



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE GENERACIÓN DE
ÁCIDO EN MUESTRAS DE JALES

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

LUCIANO JUÁREZ GARCÍA

MÉXICO D.F.

2007

Jurado asignado:

Presidente: Dr. José Antonio Barrera Godínez

Vocal: M. en C. Antonio Huerta Cerdán

Secretaria: Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

1er Suplente: M. en C. Ventura Becerril Reyes.

2da Suplente. I.Q.M. Nelly Gutiérrez Arenas.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Metalurgia Extractiva del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la
Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México

Asesora: Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

Sustentante: Luciano Juárez García

AGRADECIMIENTOS

TLAZOCAMATI IN GRAN JEHOVÁ DIOS SEÑOR DE LOS
 EJÉRCITOS IPALNEMOHUANI TLOQUĔ NAHUÄQUÉ, AQUIN NECH
 MATI IN TLACUILÖLIZTLI, AQUIN NECH MATI IN
 AMÖXPÖHUALIZTLI YPAMPA ZAN YĔHUATL
 MOTĔCUIITLAHUIÄNITZIN

Gratitud ahora y siempre eternamente a los héroes Tenochtzin, Cuauhtemoctzin, Don Miguel Hidalgo y Costilla, José María Morelos y Pavón, Vicente Guerrero Saldaña, Doroteo Arango Arámbula--Francisco Villa, John O'Reilly y muchos más que magnánimamente regaron las tierras de la Patria México con su sangre, permitiendo con ello se hicieran también trabajos como el presente, sin esperar a cambio ni siquiera la más leve palabra para sus vidas únicas e irrepetibles.

Agradezco sinceramente a doña ANA MARÍA GARCÍA Y RAMÍREZ y don INOCENTE JUÁREZ FERREYRA al haberme permitido venir a conocer y saber de la vida en la tierra, así como colocar mis pies en el camino de la sabiduría bajo grandes teas que infatigables iluminaron mis días. De sus manos yo vivo orgulloso.

Con cariño a la C. ADRIANA JUÁREZ GARCÍA al llenar mi vida de inmerecidas y delicadas atenciones.

Un eterno recuerdo de admiración y afecto a los C.C. LIDIA RAMÍREZ SIERRA, CARMEN FERREYRA SÁNCHEZ, JOSÉ ISABEL JUÁREZ BRISEÑO y MIGUEL

GARCÍA GONZÁLEZ maestros de los misterios divinos y humanos, sobre cuyos troncos se eleva inextinguible la flama de la fe, el esfuerzo y el valor.

Un pensamiento de bienestar para MARÍA TEREZA GARCÍA Y RAMÍREZ, MARGARITA JUÁREZ FERREYRA, sus familias y demás parientes.

Mi admiración a las eruditas catedráticas Eithne Ni Bhraonain Dhugain, Carim Alejandra Tuxpan Vázquez, Elizabeth Orozco Castañeda, María Luisa Parra Velazco, Paula Ávalos Masa, María Isabel Godínez Martínez, Vanessa Martínez Cornejo, Blanca Karen Torres Gómez, Josefina Montes Ayala y María del Pilar Constanza Ortega Bernal; que a pesar de mi estulticia evidente, consideraron sería bueno dedicarme un minuto de su ciencia.

Reconocimiento al apoyo de los amigos, valedores, compadres y padrinos Joel Ortiz Nava, Ricardo Orta Samperio, Sergio Cruz Cerón, Iván Ramiro Espíndola Alvarado, Gilberto Martínez Godínez, María del Rocío Ferreyra García, Biagio Carrano Carusso, Guillermo Hernández Meza, Gabriela López Pineda, Ofelia Mendieta, Omar Celis Hernández, Felipe Patricio Ramírez, Gerardo Huerta González, Iván Granados Vera, Miguel Julián Muñoz Martínez, Alejandro Juárez, María Dolores Corona López, Ricardo León Cortiñas—Peláez y demás titanes de “Dorados”, “Triunvirato”, “Pequeño Gran Calpulli”, “Fuerzas Reales del Poder”, “Grupo Tres de Inspección”, “Obersehen” y “Banda de Alegres Ociosos”; que sin sus esfuerzos desinteresados no habría camino que recorrer.

IN XOCHIQUETZAL—XOCHIPITZAHUAK

Al autor desea patentizar su gratitud para con las siguientes instituciones educativas:

Kindergarden Inés Villarreal, Escuela Primaria Lic. Felipe Rivera, Escuela Secundaria María Enriqueta Camarillo y Roa, Escuela Nacional Preparatoria Ezequiel A. Chávez, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus de la otrora Escuela

Nacional de Estudios Profesionales Acatlán y Campus de la Facultad de Química, especialmente a su Departamento de Ingeniería Metalúrgica y a los proyectos de investigación del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) IN 224703 (2004—2005) “Acción de los microorganismos en los procesos de oxidación de los minerales sulfurados en los jales generadores de drenajes ácidos”, asimismo al Proyecto de Investigación IN223306 (2006—2007) “Estudio de biolixiviación de sulfuros de cobre en columnas y en reactores agitados”, ambos programas financiados por DGAPA—UNAM, Dirección General de Asuntos del Personal Académico—Universidad Nacional Autónoma de México.

Y para ciertas e instruidas manifestaciones en el poder público, no encuentro palabras para corresponder a las sugerencias de los profesores Nelly Gutiérrez Arenas, Antonio Barrera Godínez, Antonio Huerta Cerdán, Ventura Becerril Reyes y muy especialmente voces ledas a delicadas atenciones nacidas de la esencia de la doctora Rosa Elva Rivera Santillán.

In muchitin yehuäntin, tlazocamati.

“Por mi palabra hablará el espíritu de mi pequeño pueblo, de todos aquellos pueblos que, aún inermes, no se doblegarán jamás”.

Capitán John O’Reilly

Comandante del H. Batallón de San Patricio.

Patria México, 1847.

“Cuando uno lleva algún tiempo metido en la política aprende a no decir las cosas sólo porque fueran ciertas. Pero, después de todo, yo no soy un político... y ésta es precisamente una de las principales razones por las que no deseo serlo. Prefiero decir lo que pienso cuando desee decirlo, que medir cualquier declaración que haga por el rasero de su probable popularidad”.

Charles Lindberg, Aviator.

“Tales procedimientos serán, quizá, como propaganda de un negocio, pero la ciencia debe rechazarlos categóricamente”.

Roberto Koch, Zar de la Microbiología.

*Xochiquetzalli, yalhua in yüqui muztla, in yüqui
 axcan nik mati, inicuak nikin tlachia in citallin,
 inicuak nikin caqui in totolmê cuica, nikmati
 moxayacain no yollo, nikcaqui mo tlatolli ti kin
 chihua no nemilzitli tlapallica, tlahuilica. Ni mitz
 itta in Apan, in Ilhuicatl, in Cuauhxomulli, in
 Ixtlahuacan, in Teotlatolli, in muchi uelteaxca.*

Nik neki muztla Xochiquetzalli...

Xochiketza. Ich kenne dich wohl und habe
 dich liebe. Ich will dir immer gehorsam sein.

Und wenn ich groß bin, helfe ich dir. Und
 freuen sollst du dich an mir.

Laissez des rivières couriez tôt sous le soir, laissez des arbres au campagne et montaignes plorent sans pluie. Toutes ils chantent un nom de la crème de la crème. Et je n' ai pas oublié le jour quand j' ai dit « je t' aime ». Amour de rêve, amour pour la fleur de la nuit quand je cherche lumière de moi sous tes ailes. On a pris le monde pour quelques secondes, mais on ne vit pas d' un amour défendu. C' etait la dernière oeuvre, mon coeur restait seul sans ta quitesence.

Ainsi va la vie, tout est bien fini, il me reste une petite oeuvre et mes larmes...

On ne vit pas d' un amour défendu...

Hasta aquí la obra. Motolinia dijo: **“La novena plaga fue el servicio de las minas”**. Puede ser...

Todavía tengo mucho por decir, mi corazón es un libro pintado para mi Virgen, mi ser reboza de leyendas e ideas, pero esperan tiempo de trabajo para pulirlas y aportar nuevos elementos de juicio. Seguramente hasta aquí llegamos mediante la palabra escrita y toda mi sapiencia quedará como una ofrenda oculta para una grácil Linda Rosa, para una delicada Flor Bonita.

Con profundo y verdadero amor de Cipactli Ocelotl —Juárez García Luciano— para la Preciosa Xöchíquëtzälli—Xöchípitzaäuäk, Bendición de Dios hecha Mujer.

“Dios, Patria y Justicia”.

J.G.L.—C.O., Coatepec—Ozuluama, 2007.



ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	13
RESUMEN	17
OBJETIVOS	18
CAPÍTULO I GENERALIDADES	19
I.1—EL AGUA Y LA MINERÍA	21
I.2—GENERACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA	23
I.2.1—Mecanismos de Lixiviación	26
I.2.1.1—Lixiviación Indirecta	26
I.2.1.2—Lixiviación Directa	30
I.3.—IMPORTANCIA ECOLÓGICA DEL DRENAJE ÁCIDO	32
I.4.—¿LOS GASTOS SE ACABAN AL DESECHAR RESIDUOS?	38
I.5.—ACCIDENTES CON LOS JALES	42
CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL	51
II.1—PRINCIPIOS DE LAS PRUEBAS DE POTENCIAL DE ACIDEZ.	53
II.2—MUESTREO, PRESERVACION Y MANEJO DE MUESTRAS.	54
II.3—PRUEBAS ESTÁTICAS DE ENVIRONMENT AGENCY PROTECTION.	55
II.3.1—Ensayo de Contabilidad de ácido—Base (ABA).	56
II.3.2—Contabilidad modificada ácido—base.	57

II.3.3—Prueba de la producción neta de ácido.	58
II.4.— STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER.	58
II.5.—MÉTODO DE TESSIER, CAMPBELL Y BISSON.	59
II.6.— DETERMINACIÓN DE OTROS CATIONES	60
II.7.—OTROS TIPOS DE PRUEBAS: LAS CINÉTICAS	60
II.8.— BASES RECTORAS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL	61
CAPÍTULO III RESULTADOS EXPERIMENTALES	62
III.1.—LIXIVIADO DE BASES.	64
III.1.1.— Corrida de concentraciones conocidas de bases.	65
III.1.2.— Bases de las muestras.	68
III. 1.2.1— Lixiviado B de Cata.	68
III.1.2.2— Lixiviado B de Tizapa.	69
III.1.2.3— Lixiviado B de Charcas.	70
III.1.2.4— Lixiviado B de Velardeña.	70
III.1.2.5— Jalera de Cata.	71
III 1.2.6 Curvas de titulación de las bases de las muestras.	72
III.2.—DETERMINACIÓN DE SULFUROS POR EL MÉTODO DE XOCHQUETZALLI.	75
III.2.1.—Sulfuros en las muestras.	76
III.3.—DETERMINACIÓN DE SULFATOS.	77
III.3.1.—Los sulfatos en las muestras.	78
III.4.—DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE ACIDEZ	80
III.5.—DETERMINACIÓN DEL HIERRO.	85
III.5.1.—Hierro en Jales.	86
CONCLUSIONES	90

APÉNDICE I	
MÉTODO DE TESSIER, CAMPBELL Y BISSON	93
APÉNDICE II	
NORMA 4500—S D DE AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION PARA CUANTIIFICAR SULFUROS	96
APÉNDICE III	
MÉTODO DE XOCHIQUETZALLI PARA VALORACIÓN DE SULFUROS EN MEDIO ACUOSO	101
APÉNDICE IV	
DETERMINACIÓN DE HIERRO ACORDE AL MANUAL PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO DE AGUAS NATURALES EN EL CAMPO Y EN EL LABORATORIO—INSTITUTO DE GEOFÍSICA UNAM	114
APÉNDICE V	
DETERMINACIÓN DE SULFATOS—MÉTODO 375.4 E.P.A.	121
APÉNDICE VI	
POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN POR PRESENCIA DE ANIONES HIDRÓXIDO, CARBONATO Y BICARBONATO MÉTODO 310 DE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY	124
BIBLIOGRAFÍA	129

INTRODUCCIÓN



“¿Qué es la verdad? Para la masa, es la que a diario lee y oye. Ya puede un pobre tonto recluirse y reunir razones para establecer la verdad, seguirá siendo simplemente su verdad”.

Oswaldo Spengler

INTRODUCCIÓN

“Sabemos que el hombre blanco no comprende nuestras costumbres. Una porción de tierra, para él tiene el mismo significado que cualquier otra, pues es un forastero que llega en la noche y extrae de la tierra aquello que necesita. La tierra no es su hermana sino su enemiga, y cuando ya la conquistó, prosigue su camino... La tierra es preciosa, y despreciarla es despreciar a su Creador. Los blancos también pasarán; tal vez más rápido que todas las otras tribus. Contaminen sus camas y una noche serán sofocados por sus propios desechos”.

Al hombre que expresó las anteriores palabras a los venidos del viejo continente lo consideraron un salvaje, incapaz de entender el progreso y la civilización, que era un pecado dejar sin trabajar aquella remota veta de plata hallada en el Cerro de la Rana, cuando unos viajeros encendieron una fogata y a la mañana siguiente encontraron una bonanza inimaginada aún en explotación.

Y tras la veta los hombres corrieron hasta las ignotas profundidades sin temor al averno, arrastraron consigo a otros en su ambición, algunos buscando los favores del poderoso caballero don Dinero, otros presa de la maldad de aquellos, primero esclavizados, luego asalariados, laboraron donde día y noche no son antónimos hasta casarse, para salir del tiro a morir con la última bocanada de aire puro, figura I.



Figura I.— Mina española en América Latina antes de nuestra independencia, observe a los nativos, mi propia sangre, trabajar desnudos.

Pero grandes palacios salieron de las profundidades, numerosos recursos para el bolsillo del extranjero, hasta forjar para el invasor un Siglo de Oro, nunca mejor expresado, pues el bien precioso brotó como ríos desde México, Perú, Bolivia.

