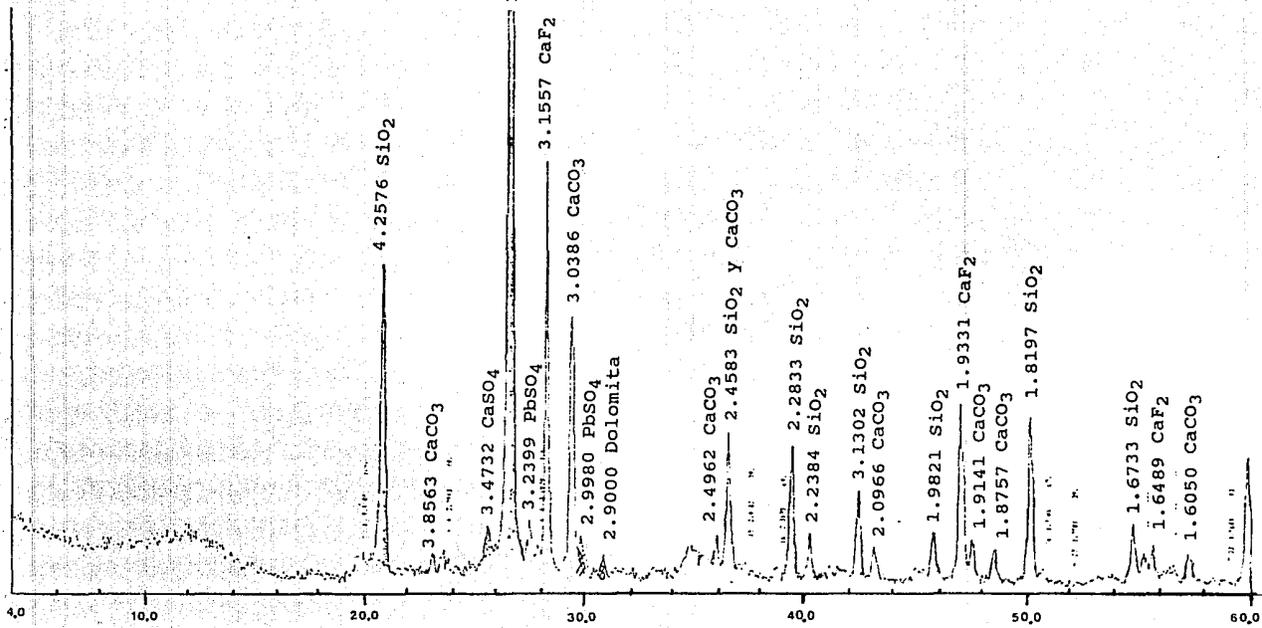
Difracción de la muestra 1347



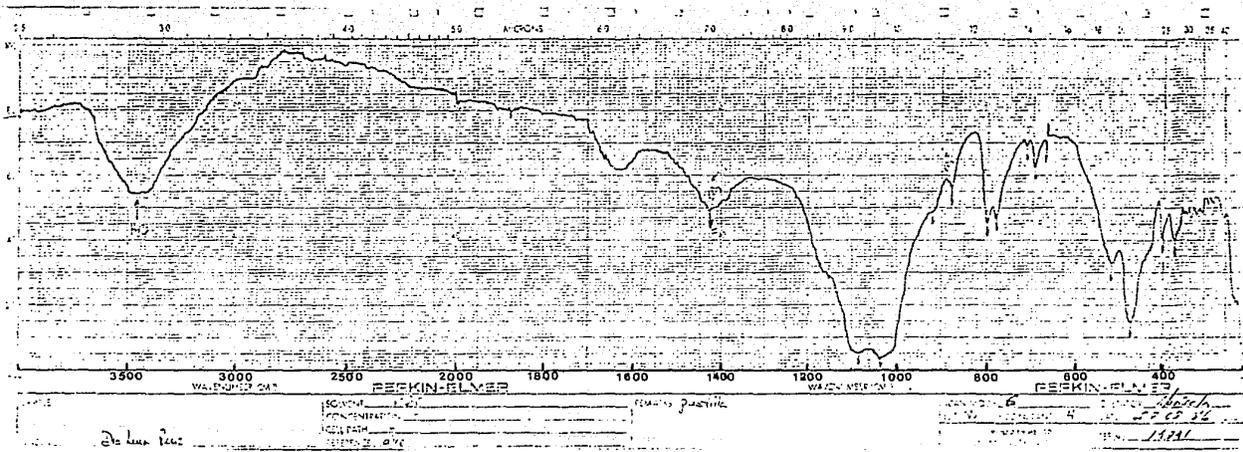
Infrarrojo de la muestra 1347