Salvo el triste espectro de los cascados recibiendo en un sombrero mugroso las brillantes monedas de plata que no remediaron sus miserias, nada parecía ensombrecer el porvenir más que el fin de la veta metálica.

Minas subterráneas, minas al tajo abierto, siempre cerca de ellas las presas de jales, enormes depósitos de desechos al cielo abierto contenidos por una cortina de piedra, hormigón o las propias rocas de la naturaleza. Salvo los desechos cianurados, nadie vio un peligro al medioambiente. Al fin y al cabo, se encuentran confinados, sin peligro de derrame, o casi sin peligro.

Es cierto que numerosas minas desaguan sus drenajes a los ríos, pero, se tratan de minerales naturales, quizá considerados buenos para la agricultura, incluso algunos

recomendaron poner jales a las macetas para que las plantas crecieran mejor... Por lo menos eso se creía.

Hasta mediados del siglo XX grupos ecologistas, habitualmente escandalosos, empezaron a notar que los drenajes de las minas se caracterizan por tener pH bajo, después observaron como las aguas de los arroyos y estanques se aclaraban, pero las poblaciones nativas disminuían notoriamente.

Para los años setenta el drenaje ácido de mina se consideró un problema, en los años ochenta se emitieron en Estados Unidos normas unificadoras de los ensayos químicos, sí bien no estrictamente ideados para los drenajes ácidos de mina, si son aplicables a los mismos.

Actualmente numerosos países encomiendan a una parte de sus investigadores el estudio acucioso de los drenajes ácidos de mina, otros más a temas vinculados a los mismos, como biolixiviación.

Para ello se introducen algunas definiciones:

Jales, colas o relaves son los desechos minerales de los procesos de extracción, concentración y separación provenientes de la actividad minera.

Presa de jales o jalera es el cuenco o edificación destinada al almacenamiento final de los relaves en calidad de desechos de la actividad minera.

Drenaje ácido de mina es el agua contaminada originada de la explotación minera, ya sea superficial o profunda, típicamente de alta acidez, rica en sulfato y con niveles elevados de metales pesados, principalmente hierro, manganeso y aluminio.

Las palabras que iniciaron el texto de la introducción fueron pronunciadas en 1854 por un piel roja llamado Jefe Seattle, en los términos a su alcance hace una descripción

somera de la actividad minera, extraer de la tierra lo que el hombre necesita, agotada la veta, seguir su camino. En el siglo XIX ninguno de los científicos e intelectuales más avanzados podría imaginar lo que un “salvaje” pudo visualizar a más de cien años de su pleno reconocimiento, la actividad minera puede traducirse en una generación de contaminación altamente nociva para la vida humana, como a lo largo de la presente tesis se pondrá de manifiesto.

Desgraciadamente el asunto no se encuentra agotado, se cuenta con numerosos puntos oscuros en el mismo, esta tesis pretende humildemente aportar su modesto esfuerzo para asentar en México la importancia de esta problemática, para saber por qué los ríos ya no cantan, por qué hay mucho verde en la tierra muriendo.

Quiero decir que sí el lector encuentra punto de provecho en el presente texto, debe atribuirlo a nuestro Creador Gran Jehová Señor Dios de los Ejércitos Ipalnemohuani Tloque Nahuaque, que es el Dador de la Vida, quién te enseña a sacar provecho y es fuente de todo conocimiento. Todos los errores del texto son exclusivamente del suscrito en su estulta incapacidad de poder presentar los resultados de una labor.

RESUMEN

Actualmente se admite que las actividades de extracción y concentración mineras pueden traducirse en la destrucción total de flora y fauna acuáticas, afectación de actividades agropecuarias y serios trastornos a la salud humana. Como eje de este problema se encuentra el fenómeno de formación de “drenaje ácido de mina” o “dam”, el cual se verifica por la acción de bacterias acidófilas sobre jales húmedos. El ácido generado en este proceso es el detonante de numerosos tipos de contaminación, por lo tanto, es importante establecer qué capacidad de producir ácido tienen los desechos de la industria minera. En el presente trabajo se enfatizan las principales implicaciones de este fenómeno sobre el medio ambiente, los criterios más aceptados para la determinación del potencial de generación de ácido, cuáles son los métodos específicos, crítica a los mismos y el desarrollo de otros que cuantifiquen cabalmente las variables del fenómeno. Finalmente los experimentos llevados a cabo con muestras provenientes de diversas regiones mineras nos llevarán a la conclusión de que los criterios actualmente aceptados no reflejan la realidad del problema.

OBJETIVOS

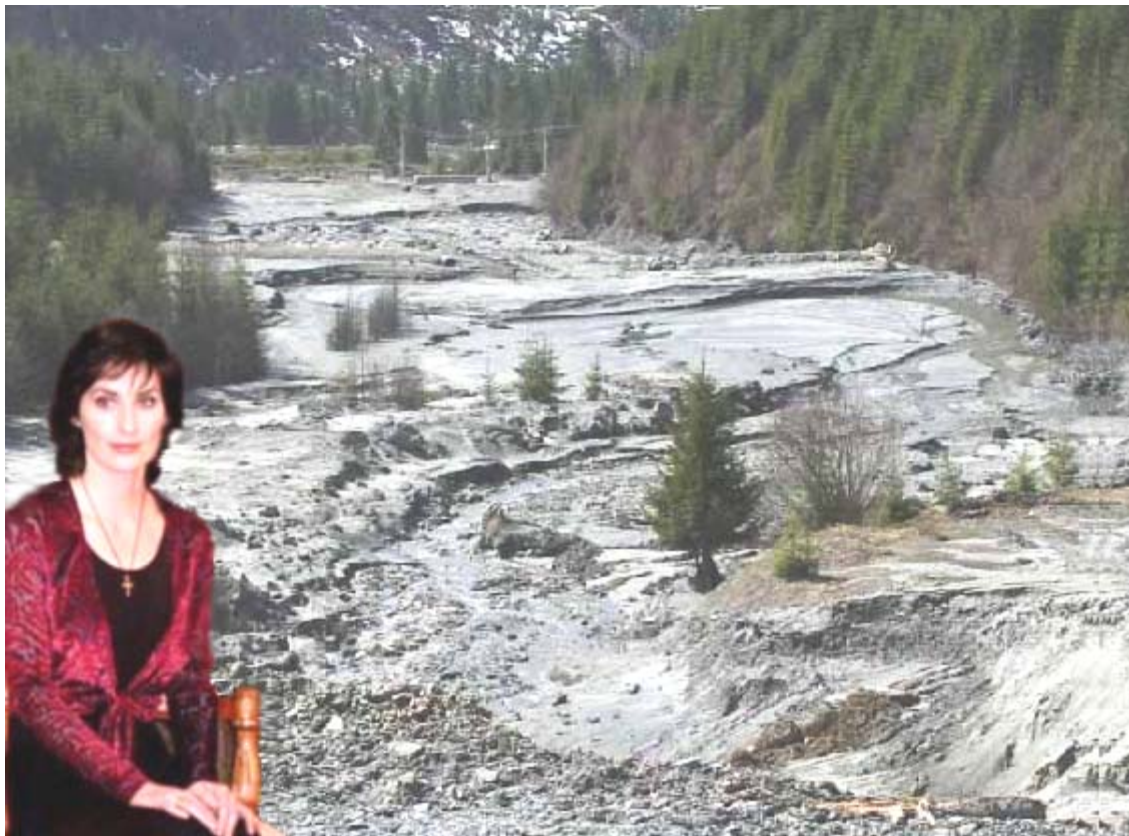
General

- Realizar pruebas geoquímicas en condiciones estáticas para determinar el potencial de contaminación ácida de diferentes muestras de jales.

Particulares

- Determinación de potencial ácido de muestras de jales estudiadas.
- Capacidad de autoneutralización de las muestras de jales.
- Determinación del potencial neto de neutralización
- Convalidación o no de los criterios actualmente aceptados en la determinación de potencial de generación de ácido con base en los resultados experimentales obtenidos.
- Determinación de las cantidades disponibles de sulfato.
- Determinación de los métodos aplicables para las cuantificaciones de cationes ácidos y básicos, críticas a los mismos y establecimiento de nuevos criterios desarrollados en la Facultad de Química—Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

GENERALIDADES



CAPÍTULO I

GENERALIDADES

ÍNDICE DEL CAPÍTULO

- I.1—EL AGUA Y LA MINERÍA
- I.2—GENERACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA
 - I.2.1—Mecanismos de Lixiviación
 - I.2.1.1—Lixiviación Indirecta
 - I.2.1.2—Lixiviación Directa
- I.3.—IMPORTANCIA ECOLÓGICA DEL DRENAJE ÁCIDO
- I.4.—¿LOS GASTOS SE ACABAN AL DESECHAR RESIDUOS?
- I.5.—ACCIDENTES CON LOS JALES

I.1—EL AGUA Y LA MINERÍA



“El Fuerte”, río de Sinaloa.

“Los ríos son nuestros hermanos, sacian nuestra sed. Los ríos cargan nuestras canoas y alimentan a nuestros niños. Si les vendemos nuestras tierras, ustedes deben recordar y enseñar a vuestros hijos que los ríos son nuestros hermanos, y los suyos también. Por lo tanto, vosotros deberéis dar a los ríos la bondad que le dedicarían a cualquier hermano”.

Jefe piel roja Seattle, 1854.

Comparándose con la mayoría de las actividades industriales y agrícolas, la explotación minera no es una gran consumidora de agua.

Para satisfacer las demandas de agua, la actividad minera acude generalmente al agua superficial (lagunas y ríos) como fuente principal de abastecimiento. Únicamente en contados casos, y mayormente en forma casual, se acude al agua subterránea.

El principal consumo de agua dentro de la minería se ubica en los procesos de flotación, la lixiviación en pilas requiere menor cantidad de agua para ser factible. La población residente en los campamentos ocupa el segundo lugar en demandas, porque debido a la escasez o mala calidad del agua superficial, se emplean aguas subterráneas de manantial. Para el minado, el uso del agua del subsuelo es menos importante, generalmente se prefiere extracción de minerales por medio de la barrenación y los martillos neumáticos dentro de las minas subterráneas. En las minas de tajo abierto los explosivos son el eje de la actividad. Sólomente se utilizan chorros de agua a presión cuando hay presencia de gases explosivos. En todo caso, el consumo de agua en estas actividades es el más bajo. Pero en una mina subterránea es factible encontrarse con escurrimientos provenientes de las capas superficiales, independientemente de encontrarse uno con mantos freáticos, o incluso trabajar bajos cuerpos de agua superficiales, como ocurre en Perú y en Bélgica. En estos casos el agua constituye un problema más que una causa de consumo. Y sin embargo, no deja de contribuir a la formación de drenaje ácido de mina, como se verá.

Muchas veces lo difícil de la explotación minera no es abastecer, sino liberarse de grandes cantidades de agua no deseables. “Este es el problema del drenaje de las minas, el de captar, transportar y eliminar al medio ambiente flujos de agua de manera que no ocasionen daños”¹.

Los impactos en los acuíferos locales, por acción directa de la minería son muy notorios. Por acción del bombeo y desagüe de minas, se producen variaciones de los niveles en mantos freáticos, cambios localizados en el caudal de los manantiales y en la dirección del flujo; mientras que por acción de la lixiviación de sulfuros se producen alteraciones en la calidad del agua (aguas ácidas). El descenso de los niveles freáticos puede causar la disminución de la extensión de ciénagas, la disminución de los caudales de manantiales, el descenso del caudal base de algunos ríos y de la consecuente disponibilidad del agua para riego. La infiltración de aguas superficiales procedentes de jaleras, escombreras piritosas, pilas de lixiviación, áreas de beneficio y desechos humanos, pueden causar serios daños en la calidad del agua subterránea regional.

Las aguas de drenaje de las minas y las aguas percoladas por las acumulaciones de colas son ácidas por causa de la oxidación del sulfuro en sulfato soluble. “Estas aguas están cargadas de metales pesados disueltos, principalmente cobre (Cu^{2+}), zinc (Zn^{2+}), estaño (Sn^{2+}) y cadmio (Cd^{2+}). Estas fuentes generan la contaminación de los ríos principalmente durante la época húmeda”².

I.2—GENERACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Al terminar de planear una operación minera es importante considerar todos los posibles impactos ambientales producibles a futuro debido a las obras necesarias (desmontes, presas de jales, etc.). Una causa de contaminación de aguas y suelos, es el llamado drenaje ácido de mina. El drenaje ácido de mina se origina a partir de cierto tipo de minerales expuestos al aire, bacterias ferroxidantes y al agua. Ocurre frecuentemente a partir de desechos de minas abandonadas de carbón o de diferentes sulfuros metálicos y en el interior de los relaves. El fenómeno produce drenajes fuertemente ácidos, con altas concentraciones de sulfato y de iones metálicos en solución y con precipitados de hidróxido férrico, consulte la tabla I—1.

En Bolivia, las viejas operaciones paralizadas dejaron socavones como pasivos ambientales, de donde fluyen aguas ácidas que se descargan a los ríos y suelos circundantes, entre ellos el Catavi, San José, Colquechaca, y Bolsa Negra, véase figura 1.1. Del pie de desmontes y relaves, generalmente con contenidos abundantes de sulfuros, fluyen aguas ácidas con metales pesados y desembocan en los ríos Siglo XX, Potosí, Telamayú, San José, etc.; traduciéndose eventualmente en problemas internacionales con Paraguay y Argentina, quienes protestan por la contaminación minera, especialmente la proveniente de la cuenca del Pilcomayo.

¹ SÁNCHEZ, Luis Enrique, Drenaje de minas al cielo abierto, Aspectos geológicos de protección ambiental, volumen I, UNESCO, 1ª Edición, 1995, pág. 252.

Tabla I—1. Características del drenaje ácido de mina.

Fuente del ácido	Oxidación de pirita.
Principal ácido presente	Ácido sulfúrico.
— Log [H ⁺]	1.5—3.0
Acidez	110 a 64,000 mg/L de CaCO ₃
Conductividad	600 — 30.000 μS/cm
Precipitados	Hidróxidos férricos.
Otros elementos presentes	Cobre, níquel, zinc y plomo.

Fuente: Induambiente, número 20, páginas 26—27 (1996)



Figura 1.1.— En Bolivia, de los viejos socavones de las antiguas minas fluye drenaje ácido.

Adicionalmente existen depósitos de chatarra, que con las aguas de lluvia y el oxígeno ambiental se oxidan, generando aguas ácidas contaminantes. Se han reportado casos importantes en Catavi, Siglo XX, San José, Pulacayo y Oruro; Bolivia.

² PEÑALOZA, María del Socorro y O., Problemas ambientales de la minería boliviana, Editor Fundación MEDMIN, La Paz, Bolivia, 1ª Edición, 2001, pág 13.

Tampoco se debe descartar que los escurrimientos en las galerías proveen del agua necesaria para que las bacterias ataquen al mineral generando importantes cantidades de ácido, veáse la figura 1.2.

La formación de ácido ocurre cuando un grupo de bacterias oxidantes de sulfuros y de hierro transforman la pirita y otros sulfuros en ácido sulfúrico. Se trata de bacterias muy especiales, capaces de vivir a valores de pH muy bajos, por esta razón se las llama acidófilas. Además, ellas obtienen todos sus nutrientes de los elementos minerales que se encuentran en una mina.



Figura 1.2.—Mina del Reino Unido. En la figura se observa la protección personal contra los escurrimientos, los cuales también proveen de agua para que las bacterias generen ácido.

En general estos microorganismos responsables de la disolución de los metales a partir de minerales, son quimiosintéticos y autotróficos pertenecientes al género *Acidibacillus*, aunque no son los únicos. De todas las especies conocidas la de mayor atención recibida es *Thiobacillus ferrooxidans*, la cual después de una reclasificación taxonómica realizada en 2005 fue denominada *Acidibacillus ferrooxidans*, cuya presencia fue demostrada por Colmer y Hinkle, a comienzos de los años 50, en el drenaje de unas

minas de carbón que reportaban altos contenidos de ácido y hierro³. Actualmente se le emplea en procesos de biolixiviación.

Acidibacillus ferrooxidans presenta forma bacilar, es gram negativa, de 0.5 a 1.7 μm , algunas cepas tienen flagelos, es quimioautotrófico, capaz de oxidar compuestos inorgánicos como iones ferroso (Fe(II)) y especies de azufre reducido, los que le sirven de fuente primaria de energía. El carbono necesario para su arquitectura celular lo obtiene por fijación de CO_2 , de manera similar a las plantas verdes (Ciclo de Calvin—Benson). Es aerobio (requiere de O_2 como aceptor final de electrones), acidófilo (Rango de pH de 1.5 a 3.0), y se desarrolla a temperaturas que oscilan entre 25 y 35°C.

I.2.1—Mecanismos de Lixiviación

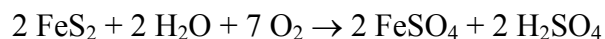
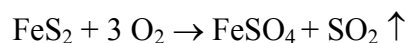
Los principales mecanismos involucrados en el proceso de lixiviación bacteriana son indirecto y directo.

I.2.1.1—Lixiviación Indirecta

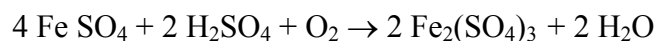
“Se cree que el proceso básico de formación de drenaje ácido se produce en tres etapas, incluyendo diferentes reacciones químicas”⁴. Las pilas de estéril y las cuencas de desecho son lugares privilegiados para la generación de drenaje ácido, debido a la presencia de partículas recientemente fragmentadas (por el desmonte de roca o por el proceso de fragmentación en el circuito de separación y concentración) con gran superficie específica. Además de ello, esas pilas se presentan poco compactadas, o sea con gran permeabilidad, facilitándose la percolación de agua de lluvia o escurrimiento superficial, propiciando la oxidación de los sulfuros.

(a) **Primera Etapa.**— Es la oxidación de los sulfuros, principalmente de la pirita, el sulfuro mineral más común; esta oxidación puede darse en presencia de aire o de agua:

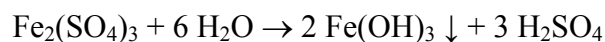
³ Cosultar Recicladores Invisibles en el número de Mayo—Junio 1995 de InduAmbiente, Perú.



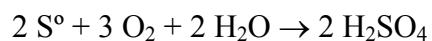
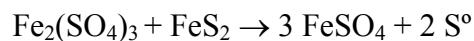
(b) **Segunda Etapa.**— Es la oxidación del Fe(II). El Sulfato ferroso, en presencia de ácido sulfúrico y oxígeno, se puede oxidar y producir sulfato férrico (soluble en agua). Cuando el pH se reduce en el microambiente en torno de los minerales sulfurados, la población de la bacteria *Acidibacillus ferrooxidans* comienza a crecer.



(c) **Tercera Etapa.**— Es la precipitación del hierro. El ion férrico se combina con el radical hidroxilo, produciendo hidróxido férrico, que es insoluble en ácido y precipita:



Pero el sulfato férrico también puede reaccionar con la pirita y producir más ácido:



Otros investigadores consideran que sólo hay dos reacciones importantes mediadas por *Acidibacillus ferrooxidans*:

Pirita (Figura 1.3)

⁴ SÁNCHEZ, Luis Enrique, ob. Cit. Pág. 262.

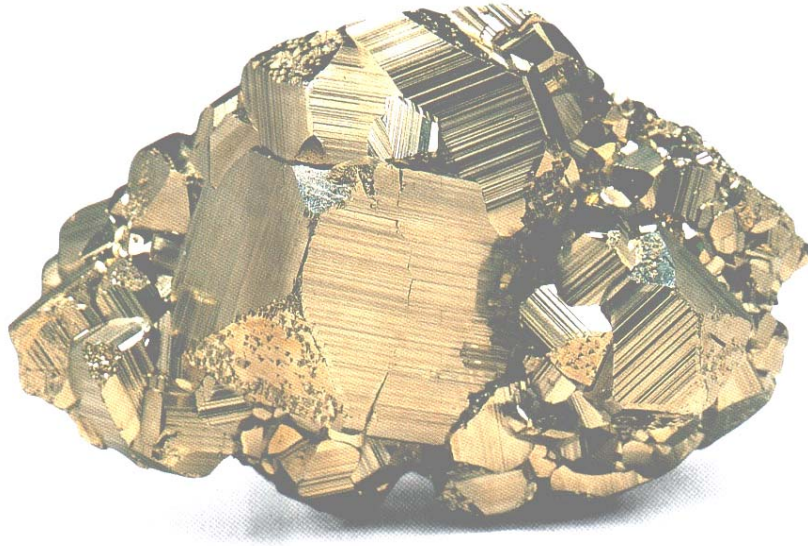
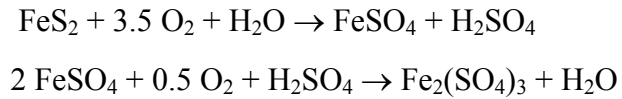


Figura 1.3.—Pirita FeS_2 .

El ion férrico es un oxidante fuerte capaz de disolver una amplia variedad de minerales sulfurados.

La lixiviación con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ recibe el nombre de lixiviación indirecta porque ya no necesita de oxígeno o de bacterias para la disolución o lixiviación de varios minerales sulfurados. Ejemplos:

Calcopirita (Figura 1.4)

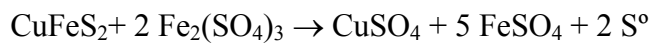




Figura 1.4.—Calcopirita con cuarzo, CuFeS_2 .

Calcocita (Figura 1.5)

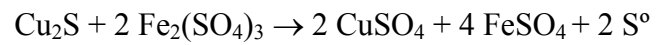


Figura 1.5.—Calcocita Cu_2S .

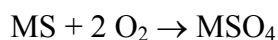
El mecanismo de lixiviación indirecta depende de la regeneración biológica del sulfato férrico. El azufre elemental generado puede ser convertido en ácido sulfúrico (H_2SO_4) por *Acidibacillus ferrooxidans* según:



El ácido sulfúrico, así generado, mantiene el pH del sistema a niveles favorables para el desarrollo de la bacteria.

I.2.1.2—Lixiviación Directa

Las bacterias ferrooxidantes también pueden lixiviar sulfuros metálicos directamente sin la participación del sulfato férrico producido biológicamente. El proceso se describe en la siguiente reacción:



Donde M representa un metal bivalente.

Pirita



Calcopirita



Como el hierro siempre está presente en ambientes de lixiviación natural, es posible que tanto la lixiviación indirecta como la directa ocurran de manera simultánea.

Sin embargo, esta bacteria también puede tener un efecto negativo, “es considerada como el mayor contribuyente en la producción de aguas ácidas que drenan de depósitos de

metales sulfurados”⁵, gracias a la capacidad de oxidar minerales de pirita, generan soluciones ácidas de sulfato férrico, con las cuales se verifica la posterior lixiviación de metales tóxicos provenientes de desechos y desmontes de procesos mineros. A esto lo podemos llamar la “enfermedad bacteriana” de las minas y de los relaves abandonados.



Figura 1.6.—Roca extraída de las galerías de una mina atacada con drenaje ácido proveniente de los niveles superiores.

La “enfermedad” se inicia cuando se encuentran los tres principales agentes causantes: el aire, el agua y las bacterias ferroxidantes. En esta condición las bacterias atacan a la pirita contenida en un relave o en desechos de la minería y la oxidan, generando ácido sulfúrico y sulfato ferroso. “El ion ferroso puede ser oxidado por las bacterias, para producir el ion férrico. Este último ion posee capacidades oxidantes muy fuertes, por lo que colabora con la acción de la bacteria, disolviendo diferentes metales propios del mineral, colas, jales, etc. La turbidez se genera al precipitar los hidróxidos férricos”⁶. La acción concertada del aire, agua y bacteria no se detiene espontáneamente, más bien se favorece a sí misma, debido a generación de las condiciones propicias para la proliferación bacteriana,

⁵ Biotecnología en la disolución y recuperación de metales, realizado por el biólogo José J. Guerrero Rojas esojgue@hotmail.com / esojgue@yahoo.com Presentado en el Primer Congreso Peruano de Biotecnología y Bioingeniería, Trujillo, Perú, Noviembre 1998. También publicado en <http://www.mobot.org/jwccross/phytoremediation/Biotecnologia.htm> consultable en Monografias.com. página disponible 2004

especialmente la acidez, por ende los minerales sufren un ataque químico continuo (Figura 1.6).

I.3.—IMPORTANCIA ECOLÓGICA DEL DRENAJE ÁCIDO

Una mina generadora de ácido tiene el potencial para causar un impacto devastador a largo plazo en los ríos, arroyos y vida acuática, volviéndose en efecto, una "máquina de contaminación perpetua"⁷.



Figura 1.7.—Desperdicios de mina expuestos a la intemperie, Reino Unido.

En la mina abandonada del Monte Washington en la Isla de Vancouver, Canadá, las excavaciones al aire libre de mineral bruto de pirita conteniendo sulfato, yacen expuestas a la intemperie junto con 130 mil toneladas de desperdicio, tal y como ocurre en muchas partes del orbe (Figura 1.7).

⁶ COTORAS, Davor, La enfermedad de los relaves, Sección Biohídrica. Induambiente páginas 20—27, número 4 de 1996. Consultable en Internet.

El sulfuro y el sulfato presente en el mineral en bruto reaccionan continuamente con ayuda de las bacterias, agua y aire para formar ácido sulfúrico, agente principal en la lixiviación de los metales pesados, especialmente del cobre. Este cobre tóxico lixiviado pasa a Pyrrhotite Creek, luego a Muerx Creek, y de ahí al agua del río Tsolum.

"*El cobre es el enemigo temido del salmón joven (salmonids)*", dijo el padre Brandt, director de la Sociedad Steelhead⁸ y activista local aficionado a la pesca. Mata al salmón joven y deteriora al salmón adulto ahuyentándolo del río al pantano, interrumpiendo el ciclo reproductivo de la especie. En los Estados Unidos, el drenaje ácido y otros tóxicos de las minas abandonadas han contaminado 180 mil acres de reservas y lagos y 120 millas de arroyos y ríos.

Sanear estas aguas contaminadas costaría a los habitantes de E.E.U.U. el equivalente de 352,000,000,000.00 pesos mexicanos y 792,000,000,000.00 pesos mexicanos, al tipo de cambio del 27 de noviembre de 2006.

En Canadá existen aproximadamente 351 millones de toneladas de rocas de desperdicio, 510 millones de toneladas de jales de sulfato, y más de 55 millones de toneladas de otros desechos mineros que pueden causar drenaje ácido.

Sólo en el caso de la mina de Sullivan en la Columbia Británica, la tierra afectada por la mina es de un tamaño de 1003 hectáreas. Su peor problema es el drenaje ácido de la mina y la contaminación con metales pesados provenientes de:

- 1) Los desechos de roca.
- 2) Los tanques de escoria.
- 3) La mina propia.

Hasta fines de los años 1970, los desechos de la mina y de la planta de fertilizantes fueron vaciados directamente a las aguas de la superficie, teniendo un efecto tóxico sobre

⁷ REECE, Beverly, Contaminación perpetua, Clementine (invierno 1995) Washington, DC, Estado Unidos.

los peces, insectos y otros organismos acuáticos. Las medidas de disminución implementadas entre 1968 y 1976 y la instalación de una planta de tratamiento de aguas drenadas en 1979 resultaron en un mejoramiento importante en la calidad del agua y una recuperación de los peces en el río Saint Mary. “Sin embargo, los niveles de zinc, plomo, arsénico, cadmio y cobre; están por encima de los criterios provinciales en Quebrada Mark, la cual cruza por la ciudad de Kimberley”⁹. A pesar de que la compañía operadora COMINCO planea invertir hasta el equivalente de 582,000,000.00 de pesos mexicanos, se confiesa que el problema del drenaje ácido no se podrá extirpar.