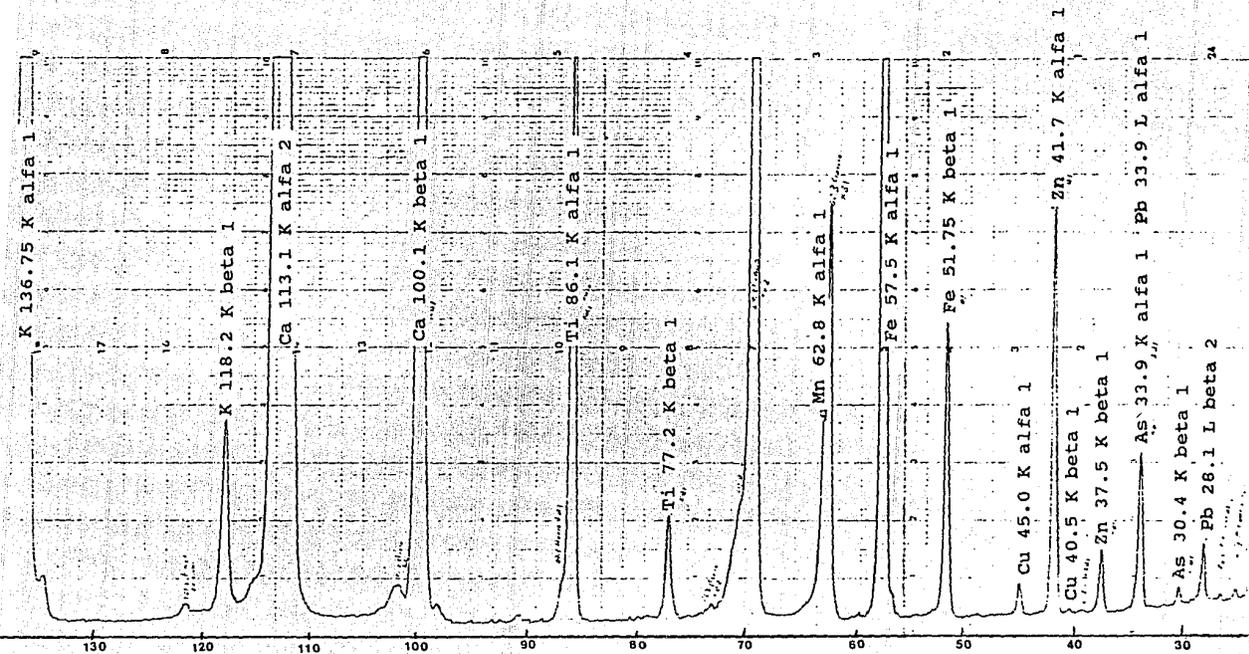
Fluorescencia de la muestra 1347



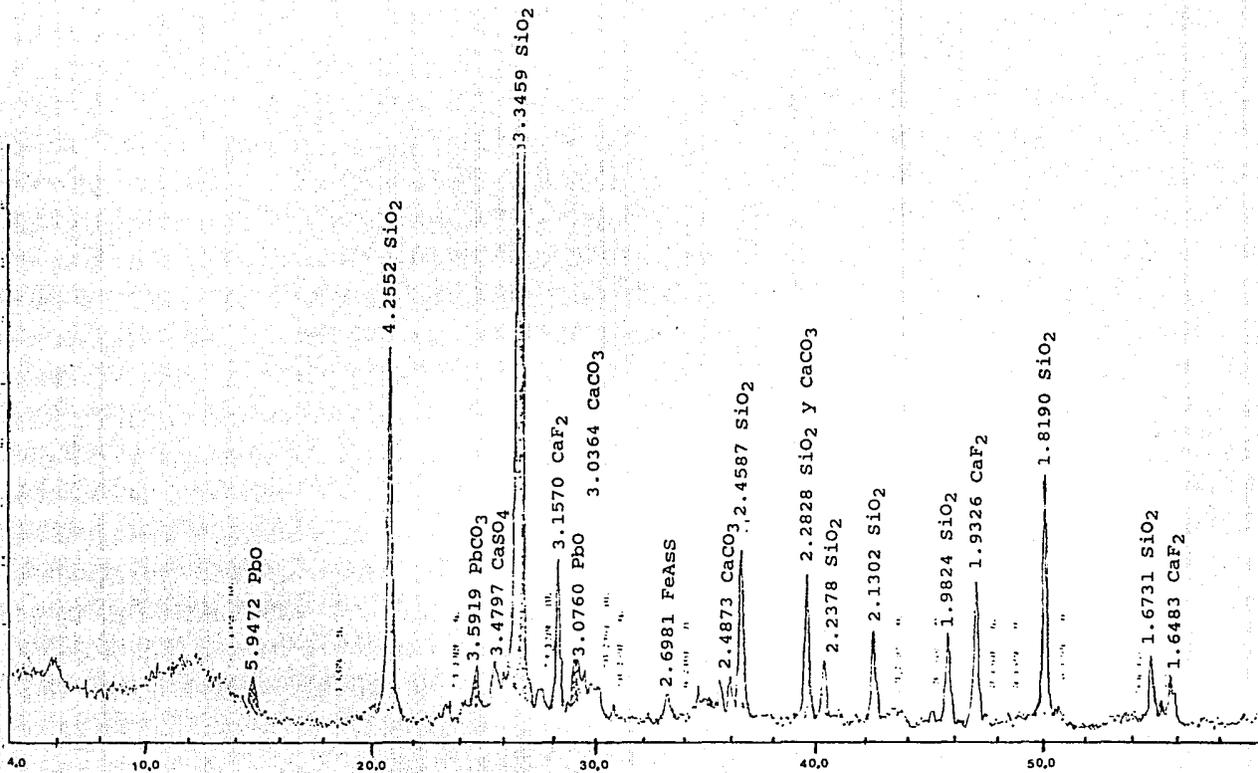
Difracción de la muestra 1348