Desdichadamente, en los mapas de la provincia de la Columbia Británica, los sitios de contaminación por drenaje ácido de mina en Canadá son identificados por ser sobresalientes. La mina del Monte Washington es sólo una de las 25 minas que se encuentran tanto en operación, como cerradas o abandonadas, generadoras de ácido en la Columbia Británica, mientras que por lo menos otros 17 sitios han sido identificados como fuentes potenciales de ácido.

Para 1994, el reporte del estado del medio ambiente de la Columbia Británica señaló la existencia aproximada de 240 millones de toneladas de desecho de roca generadora de ácido y 72 millones de toneladas de jales generadores de ácido en la provincia. “Cada año, la generación de metales ácidos y pesados, y los desechos de roca de la minería en la provincia, aumentan en 25 millones de toneladas”¹⁰.

Sustentados en el historial del drenaje ácido de la minería, los ambientalistas temen que las nuevas propuestas de desarrollos mineros puedan tener un impacto potencial negativo aun más notable en el agua y la pesca de la Columbia Británica:

—“Tulsequah Chief”, Mina de cobre en el río Taku de la empresa Redfern Resources.

⁸ Steelhead es el nombre de una especie de pez, la trucha cabeza de acero.

⁹ La mina Sullivan, Colombia Británica, página de Internet. Sitio mantenido por Environmental Mining Council of British Columbia #201--607 Yates St. Victoria, BC, Canada V8W 2A7.

¹⁰ Reporte del estado del medio ambiente en la Columbia Británica, 1993, Gobierno de la Columbia Británica, Victoria, Canadá, 1994, p. 25.

—Proyecto de mina de oro "Prosperity/Fish Lake" de la empresa Taseko en el área Chilcotin.

—Mina de cobre y oro "Huckleberry" en Princeton.

—Mina de cobre y oro "Kemess South", de la empresa Royal Oak, cerca del río Finlay en Mackenzie.

—Mina de cobre "Red Chris" de American Bullion al sur del río Spatsizi.

—Propuesta de tajo abierto de la mina "Telkwa" de Manalta Coal Ltd. cerca de los ríos Telkwa y Bulkle.

—Mina "Bronson Slope" de International Skyline en la parte baja del río Iskut.

Sin contar los anteriores proyectos. La cantidad de ácidos y metales pesados generados en jales y roca de desperdicio de la minería en la provincia, aumenta en 25 toneladas por año.

En Bolivia las aguas del Río La Ribera, Molino y Tarapaya se utilizan para irrigar los cultivos, ahí se han reportado altos valores de mortandad de sementeras o milpas. Esto se atribuye a la alta concentración de cobre y zinc (fitotóxicos) así como cadmio y manganeso, provenientes de los drenajes ácidos de las minas.

El suelo muestra un acelerado proceso de erosión, el monto de nutrientes ha disminuido así como la productividad, lo que se observa en la dificultad de la planta para germinar, crecer y florecer.

La irrigación de cultivos con agua contaminada de los ríos afecta la fertilidad de los suelos y reduce sus rendimientos. En 8 de las 37 comunidades del área rural de la cuenca

del río Pilcomayo¹¹, se utilizan dos a tres veces más semillas para obtener el nivel de germinación requerido, en comparación con la situación normal. Los daños causados por los efectos combinados de los contaminantes contenidos en el agua son:

- ♠ Germinación dificultada.
- ♠ Coloración amarillenta y reducción de tamaño de los botones después de la germinación.
- ♠ Hojas y troncos arrugados.
- ♠ Inmadurez de las raíces de las plantas jóvenes.

En definitiva, disminución de la producción.

Además, con agua de colas, los sólidos de las mismas se depositan en las tierras, destruyendo la raíz y secando plantas maduras.

También se ha observado un proceso de desaparición de vegetación y fauna acuática nativas en los cauces del río.

El consumo de agua contaminada del Río Pilcomayo, Región Minera de Potosí, Bolivia; por el ganado ovino y caprino afecta a la salud de los animales. Los efectos en el ganado son:

- Deformaciones de las piernas de los animales recién nacidos.
- Diarrea.
- Enfermedades de la piel.

Se estima que los productores podrían tener el doble del ganado ovino y caprino si las aguas del Pilcomayo no estuviesen contaminadas. Esto correspondería a un aumento de la producción en 19,800,000.00 pesos mexicanos.

¹¹ Al respecto se puede consultar HINOJOZA DAZA, J. y ROSALES RAMÍREZ, S. (1995): Análisis del Impacto Socioeconómico de la Contaminación del Río de la Ribera—Pilcomayo, MEDMIN, Potosí, Bolivia.

“El análisis de carne de pescado del Río Pilcomayo en Villamontes (Tarija) indicaron altos niveles de contaminación con plomo”¹². Suponiendo que estos pescados son incomedibles y que por esto no tienen ninguna utilidad, se puede estimar las pérdidas económicas causadas por la contaminación, en las 37 comunidades rurales de Potosí a Puente Méndez se cifran en 2,200,000.00 pesos mexicanos (Sólo en 1993).

Pese a no contar con datos sobre el número de enfermos en Latinoamérica relacionados con drenajes ácidos, los efectos en salud no pueden ser pasados por alto. Especialmente los niños son afectados por irritaciones de piel y sangrados al exponerse al agua. Casos de enfermedades estomacales y diarrea también han sido reportados en cuencas mineras. Estos últimos están más relacionados con aguas de la contaminación minera, cuyos efectos no han sido medidos aún en términos de casos reportados y analizados por contaminación de metales pesados.

Además la materia prima y los productos de la minería se almacenan muchas veces al aire libre alrededor de las plantas. El viento levanta y reparte las partículas finas de estos materiales y causa diferentes enfermedades en los humanos, especialmente asma¹³.

Agencias gubernamentales bolivianas admiten que esta contaminación se traduce en un alto impacto social. La dificultad o imposibilidad de realizar las actividades productivas tradicionales causan pobreza. Esta pobreza lleva a muchas personas a abandonar sus tierras y emigrar hacia los departamentos de Santa Cruz y Cochabamba, especialmente en invierno, cuando la escasez de agua limpia para el riego es aguda. La migración y la pobreza debilitan las estructuras de las organizaciones sociales tradicionales¹⁴.

Por ello urge implementar proyectos de combate a las descargas ácidas en los cuerpos de la agua dulce, lo cual no será gratuito.

¹² PEÑALOZA, op cit. pág. 17.

¹³ LA RAZON, diario boliviano, edición del domingo 17 de septiembre de 2000, Inti Raymi: el oro y la plata se explota a cielo abierto, La Paz, Septiembre 2000.

¹⁴ HINOJOZA DAZA, J. y ROSALES RAMÍREZ, S., Análisis del Impacto Socioeconómico de la Contaminación del Río de la Ribera—Pilcomayo”. MEDMIN, Potosí, Bolivia, 1995.

I.4.—¿ LOS GASTOS SE ACABAN AL DESECHAR RESIDUOS?

Limpiar las minas generadoras de ácido existentes en Canadá costaría entre 19,400,000,000.00 y 48,500,000,000.00 de pesos mexicanos al tipo de cambio de noviembre 27 de 2006.

No sólo el tratamiento para el drenaje ácido y su recolección resultan gravosos al ambiente, también implican un gran gasto a la industria. De acuerdo con la Consultoría de Recursos T.D. Pearse, el costo del saneamiento del lugar puede ser de 4,500,000.00 pesos mexicanos por hectárea.

Por su parte el Consejo de Minas de E.E.U.U. calculó que la industria norteamericana gasta más de 11,000,000.00 de pesos mexicanos diariamente para el tratamiento del agua ácida proveniente de la minería¹⁵.



Figura 1.8.—Instalación minera en Almadrenejos, España

¹⁵ Consulte KLEINMAN, Robert, Drenaje ácido de la minería, Consejo de Minas de E.E.U.U. para la Investigación de Métodos de Control de Carbón y Minas Metálicas, julio de 1989.

En el Departamento de Puno, cuenca minera peruana del lago Titicaca, “un estimado de 2001 de los relaves, desmontes, mineral marginal y escorias con posibilidades de contaminar asciende a 206,832,000 toneladas métricas, implicando un costo aproximado para su remediación de 159,610,000.00 pesos mexicanos”¹⁶. En la figura 1.9 tenemos un mapa de la región afectada.

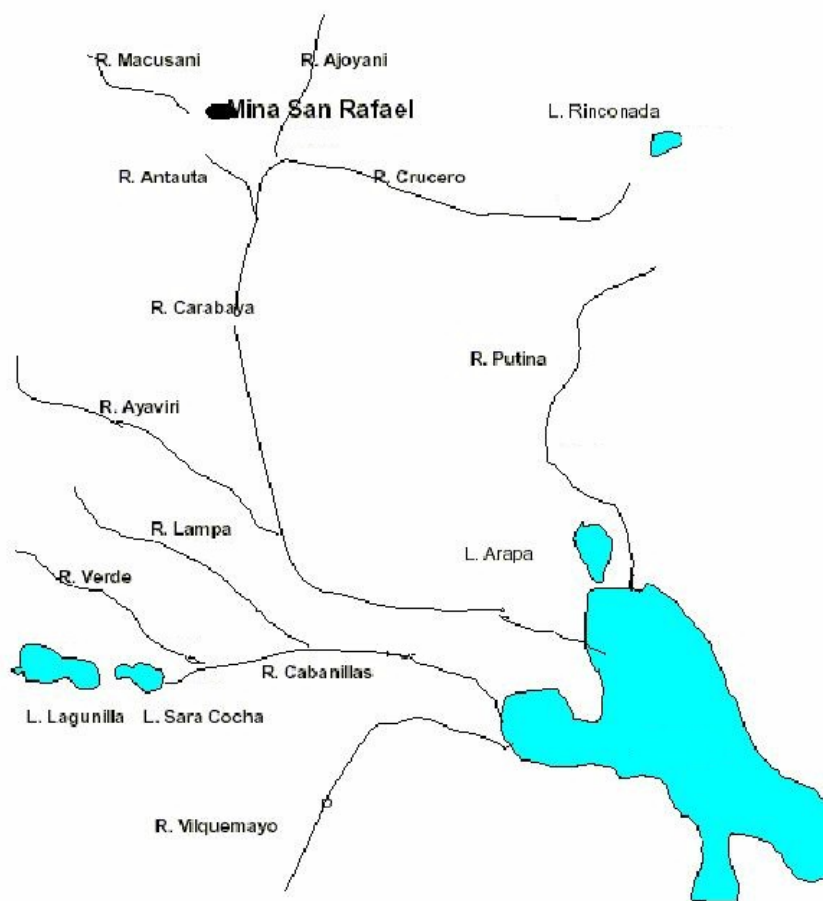


Figura 1.9.—Departamento de Puno, Perú, zona afectada por una mina contaminante.

¹⁶ Inventario de minas inactivas de Departamento de Puno, Ministerio de Energía y Minas de Perú y Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica, Proyecto eliminación de pasivos ambientales, Junio—2001, pág. 4.

“Una vez que comienza el drenaje ácido de mina, puede efectivamente contaminar todo un sistema de agua para las generaciones venideras, convirtiéndolo en un basurero biológico y en una carga económica enorme”¹⁷.

Cuando la industria minera argumenta que los nuevos desarrollos mineros son "esenciales" para mantener nuestro estilo de vida, ésta alude al hecho de que podemos y debemos satisfacer nuestras necesidades materiales a través de mejoras en el reciclado de productos metálicos existentes. Sin embargo, cuando hablamos de piedras y metales preciosos, tales como el oro y los diamantes, su uso final impone respuestas más amplias acerca de la justificación del costo ambiental. Un 83% de las 3,200 toneladas de oro refinado al rededor del mundo en 1996 fue destinado a la joyería.



Figura 1.10.—Oro nativo.

Aunque el drenaje ácido de mina no es la única amenaza para las corrientes de agua de la minería, si constituye la mayor de todas.

No sólo el vertido de aguas ácidas en lagunas y ríos causan impactos en el sistema hídrico superficial. El deterioro de las aguas subterráneas es causado principalmente por la

¹⁷ El legado del drenaje ácido en la minería, página de la Internet consultada en marzo de 2003, auspiciada por Netfirms Web Hostings. www.sospatagonia.netfirms.com/informes/legados.html

infiltración de aguas contaminadas desde la superficie, provenientes de la actividad metalúrgica y de áreas de beneficio, además del vertido de hidrocarburos y de aguas descargadas sin tratamiento, en el esquema de la figura 1.11 se muestran las principales zonas de afectación.

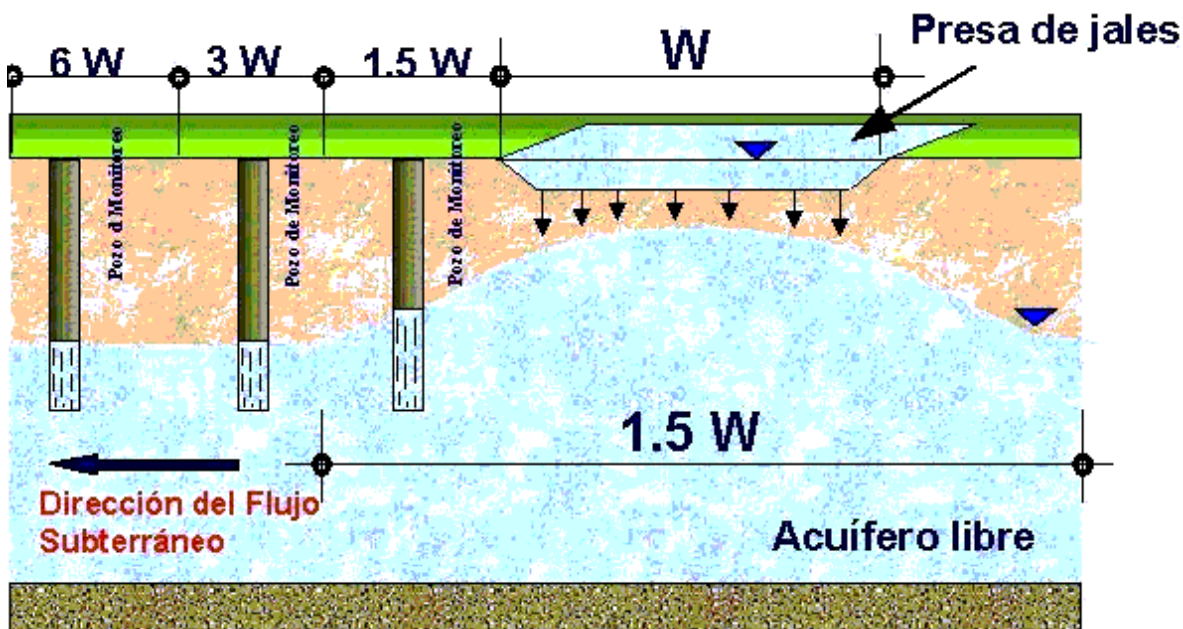


Figura 1.11.—Las tres primeras zonas de máxima afectación.

El drenaje de socavones en yacimientos minerales con abundantes sulfuros y rocas de naturaleza ácida, puede causar la generación de aguas ácidas con abundante contenido de sulfatos y óxidos, que al ocasionar la disminución del pH de los cuerpos receptores de agua, fomentan la desaparición de la fauna y flora local.

La infiltración de aguas superficiales procedentes de relaveras, escombreras piritosas, pilas de lixiviación, áreas de beneficio y desechos humanos, pueden causar serios daños en la calidad del agua subterránea regional.

I.5.—ACCIDENTES CON LOS JALES

No se ha olvidado que *errare humanum est*, por ende, sus obras tienen la posibilidad de traducirse eventualmente en desastres.

La minería tiene una historia llena de fallas y éxitos con la aplicación de tecnologías nuevas. El caso de los procesos de molienda, el molino es una de las tecnologías más exitosas. En lo que se refiere a los relaves es una secuela más complicada, incluye las fallas de diques mayores que todavía ocurren con una frecuencia de una cada pocos años. “En los términos de contención de desechos en general, nuestra industria es responsable por la causa de muerte de personas, lo cual sucede cada 5 años con un promedio de 100 personas fallecidas en cada caso. Una búsqueda reciente en la red internacional de cómputo del tema "la falla de desechos de minería, reportó 147,000 casos”¹⁸.



Figura 1.12.—Jalera o presa de jales.

¹⁸ SMITH, Mark E., autor y editor, Problemas potenciales en lixiviación en botaderos, 2003, Lima, Perú, pág. 2. El autor es gerente general de Vector Perú S.A.C.

La historia de la minería demuestra que ha provocado gran cantidad de daños ambientales en todo el mundo: Torreón, República Mexicana 1991; Summitville, Colorado, E.E.U.U. 1993; Harmony Mine, South África 1994; Manila, Filipinas 1995; Omai, Guayana 1995; Homestake Mine South Dakota, E.E.U.U. 1996; Gold Quarry Mine Nevada Territory of Western Shoshone, E.E.U.U. 1997; Kumtor, Kirgistan 1998; Baia Mare, Rumania 2000; Pasta de Conchos, región carbonífera de Palau Coahuila, México 2006; Ucrania, 2006; etc. Consulte tabla I—2.

Tabla I.2 Muertes directas vinculadas a algunos accidentes de jaleras

Evento	Vidas Perdidas
1962. El Cobre, Chile. Falla de relaves.	250
1967. Aberfan, País de Gales. Falla del botadero de carbón.	144
1970. Mina Mufulira, Zambia. Falla de relaves en las instalaciones subterráneas.	89
1972. Middle Fork Buffalo Creek, E.E.U.U. Falla de dos botaderos de carbón.	125
1974. Mina Bafokeng, Sudáfrica. Falla de relaves.	9
1991, Torreón, República Mexicana. Dispersión de jales ricos en plomo.	75 (Y 2,500 intoxicados)
1994. Merriespruit, Mina Harmony, Sudáfrica. Falla de relaves.	17

FUENTE.—ABC Radio, Programa los Soles de México.

Pero quizá el accidente reciente más escandaloso en América Latina, aunque sin pérdidas humanas, vinculado a fallos en las presas de jales ocurrió en Brasil. El malestar de los amigos de los bosques tropicales no sólo se debía al daño sufrido en una reserva ecológica, sino también a la forma legaloide manejada en todo el asunto.

El año 2003 comenzó con la tonelada de cobre a \$ 19.8 x 10³. A principios de 2004, el precio subió a aproximadamente a 39,600.00 pesos mexicanos; el doble del valor de 12

meses antes. El déficit en el abastecimiento de ese metal llegó a más de 500,000 toneladas. El escenario, completamente diferente al predominante en los últimos años, no podía ser mejor para el inicio de las operaciones en la mayor mina de cobre que jamás haya existido en Brasil. Inclusive antes de ser inaugurada oficialmente a fines de septiembre de 2004 con la presencia del presidente Lula, la mina de Sossego, en Canaã dos Carajás, en el Estado de Pará, ya estaba vendiendo producto.

La Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), dueña del yacimiento (uno de los cinco que posee en la Serra dos Carajás), realizó, al comienzo de septiembre de 2004, el primer embarque de concentrado de cobre por el puerto de Itaquí, en el Estado de Maranhão. Se embarcaron 16,500 toneladas de concentrado para la empresa alemana Norddeutsche. De esta forma, sin dejar de ser importador, Brasil se volvió exportador de cobre. Dentro de tres años, con la activación de los demás proyectos en Carajás, Brasil se encontrará entre los principales productores y exportadores mundiales.

La hazaña realizada por la CVRD, de producir y comercializar cobre inclusive antes de la inauguración, quedó empañada por otro hecho: La empresa cometió el primer delito ambiental en el área. Agentes del IBAMA (Instituto Brasileño de Medio Ambiente y Recursos Naturales Renovables) constataron el día 26 de mayo de 2004, el lanzamiento de gran cantidad de desechos producidos durante la concentración del mineral, en el área de la Floresta Nacional de Carajás.

Los residuos, sin ningún tratamiento previo para reducir su composición agresiva, contaminaron el suelo, también carente de algún tipo de impermeabilización.

Una vez caracterizada la agresión ecológica, la empresa fue multada por dos millones de reales (7,700,000.00 pesos mexicanos), sanción agravada por el hecho de que la CVRD no ha cumplido con las condiciones impuestas por el IBAMA al concederle autorización para deforestar el área utilizada por la minería.

La empresa admitió haber subestimado el volumen de desechos resultantes del procesamiento del mineral, causando el desbordamiento de la jalera. Pero alegó que el área de bosque contaminado estaba incluido en la zona a deforestar en el año 2002, autorizada por el IBAMA, la cual no se llegó a talar completamente, y dejada para 2004 porque la primera autorización ya había vencido.

Este sofisma no reduce el grado de afectación; se causó impacto por un error de previsión del área de deforestación efectivamente necesaria para las actividades del proyecto; la CVRD asimismo provocó contaminación mucho mayor por escurrimientos durante las lluvias cuando se equivocó en la previsión del volumen de desechos. Aún más, no cumplió los compromisos establecidos en la primera autorización de deforestación. Debe requerirse una segunda autorización, ya en otra coyuntura.

Este doble error, con efectos negativos y patentes, revela un margen preocupante de imprecisión y falta de pericia en la operación de la empresa, tal vez provocada por la prisa para aprovechar las excelentes condiciones del mercado, abreviando el retorno de la inversión hecha en Sossego, de 4,653,000,000.00 pesos mexicanos.

No se ha aclarado fehacientemente si el accidente fue una fatalidad o un imprevisto, muy probablemente la CVRD decidió asumir el riesgo en función de sus compromisos comerciales, los cuales compensan varias veces la multa, que además puede ser transformada mediante un documento de ajuste de comportamiento, en convenio para la inversión del dinero en obras y servicios de interés del IBAMA o de la acción del gobierno en el sector. Además de la sanción a la empresa, el IBAMA tiene menester de hacer una rigurosa reconstrucción del episodio para impedir su repetición. La inacción, la connivencia o un examen limitado puede ser interpretado como complicidad con la actividad minera más agresiva implantada hasta este momento en la Amazonia, que es el beneficio del cobre, tan o más perjudicial que la minería del oro.

Esa gravedad no se expresó en la "Nota aclaratoria" divulgada por la CVRD cuatro días después del anuncio de la multa. Escondiendo más, revelando menos, la nota se

limitaba a decir que los desechos habían alcanzado un área forestal, "formando parte del área útil de la represa" y "por lo tanto, no existió ningún daño ambiental en esa región". Lo cual contradice a la realidad. Además la compañía estaba realizando el nuevo relevamiento topográfico que servirá de base para la renovación del permiso de deforestación.

La evaluación del daño ambiental es el paso siguiente al hecho ya caracterizado: el delito ambiental. Puede ser que las inspecciones terminen llegando a la misma conclusión falsamente legal de la CVRD.

El área contaminada por los desechos habrá de ser deforestada porque la minería precisa de la misma. Pero hasta ese momento, el dato incuestionable es la empresa calculando mal el volumen de desechos y depositándolos en un lugar legalmente impropio para ese fin (Figura 1.13).



Figura 1.13.—Ambición por el metal. Destrucción en Sudamérica.

“Tal vez en el futuro también se llegue a otra constatación: El Bosque Nacional de Carajás fue alterado con los escurrimientos del incidente. El bosque fue creado como un cinturón de protección de emergencia (y de oportunidad) contra los invasores de Carajás,

que deforestaron casi todas las áreas del entorno de la provincia minera, la mayor del planeta”¹⁹.

Ahora el bosque nacional, como unidad de conservación, ¿estará siempre amenazado por la minería de cobre, por una inadecuación originaria? Es la pregunta que cabe responder. Preferentemente, en forma urgente.

El accidente minero ocurrido en 1998 en Aznalcóllar (Sevilla) es otro ejemplo representativo de los problemas acarreados por estos vertidos. “Los residuos reunían tanto lodos con las fracciones no aprovechables dentro del proceso de obtención de pirita, ricos en metales pesados, sulfuros y arsénico, como aguas ácidas procedentes del lavado del mineral”²⁰. La rotura de la balsa de almacenamiento de estos residuos ocasionó el vertido de un volumen aproximado de 2,000 m³ y 4,106 m³ de lodos y aguas ácidas, respectivamente, a los cauces de los ríos Agrio y Guadiamar, afectando a una franja de unos 62 km de longitud y 500 m de anchura media, desde el punto del accidente hasta Entremuros, en el límite con el Parque Nacional de Doña Ana, sobre una superficie de 4634 hectáreas. Afortunadamente el vertido tuvo lugar a finales de abril de 1998, después de la época de lluvias, y se pudo llevar a cabo una apresurada operación de limpieza del cauce y su llanura de inundación antes de que se produjeran las primeras precipitaciones otoñales. Desgraciadamente el esfuerzo no rindió todos los frutos deseados, los puntos con mayores fracciones de arena mantuvieron un valor de pH ácido, permitiendo la estabilidad de formas solubles de los compuestos metálicos, redundando en elevadas concentraciones de metales pesados, sobre todo zinc y manganeso. Las cantidades transportadas de estos elementos son significativas por la alta permeabilidad de estos suelos. Por todo ello, las zonas de la cuenca con predominancia de texturas gruesas pueden constituir sumideros de metales hacia el acuífero subyacente, potenciados en aquellos periodos húmedos prolongados.

¹⁹ PINTO, Lúcio Flávio, Brasil: La hazaña y la falla del cobre de Carajá, Boletín 86, septiembre de 2004, World Rainforest Movement, Montevideo, República Oriental del Uruguay.

²⁰ DOMÍNGUEZ GARCÍA—BAQUERO E., Lixiviación de metales pesados desde puntos con contaminación residual en la cuenca del Guadiamar, Temas de investigación en zona no saturada, Editores J.J. López y M. Quemada, Córdoba, España, 2001, pág. 1.

“La toxicidad de estos metales se debe a que naturalmente no pueden metabolizarse, persisten en el organismo y ejercen sus efectos tóxicos combinándose con uno o más grupos reactivos esenciales para las funciones fisiológicas normales”²¹. En el caso del cordón Esquel, España; existe un porcentaje importante de arsénico que liberará en la escombrera 18 kg diarios de este metal, cuyos efectos crónicos incluyen desde vitiligo o prurito generalizado, hasta encefalopatías o daños en la médula ósea. Por otra parte el plomo, parcialmente soluble, provoca importantes perjuicios en la salud (saturismo), particularmente en los niños, en quienes puede producir daños permanentes en el cerebro.



Figura 1.14.—En el 2002 la cortina de esta presa de jales falló contaminando los suburbios de Guanajuato.

Un accidente más reciente inadvertido por los medios de comunicación ocurrió en Guanajuato, Guanajuato; cuando una cortina de una presa de jales se fracturó en el 2002 dejando caer importantes cantidades de desechos altamente tóxicos al arroyo “Los Mexicanos”, figuras 1.14 y 1.15, contaminando una importante área de los suburbios, según estudios de la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato.