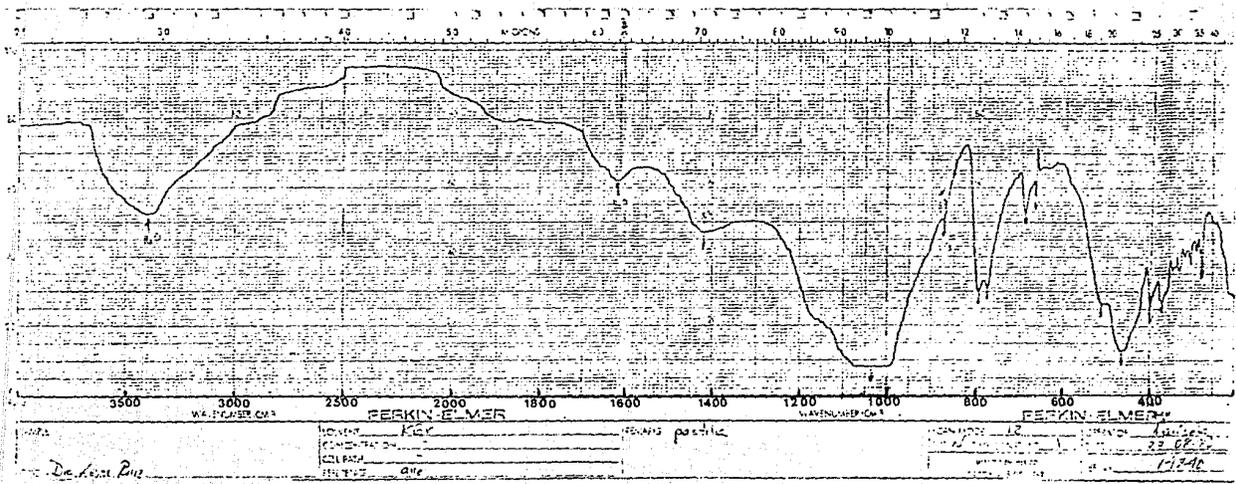
Infrarrojo de la muestra 1348



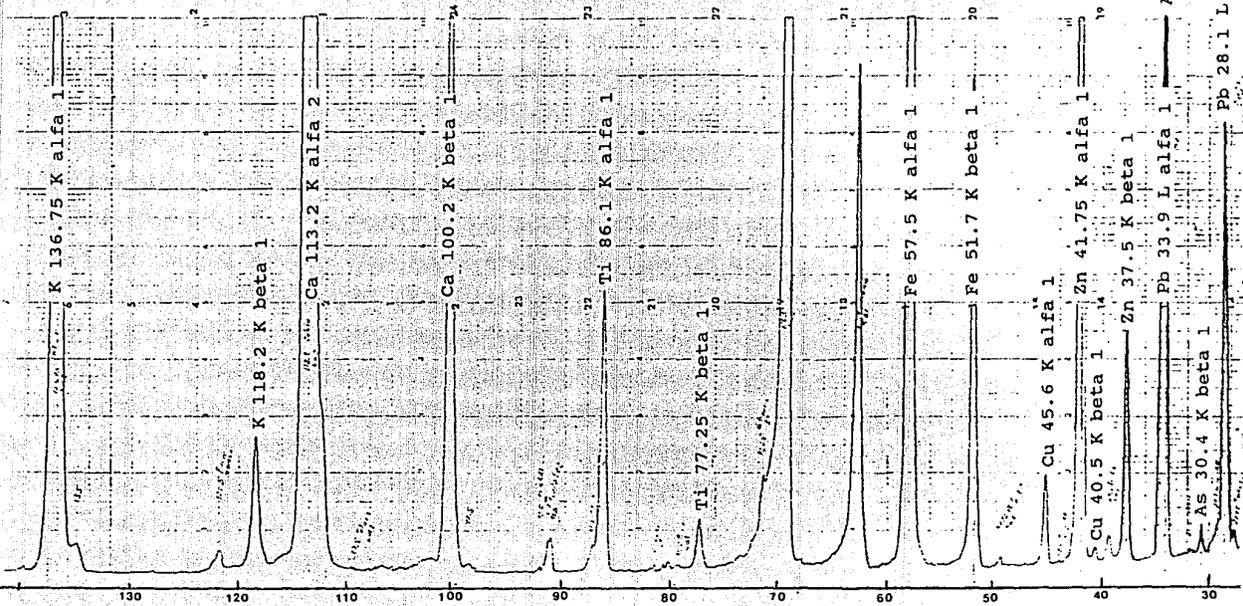
Fluorescencia de la muestra 1348