²¹ Lixiviación de Oro: Aspectos químico—ambientales relevantes. Página de Internet consultada en marzo de 2003, patrocinada por Netfirms Web Hosting. www.sospatagonia.netfirms.com/INFORMES/lixia.html

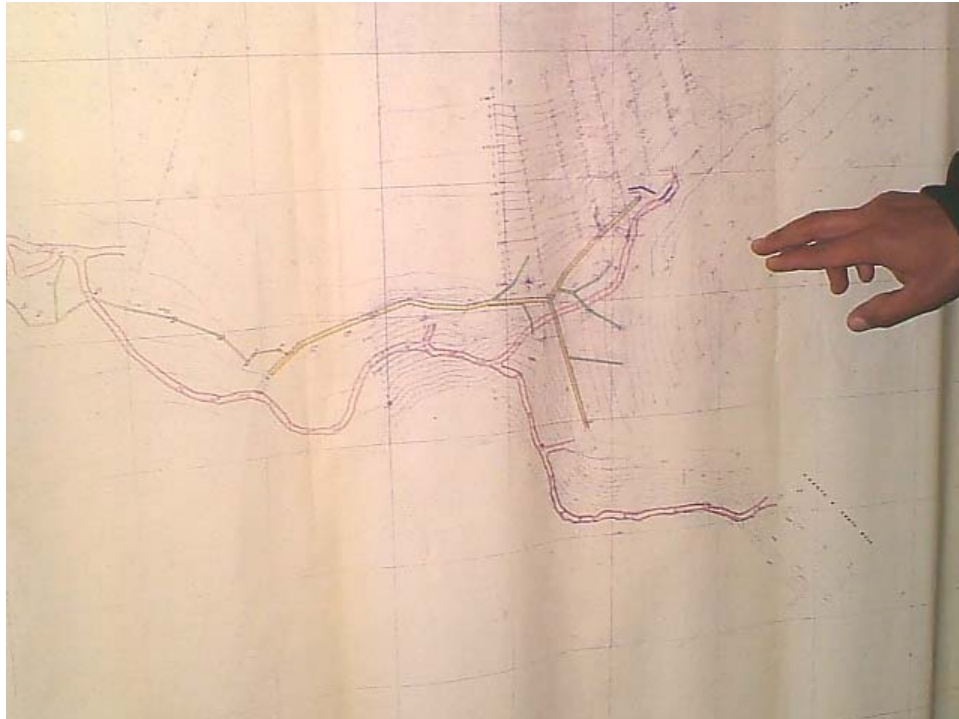


Figura 1.15.—Los dedos señalan la zona donde se fracturó una presa de jales contaminando el arroyo “Los Mexicanos” en Guanajuato, Guanajuato.

No se trata de una excepción a la regla, en la República Mexicana han ocurrido numerosos accidentes grandes y pequeños sin que se les otorgue debido seguimiento. Así, en 1991 uno de los más importantes ocurrió en Torreón cuando el manejo inadecuado de jales ricos en plomo contaminó tierras, aguas y aire respirable de la Región Lagunera, matando a 75 personas y dejando gravemente intoxicadas a otras 2500, figura 1.16. Los accidentes “pequeños” han dejado no menos de “100 muertos anuales, además niños con anencefalía, descerebrados, en cientos de casos en todo el país. Ninguna mina trabaja dentro de la norma ambiental.”²²

²² Monitor de Radio Red—Emisión Nocturna, 18:00 a 21:00 del día 27 de febrero de 2006.



Figura 1.16.—Instalación minera en Torreón, en 1991 jales ricos en plomo contaminaron a la Región Lagunera, matando a 75 personas e intoxicando a 2500.

Siguiendo la opinión del investigador alemán Dröschner, “ésto no es lo decisivo. El simple hecho de que nosotros, los seres humanos, juguemos a ser cuerno de la abundancia o mensajeros del Apocalipsis sin saber realmente lo que estamos haciendo, él que nos arroguemos poderes casi divinos sin poseer la sabiduría de Dios, el que un día podamos llegar a autodestruirnos sin darnos cuenta de ello... ¡es algo que me llena de intranquilidad!”²³.

Resulta evidente que todo trabajo destinado al estudio de los mecanismos de generación de drenajes ácidos y su caracterización es importante.

²³ DRÖSCHNER, Vitus B., Sobrevivir, Editorial Planeta, Barcelona, España. 2ª Edición, septiembre de 1980, pág. 121, 296 p.p.

DESARROLLO EXPERIMENTAL



CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

ÍNDICE DEL CAPÍTULO

- II.1—PRINCIPIOS DE LAS PRUEBAS DE POTENCIAL DE ACIDEZ.
- II.2—MUESTREO, PRESERVACIÓN Y MANEJO DE MUESTRAS.
- II.3—PRUEBAS ESTÁTICAS DE ENVIRONMENT AGENCY PROTECTION.
 - II.3.1—Ensayo de Contabilidad de ácido—Base (ABA).
 - II.3.2—Contabilidad modificada ácido—base.
 - II.3.3—Prueba de la producción neta de ácido.
- II.4— STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER.
- II.5—MÉTODO DE TESSIER, CAMPBELL Y BISSON.
- II.6— DETERMINACIÓN DE OTROS CATIONES
- II.7—OTROS TIPOS DE PRUEBAS: LAS CINÉTICAS
- II.8— BASES RECTORAS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1—PRINCIPIOS DE LAS PRUEBAS DE POTENCIAL DE ACIDEZ

El principio para determinar el potencial generador de drenajes ácidos de mina es la cuantificación de sulfuros de origen mineral, la bibliografía señala a la formación de sulfatos como parte del problema, por ende en el presente trabajo, también se determinarán las cantidades disponibles de los mismos.

En los minerales no sólo se cuenta con especies sulfuradas, sino también con bases, especialmente la presencia de carbonatos podrá inhibir la generación de ácidos, neutralizándolos. Ferguson y Erickson en 1989 indicaron cuatro consideraciones al respecto para un estudio en extenso:

(i) Comparación con otras minas en funcionamiento o paralizadas, existentes en la región o con las mismas condiciones geológicas.

(ii) Modelos paleoambientales y geológicos para identificar los minerales presentes y sus posibles reacciones; piritas formadas en ambientes marinos o salobres parecen tener una mayor tendencia a generar drenaje ácido que las piritas formadas en ambientes de agua dulce.

(iii) Pruebas geoquímicas estáticas basadas en una muestra de roca, para determinar el potencial de generación de drenaje ácido a través de una comparación de cantidad de sulfuros potencialmente generadores de ácidos con la cantidad de carbonato neutralizante.

(iv) Pruebas cinéticas, que intentan modelar cuantitativamente los procesos de producción y consumo de ácido, actualmente esas pruebas tienen larga duración y alto costo, lo que ha limitado su empleo en comparación con las pruebas estáticas.

Para efectos del presente trabajo se limitará el contenido del mismo al desarrollo del tercer punto, es decir, pruebas geoquímicas en condiciones estáticas para determinar el potencial de contaminación ácida.

II.2—MUESTREO, PRESERVACIÓN Y MANEJO DE MUESTRAS

Para llevar a cabo las pruebas de los constituyentes volátiles y no volátiles de un residuo, deberán tomarse previamente las muestras del mismo, de acuerdo con los siguientes requisitos:

Se deben coleccionar un mínimo de dos muestras representativas del residuo a analizar; la primera muestra se emplea para las pruebas preliminares, la segunda se emplea para la extracción.

Las muestras y los extractos obtenidos deben ser preparados para el análisis tan pronto como sea posible.

Cuando el residuo va a ser evaluado para compuestos volátiles, se debe tener cuidado para minimizar las pérdidas de éstos. Las muestras deberán ser recolectadas y preservadas de modo que se prevenga la pérdida de compuestos volátiles (por ejemplo tomarse en frascos herméticamente cerrados y preservarse a 4°C).

Los extractos o porción de ellos para la determinación de metales, deben acidificarse con ácido nítrico a un pH menor de 2, si hay precipitación¹.

En el caso de muestras de agua, “el objetivo del muestreo es coleccionar una porción de material en un volumen para transporte y manipulación conveniente en el laboratorio”². Las

¹ Norma 1060 Collection and preservation of samples de la American Public Health Association. Consúltese a la misma para mayores detalles.

² STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 18ª Edición, 1992, Washington D.C., Estados Unidos, Norma 1060 Collection and Preservacion of Samples.

aguas de las jaleras requieren preservación, ésta debe ser mediante refrigeración a 4°C y por un período máximo de 14 días³.

En ningún caso se debe agregar sustancias para preservar la muestra antes de la extracción.

II.3—PRUEBAS ESTÁTICAS DE ENVIRONMENT AGENCY PROTECTION

Las pruebas estáticas de Environment Agency Protection de Estados Unidos tienen su equivalente en la Norma Oficial Mexicana NOM—141—SEMARNAT—2003, predicen la calidad del drenaje comparando el potencial máximo de la producción de ácido de la muestra (AP) con su potencial máximo de neutralización (NP). “El AP se determina multiplicando los porcentajes de sulfuro total en la muestra por un factor de conversión ($AP = 31.25 * \% S$). El NP es una medida del material del carbonato disponible para neutralizar el ácido”⁴. A pesar de que Lapakko en 1992 divulgó que un pH de 3.5 para punto final de titulación puede no ser ambientalmente aceptable, las normas consultadas sugieren alcanzar el pH de 4.5.

El potencial neto de la neutralización (NNP), o Cuenta ácido/base (ABA) se determina restando el AP del NP ($NNP = NP - AP$). Los resultados de las pruebas estáticas (AP, NP, y NNP) se expresan típicamente en unidades de masa (kilogramo, tonelada métrica, etc.) de carbonato de calcio, $CaCO_3$, por 1000 toneladas métricas de la roca, o en partes por millón.

Si la diferencia entre NP y el AP es negativa entonces el potencial para que los jales formen ácido existe. La predicción del potencial ácido cuando el NNP está entre -20 y 20 es la más difícil. Si el cociente del potencial de la neutralización de una muestra y del potencial de la producción de ácido es mayor de 3:1, la experiencia indica que hay un

³ Norma 1060 Collection and preservation of samples de la American Public Health Association, op. cit.

⁴ ACID MINE DRAINAGE PREDICTION—TECHNICAL DOCUMENT, U.S. Environmental Protection Agency, EPA 530—R—94—036, NTIS PB 49—201829, 1994, Washington D.C., Estados Unidos, p. 13.

riesgo bajo para que el drenaje ácido se forme. El intervalo de los cocientes entre 3:1 y 1:1, se denomina zona de incertidumbre, demandando esta situación una prueba cinética adicional. Las muestras con un cociente de 1:1 o menos son más probables de generar ácido.

Los residuos insolubles de los ensayos no son tomados en consideración en el presente trabajo.

II.3.1—Ensayo de Contabilidad de Ácido—Base (ABA)

La contabilidad ácido—base, en forma de prueba estática, fue desarrollada en 1974 para evaluar los residuos de las minas de carbón y fue modificada por Sobek en 1978. El potencial de producción de ácido (APP) se determina del contenido total del sulfuro como sigue:

$$\text{APP} = 31.25 * \% \text{ Sulfuro}$$

Las unidades para el APP son toneladas de acidez por tonelada de roca. El potencial de la neutralización (NP) se determina por adición de ácido clorhídrico a la muestra y se hierve hasta que la reacción se detiene “la solución resultante se titula a pH 7 con hidróxido de sodio para determinar por retroceso la cantidad de ácido consumida en la reacción entre HCl y la muestra”⁵.

El Potencial de Neutralización Neto (NNP) se determina restando el APP del NP. El valor para NNP puede ser positivo o negativo. Las pruebas conducidas por Ferguson (divulgado por Lapakko en 1993) indican que para valores de NNP menores a 20 Kg CaCO₃/tonelada la formación de ácido es probable. Los valores mayores a 20 probablemente no forman ácido. Para valores de NNP entre -20 y 20 es difícil determinar el potencial ácido.

⁵ ACID MINE DRAINAGE PREDICTION—TECHNICAL DOCUMENT, op. cit. p. 16

La prueba presupone que todo el azufre en la muestra es reactivo como sulfuro, por ende esta suposición no considera la presencia del yeso y de otros minerales del azufre.

Un defecto de la técnica, reconocido por la propia Environment Agency Protection de Estados Unidos, es sobrestimar al NP por las razones siguientes:

(1) El uso de ácido fuerte como el clorhídrico, sulfúrico, perclórico o incluso el fluorhídrico atacaría a minerales que en la naturaleza no reaccionarían.

(2) Hervir el ácido puede causar una sobrestimación de NP por fomentar la reacción de éste con carbonatos de hierro y de manganeso.

(3) El NP se puede subestimar por la contribución de los hidróxidos metálicos que se precipitan durante la titulación con el hidróxido de sodio.

II.3.2—Contabilidad modificada ácido—base (CM ABA).

El método de contabilidad modificada ácido—base es similar al anterior, tan sólo introduce ligeras modificaciones.

“La determinación de NP se basa en una digestión ácida más larga, de 24 horas a la temperatura ambiente. Emplea en la titulación por retroceso hidróxido de sodio para determinar el ácido consumido en la digestión, a pH 8.3 en vez de 7”⁶.

Este método modificado asume que el azufre presente como sulfato no produce ácido, y por lo tanto puede subestimar el APP disponible si la jarosita u otro de los minerales del sulfato está presente.

⁶ ACID MINE DRAINAGE PREDICTION—TECHNICAL DOCUMENT, op. cit. p. 16.

II.3.3—Prueba de la producción neta de ácido

“En ésta, se utiliza el peróxido de hidrógeno para acelerar la oxidación del sulfuro. Para la prueba, se tratan cinco gramos de material con 100 ml de peróxido de hidrógeno al 15% para oxidar los minerales del sulfuro metálico”⁷. La reacción genera ácido que alternadamente reacciona con los minerales de la solución en la muestra. El procedimiento se continúa por una hora después de que todas las muestras visibles de la reacción han terminado. Se determina el pH inicial de la solución y después se titula a pH 7. Esto da un valor para el ácido que neutraliza a la muestra.

Esta prueba difiere de las pruebas estáticas descritas arriba en que la reacción determina un solo valor, el NNP. Una limitación probable de la prueba fue observada: sí el resultado experimental reportado en campo es mayor que en laboratorio, el potencial de formación de ácido existe; en consecuencia existe la posibilidad de que un jal productor de ácido se puede clasificar incorrectamente como no generador de ácido⁸.

II.4— STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER

Independientemente de la Environment Agency Protection, Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, otros organismos de ese mismo país encabezados por la American Public Health Association, Asociación de la Salud Pública Americana, emitieron un conjunto de criterios bajo el título de Standard methods for the examination of water and wastewater, métodos normalizados para análisis de agua y drenajes. Sí bien los mismos no fueron diseñados para el estudio de los drenajes ácidos de minas, han visto intensa aplicación para la determinación de iones presentes en fase acuosa⁹.

Dentro de estos métodos (3030—C a 3030—K) la digestión ácida de las muestras, se basa en el ataque conjunto o indistinto de los ácidos clorhídrico, sulfúrico, perclórico,

⁷ ACID MINE DRAINAGE PREDICTION—TECHNICAL DOCUMENT, op. cit. p. 17 y 18.

⁸ Se trata de una observación de la norma Acid mine drainage prediction de la U.S. Environmental Protection Agency.

fluorhídrico y nítrico, variando concentración, volúmenes, tiempo de exposición y otras modalidades a los mismos.

Desde luego se hacen aplicables a las mismas las observaciones realizadas al ensayo de contabilidad de ácido—base (ABA), especialmente respecto al uso de ácidos fuertes.

II.5—MÉTODO DE TESSIER, CAMPBELL Y BISSON

A Tessier, P.G.C. Campbell y M. Bisson de la Universidad de Québec, Canadá, considerando todos los inconvenientes anteriores, desarrollaron un nuevo método de análisis de relaves. Vea el Apéndice I¹⁰.

En el presente trabajo se aplica el método de Tessier, Campbell y Bisson para atacar los jales obteniéndose diferentes licores, los cuales se analizaron para determinar el potencial de contaminación de las muestras elegidas. Actualmente, se acostumbra determinar este potencial en torno a las siglas AP, NP y NNP ya explicadas. Como Tessier y sus colaboradores no proporcionan información precisa para la cuantificación de bases, sulfuros, sulfatos y iones de hierro, los métodos utilizados para cuantificar a estas especies químicas se presentan en los apéndices II al VI.

Caso especial corresponde al apéndice III donde se presenta el método de Xochiquetzalli para cuantificación de sulfuros en medio acuosos, el cual se propone por las razones ahí expuestas.

⁹ Norma 1060 Collection and preservation of samples de la American Public Health Association, op. cit.

¹⁰ El método completo se puede consultar en *Sequential Extraction Procedure for de Speciation of Particulate Trace Metals*, Proceso de Extracción Secuencial para determinación de Trazas Metálicas, A Tessier, P.G.C. Campbell y M. Bisson de la Universidad de Québec, Canadá, publicado en *Analytical Chemistry*, Volumen 51, número 7, páginas 844 a 851, junio de 1979

II.6—DETERMINACIÓN DE OTROS CATIONES

Los vertidos procedentes de explotaciones mineras piríticas constituyen aportes elevados de diversos metales y contribuyen a la acidificación del medio por la naturaleza de los compuestos que contienen.

Tessier sugiere para determinaciones de Cu, Zn, Cd, Ni y Pb, la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica con flama de aire—acetileno, y diluciones de 20 a 50 veces para un análisis adecuado.

Para efectos de cuantificación de potencial ácido del drenaje de una mina no se requiere determinar la presencia de otros cationes.

II.7.—OTROS TIPOS DE PRUEBAS: LAS CINÉTICAS

Independientemente de lo anterior, “las pruebas cinéticas se distinguen de las pruebas estáticas en buscar la descripción de las reacciones naturales de la oxidación propias del campo”¹¹. La prueba requiere un volumen de muestra más grande y tiempo mucho más largo para la determinación, en comparación con las pruebas estáticas.

Estas pruebas proporcionan la información del índice de la producción de ácido a partir del azufre disponible en los minerales, así como una indicación de la calidad del agua en el drenaje.

De las diversas pruebas cinéticas usadas, no hay ninguna preferida. La elección de las pruebas cambia con el tiempo, la experiencia y la mejor comprensión del fenómeno. De la información revisada para la presente tesis, parece haber una tendencia hacia preferir pruebas cinéticas en celdas de humedad y en columna.

En el presente trabajo no se corrieron pruebas cinéticas, simplemente se enuncia que las pruebas cinéticas se pueden utilizar para determinar el impacto de diversas variables en el potencial para generar ácido. Por ejemplo, inoculación con bacterias, la temperatura del ambiente, tamaño de partícula, estudios con diferentes volúmenes de muestra, adición de cal para controlar el nivel de acidez generado, etc.

II.8.— BASES RECTORAS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL

Teniendo en cuenta que los diversos métodos de las agencias de Estados Unidos implican una modificación de las posibilidades de neutralización de los jales en estudio, se considera procedente adoptar en el presente trabajo las sugerencias de los profesores Thessier, Campbell y Bisson; para la obtención de una serie de lixiviados de cada muestra.

Con estos lixiviados se realizarán cuantificaciones de iones sulfato, sulfuro y bases, las cuales darán valores numéricos a las siglas AP, NP y NNP ya explicadas.

Los métodos aplicados para determinar las concentraciones disponibles de los aniones anteriores serán los establecidos por Environment Agency Protection, American Public Health Association e Instituto de Geología de la U.N.A.M.

De manera especial para el anion sulfuro, las normas de los organismos mencionados no son adecuadas, presentan una serie de errores de tipo químico que las reviste de imprecisión y muy poca fiabilidad. Por lo mismo, dentro de la Facultad de Química, especialmente en el Laboratorio de Metalurgia Extractiva del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, se ha desarrollado un algoritmo propio, el cual se pone a consideración de todos los estudiosos, nos referimos al método de Xochiquetzalli para la cuantificación de sulfuros en medio acuoso.

Finalmente se hará determinación del hierro disponible en los lixiviados obtenidos aplicando las indicaciones del Manual del Instituto de Geología.

¹¹ ACID MINE DRAINAGE PREDICTION—TECHNICAL DOCUMENT, op. cit. p. 18.

RESULTADOS EXPERIMENTALES



CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

ÍNDICE DEL CAPÍTULO

- III.1.—LIXIVIADO DE BASES.
 - III.1.1.— Corrida de concentraciones conocidas de bases.
 - III.1.2.— Bases de las muestras.
 - III. 1.2.1— Lixiviado B de Cata.
 - III.1.2.2— Lixiviado B de Tizapa.
 - III.1.2.3— Lixiviado B de Charcas.
 - III.1.2.4— Lixiviado B de Velardeña.
 - III.1.2.5— Jalera de Cata.
 - III 1.2.6 Curvas de titulación de las bases de las muestras.
- III.2.—DETERMINACIÓN DE SULFUROS POR EL MÉTODO DE XOCHIQUETZALLI.
 - III.2.1.—Sulfuros en las muestras.
- III.3.—DETERMINACIÓN DE SULFATOS.
 - III.3.1.—Los sulfatos en las muestras.
- III.4.—DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE ACIDEZ
- III.5.—DETERMINACIÓN DEL HIERRO.
 - III.5.1.—Hierro en Jales.

En el capítulo anterior se enunciaron los principios de la determinación de potencial de acidez de los drenajes de mina, los métodos analíticos aceptados por diversas autoridades para analizar tanto los jales, como las aguas provenientes de las jaleras, y se hicieron diversas observaciones y críticas a los mismos.

Para el estudio de los jales mencionados en el presente capítulo se empleó el método de Tessier en virtud del cual se obtienen diversos lixiviados; a dichos lixiviados se aplican los métodos de la E.P.A. para cuantificar sulfatos, bases y hierro; así como el de Xochiquetzalli propuesto para sulfuros.

Cada lixiviado obtenido de las muestras mencionadas se rige bajo las directrices del profesor Thessier, por ende se adopta la siguiente denominación:

La letra, indica el paso correspondiente de la secuencia de extracción de trazas metálicas; así, se tendrían las letras A, B, C, CH y D, correspondiendo respectivamente al “Primer lixiviado”, Lixiviado de las bases”, “Lixiviado de Fe y Mn”, “Lixiviado de las sustancias orgánicas” y “Lixiviado final de los silicatos”. Por motivos de sugerencia bibliográfica, sólo se tomarán en cuenta los resultados obtenidos de los primeros tres lixiviados.

Se observará que en algunas tablas y gráficas no se han reportado valores, se debe a que las lecturas de las concentraciones son tan pequeñas, menores al valor mínimo de la curva de calibración, por lo que se pueden considerar despreciables.

III.1.—LIXIVIADO DE BASES

Standard Methods 310 de E.P.A. sugiere manejar una muestra de 20 a 100 mL, siendo lo idóneo 50 mL. Ahora bien, para obtener el segundo lixiviado de conformidad con los métodos ya exhibidos, se requieren 8 mL de reactivo por cada gramo de jal, como se sugiere realizar tres valoraciones para obtener resultados confiables, se necesitan por lo menos 200 mL, 150 mL para tres muestreos y un remanente para manejo de la muestra. En

este trabajo se utilizaron 5 g de jales, aunque, algunos autores consideran aceptable operar sólo con 1 g.

III.1.1.— Corrida de concentraciones conocidas de bases

Corrida de concentraciones conocidas de bases se apega al Método E.P.A. 310, el cual en vez de manejar indicadores, prefiere servirse de un medidor de pH para determinar la cantidad del analito hasta los pH 8.3 y 4.5, coincidiendo aproximadamente con los vires teóricos de la fenolftaleína y del indicador mixto de la propia norma E.P.A. 310. Es importante hacer notar que el agua desgasificada debe tener, por norma, un pH menor a 6, siendo la utilizada para este trabajo, caracterizada con un pH mínimo de 4.49 y máximo de 5.5.

La corrida de las concentraciones conocidas de bases tiene por objeto disponer de una curva de titulación completa de una solución básica integrada por una base fuerte y una débil, a efecto de compararla con las obtenidas de los jales.

Una vez preparada con concentraciones de 700 p.p.m. de NaOH y Na₂CO₃, se procedió a experimentar titulado con ácido sulfúrico, obteniéndose los resultados de la tabla III—1.

Tabla III—1. Corrida de concentraciones conocidas de bases fuertes y débiles, método 310 E.P.A.

pH Inicial	° C	mL para pH 8.3	mL para pH 4.6	F	T	OH⁻ mg/L	CO₃²⁻ mg/L	Final pH
11.98	24.2	21.3	8	3272.60	4501.75	684.33	728.21	4.50
11.91	24.7	22.5	5.8	3456.98	4348.11	924.63	515.07	4.52
11.97	24.1	21.3	7.8	3272.61	4471.03	705.22	692.69	4.50
11.95	24.8	22.5	5.8	3456.98	4348.11	872.39	515.07	4.55

F = Alcalinidad a la Fenolftaleína

T = Alcalinidad Total

Tabla III—2. Comparación entre valores teóricos y experimentales de concentraciones conocidas de bases

TEÓRICO		EXPERIMENTAL	
OH ⁻ mg/L	CO ₃ ²⁻ mg/L	OH ⁻ mg/L	CO ₃ ²⁻ mg/L
699.89	700.093 <u>3</u>	684.33	728.21
699.89	700.093 <u>3</u>	924.63	515.07
699.89	700.093 <u>3</u>	705.22	692.69
699.89	700.093 <u>3</u>	872.39	515.07
PROMEDIO			
699.89	700.0933	796.64	612.76

De las dos tablas anteriores se puede observar un hecho interesante, todas y cada una de las corridas empiezan con un pH similar, lo que varía en unas décimas de unidad es la temperatura inicial, siendo más observadores se percata uno de que al semejarse los valores de pH y temperatura iniciales de cada corrida, los valores experimentales obtenidos son cercanos al teórico. Véase la tabla III—3.

Tabla III—3. Resultados finales de la valoración de concentraciones conocidas de bases. Sólo valores 1° y 3° de la tabla III—2

TEÓRICO		EXPERIMENTAL	
OH ⁻ mg/L	CO ₃ ²⁻ mg/L	OH ⁻ mg/L	CO ₃ ²⁻ mg/L
699.89	700.093<u>3</u>	684.33	728.21
699.89	700.093<u>3</u>	705.22	692.69
PROMEDIO			
699.89	700.0933	694.78	710.45

Tomando en cuenta estos valores, la máxima discrepancia entre teóricos y experimentales promediados es del 1.6 %, es decir, una diferencia incapaz de afectar la valoración correcta del experimento.

La norma E.P.A. 310 no exige reportar la temperatura inicial de las cuantificaciones de bases, siendo que sólo las temperaturas similares al inicio de cada titulación, permiten obtener resultados reproducibles.

Tomando en cuenta esta observación, posteriormente se procedió a obtener una serie de mediciones para 2 curvas de titulación de concentraciones conocidas de bases, las cuales se pueden consultar en la figura 3.1.

La curva corta corresponde a una titulación hasta el pH 4.5 señalado por la norma E.P.A. 310, la curva de mayor longitud a una titulación hasta valores de acidez alta.