Difracción de la muestra 1352

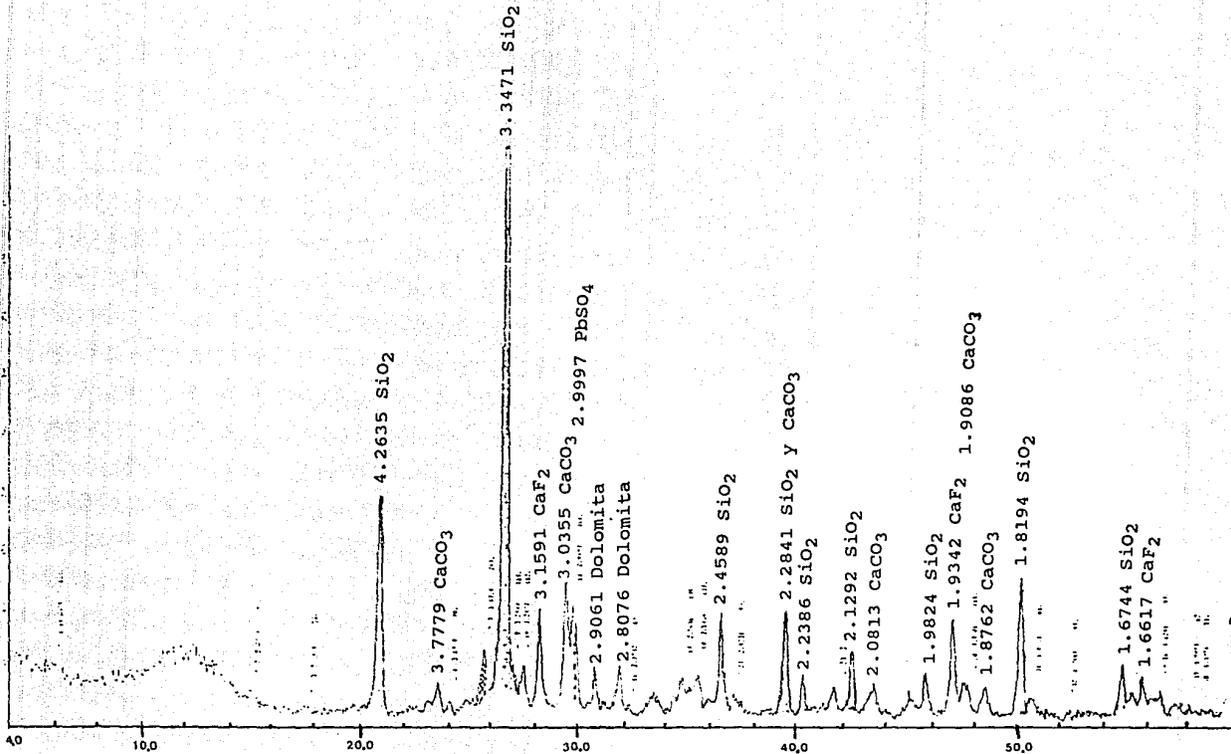


Infrarrojo de la muestra 1352.

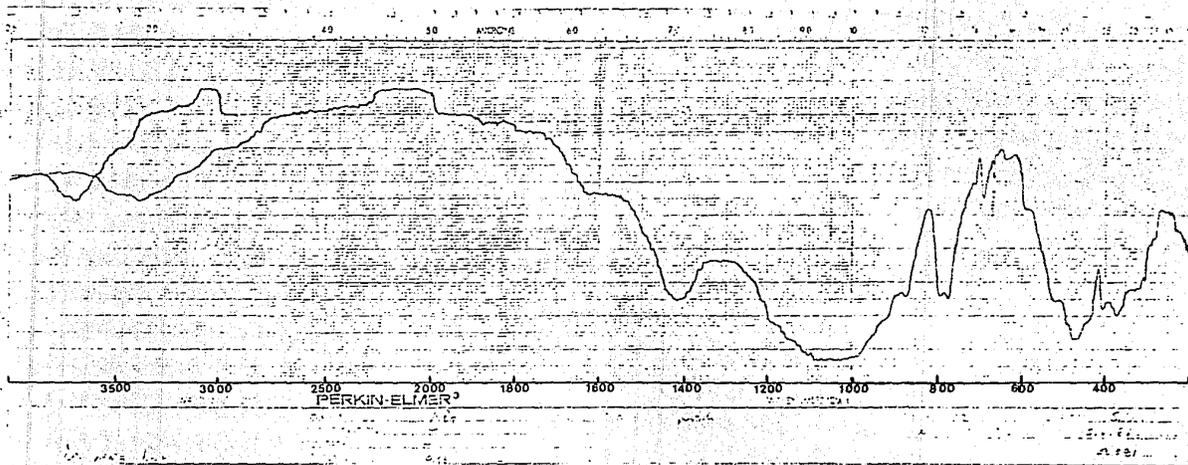


Fluorescencia de la muestra 1352

As 33.9 K alfa 1  
 Pb 28.1 L beta 2



Difracción de la muestra 1353



Infrarrojo de la muestra 1353