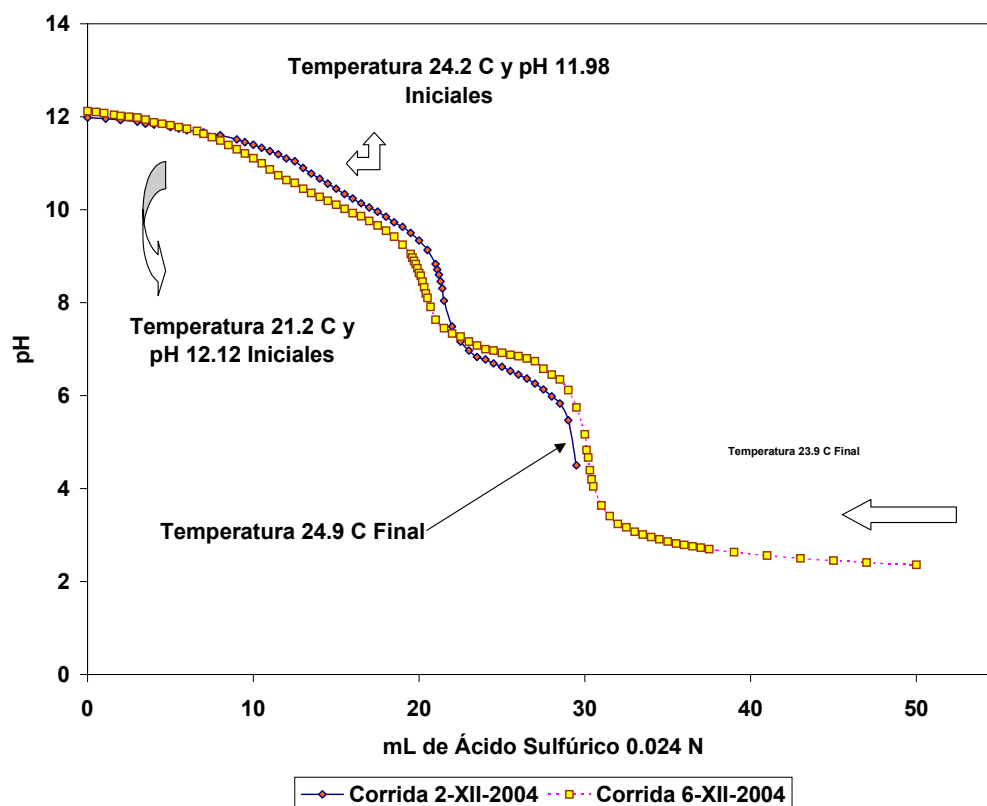


Figura 3.1.—Curvas de titulación de concentraciones conocidas de bases fuertes y débiles

Las curvas de la figura 3.1 demuestran que una base débil, aun en presencia de otras bases, no deja de tener un cambio notorio de pendiente correspondiente a su punto de equivalencia. Se debe tener presente que las curvas nítidas de la figura 3.1 de una base fuerte y una débil radican en la interacción prácticamente nula entre ellas, es decir, la base débil no interfiere de manera importante en el punto de equivalencia de la fuerte, ésta a su vez se encuentra neutralizada y no puede alterar la curva de la base débil.

III.1.2.— Bases de las Muestras

Todas las bases de las muestras se titularon con ácido sulfúrico de concentración 0.0263 N, idéntica a la empleada en la corrida de concentraciones conocidas de bases fuertes y débiles.

Sí bien el método 310 de E.P.A. exige reportar la cantidad de ácido agregado a la muestra hasta el vire de la fenolftaleína, cada muestra estudiada tiene un pH inicial menor a 8.5, pero, para evitar confusiones acerca de que no se realizó titulación hasta el vire de la fenolftaleína, se reporta que para dicho vire se requieren 0 mL. Lo anterior sólo se justifica por cumplir con una metodología establecida.

Los resultados obtenidos son para una dilución de 1 mL de lixiviado en 20 mL de agua destilada y desionizada. Al momento de establecerse el potencial de acidez, esta circunstancia se toma en cuenta.

III.1.2.1— Lixiviado B de Cata

Se trabajó con jales de Mineral de Cata, su lixiviado es color amarillo paja de pH 5.10 a 21.2° C.

Los resultados experimentales se encuentran disponibles en la tabla III—4.

Tabla III—4. Corrida experimental de lixiviado B jales de Mineral de Cata, Guanajuato; método 310 de E.P.A.

pH Inicial	° C	mL para pH 8.3	mL para pH 4.6	F	T	CO₃²⁻ mg/L	CO₃²⁻ mg/L sin dilución	Final pH
5.08	24.3	0	10.9	0	1674.71	967.99	19359.70	4.5
5.09	24.4	0	10.9	0	1674.71	967.99	19359.70	4.5
5.09	24.7	0	11.0	0	1690.08	976.87	19537.31	4.5
PROMEDIO								
5.09	24.47	0	10.93	0	1679.83	970.95	19358.90	4.5

F = Alcalinidad a la Fenolftaleína

T = Alcalinidad Total

III.1.2.2— Lixiviado B de Tizapa

Su lixiviado es color caféclaro—beige, de pH 5.15 a 20.6° C.

En la tabla III—5 se concentran los resultados experimentales correspondientes a los jales de Tizapa.

Tabla III—5. Corrida experimental de lixiviado B jales de Tizapa, Estado de México; método 310 de E.P.A.

pH Inicial	° C	mL para pH 8.3	mL para pH 4.5	F	T	CO₃²⁻ mg/L	CO₃²⁻ mg/L sin dilución	Final pH
5.09	21.6	0	10.8	0	1674.71	967.99	19359.70	4.5
5.10	23.6	0	10.5	0	1613.26	932.46	18649.25	4.5
5.10	23.8	0	10.1	0	1551.80	896.94	17938.81	4.5
5.10	23.8	0	10.6	0	1628.62	941.34	18826.87	4.5
PROMEDIO								
5.097	23.2	0	10.50	0	1617.09	934.68	18693.66	4.5

F = Alcalinidad a la Fenolftaleína

T = Alcalinidad Total

III.1.2.3— Lixiviado B de Charcas

Se trabajó con jales de Mineral de Charcas, su lixiviado es incoloro, de pH 7.21 a 20.8° C.

Los valores obtenidos durante las titulaciones de las bases provenientes de los jales de Charcas se encuentran en la tabla III—6.

Tabla III—6. Corrida experimental de lixiviado B jales de Mineral de Charcas, San Luis Potosí; método 310 de E.P.A.

pH Inicial	° C	mL para pH 8.3	mL para pH 4.5	F	T	CO₃²⁻ mg/L	CO₃²⁻ mg/L sin dilución	Final pH
7.21	20.8	0	19.8	0	3042.41	1758.36	35167.16	4.5
7.15	23.3	0	18.6	0	2857.77	1651.79	33035.82	4.5
7.17	23.4	0	19.0	0	2919.23	1687.31	33746.27	4.5
7.22	23.5	0	19.6	0	3011.41	1740.60	34811.94	4.5
PROMEDIO								
7.187	22.75	0	19.25	0	2957.71	1709.52	34190.30	4.5

F = Alcalinidad a la Fenolftaleína

T = Alcalinidad Total

III.1.2.4— Lixiviado B de Velardeña

Es incoloro, de pH 6.08 a 18.6° C.

Los resultados experimentales respectivos a los jales de Velardeña se pueden consultar en la tabla III—7.

Tabla III—7. Corrida experimental de lixiviado B Jales de Mineral de Velardeña, Durango; método 310 de E.P.A.

pH Inicial	° C	mL para pH 8.3	ML para pH 4.5	F	T	CO₃²⁻ mg/L	CO₃²⁻ mg/L sin dilución	Final pH
6.06	19.0	0	17.9	0	2750.22	1589.63	31792.54	4.5
6.06	20.3	0	17.6	0	2704.13	1562.99	31259.70	4.5
6.05	20.4	0	18.1	0	2780.95	1607.39	32147.76	4.5
PROMEDIO								
6.06	19.9	0	17.87	0	2745.10	1586.67	31733.33	4.5

F = Alcalinidad a la Fenolftaleína

T = Alcalinidad Total

III.1.2.5— Jalera de Cata

Agua incolora, de pH 7.99 a 16.7° C.

Los resultados de las titulaciones del agua de la jalera de Cata se encuentran en la tabla III—8.

Tabla III—8. Corrida experimental de agua de jalera de Mineral de Cata, Guanajuato; midiendo pH según método 310 de E.P.A.

Inicial pH	° C	ML para pH 8.3	mL para pH 4.5	F	T	CO₃²⁻ mg/L	Final pH
8.04	18.4	0	1.4	0	215.10	124.33	4.32
7.80	19.4	0	1.2	0	184.37	106.57	4.27
7.90	19.5	0	1.2	0	184.37	106.57	4.32
PROMEDIO							
7.91	19.1	0	1.3	0	194.61	112.49	4.30

F = Alcalinidad a la Fenolftaleína

T = Alcalinidad Total

III 1.2.6 Curvas de titulación de las bases de las muestras

A efecto de visualizar más claramente los resultados experimentales obtenidos, en la figura 3.2 se presentan las curvas de titulación de los lixiviados de bases obtenidos de las muestras de jales.

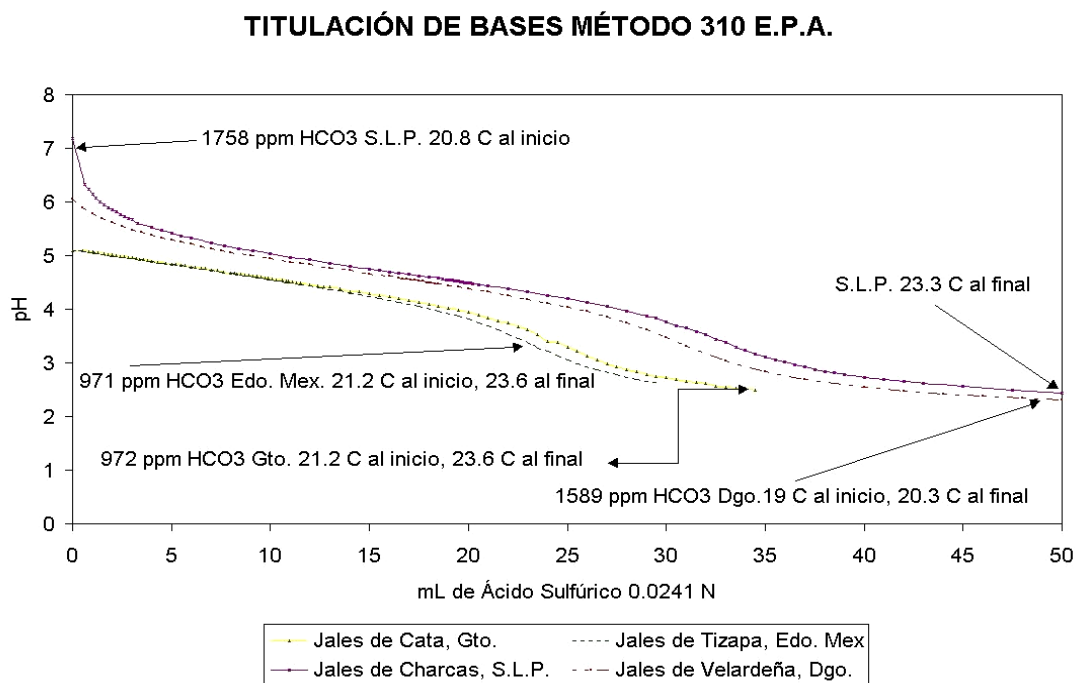


Figura 3.2.—Curvas de titulación de bases de los lixiviados de los jales trabajados para la presente obra.

En la figura 3.2 se observa que el comportamiento de las muestras es muy similar, convergiendo en dos grupos, los cuales a la vez se pueden considerar como variantes de un caso de titulación de bases débiles, con la única diferencia en la concentración inicial de partes por millón de carbonatos.

En el caso de la muestra de Charcas, San Luis Potosí, la norma 310 de la E.P.A la considera como sólo contenedora de carbonatos, pero la curva en su parte inicial tiene el comportamiento típico de una base fuerte, es decir, se está detectando una base omitida por

la norma cuya presencia pasaría inadvertida de sólo limitarnos a cuantificar las cantidades de ácido necesarias para los llamados vires de fenolftaleína e indicador mixto.

También en la muestra de Velardeña, Durango, el comportamiento inicial se asemeja al de una base fuerte, seguramente en menor concentración, porque la pendiente no tiene una tendencia asintótica tan marcada respecto al eje “y” como en el caso de Charcas.

¿Por qué no se observa nítidamente el cambio de pendiente característico de una base fuerte? En primer lugar se debe recordar que se requieren cantidades muy pequeñas de ácido para desplazar el valor de pH en una base fuerte cerca del equilibrio, por ende, aunque se adicionara la mínima cantidad posible con la bureta disponible —como se hizo— sí las cantidades de base fuerte son muy pequeñas la variación en pH será enorme y se dificulta establecer el punto de vire.

Aun así se dispone de suficiente evidencia, un caso confirmado por otro, que la norma 310 de E.P.A. no ha establecido la posibilidad de encontrar un tipo de base fuerte por debajo del vire de la fenolftaleína.

¿Pero el vire de la fenolftaleína no es el punto de referencia para detener la titulación de una base fuerte? De acuerdo a la bibliografía, y la misma norma 310 de la E.P.A. lo reconoce, el vire teórico de la fenolftaleína en condiciones normales es a pH 8.3, luego, puede existir una base fuerte por debajo del vire de la fenolftaleína, porque éste se verifica en condiciones de basicidad neta, no de acidez ligera, o neutralidad como fuese lo idóneo.

Es obvio que no se disponen al inicio de 1758 PPM de carbonato diluidos en las muestras de Charcas, sino de alguna base fuerte y de carbonato.

¿Carbonato o carbonatos?

La norma 310 de la E.P.A. establece la posibilidad de la existencia de los carbonatos ácidos, pero de acuerdo con la misma, no se cumplen los presupuestos para considerar la existencia de un carbonato ácido. La norma es omisa para explicarnos sí se obtiene un carbonato o varios. Pero las curvas de titulación nos pueden presentar una luz en este punto.

En las curvas de la figura 3.2. página 58, se presentan situaciones interesantes. Alrededor de pH 5 las curvas se deslizan suavemente sin llegar a alcanzar el punto de equilibrio de una titulación. Por una comparación elemental con la titulación del carbonato de la figura 3.1, resulta patente que debió alcanzarse en este trayecto algún punto de equivalencia, pero... aparentemente no se logra. Ahora considere una solución rica en carbonatos, la bibliografía reporta por lo menos la existencia en los jales de los carbonatos de Fe y Mn, asimismo tampoco excluye la posibilidad de encontrarse con otros diferentes, por lo mismo, sea nuestra solución rica en carbonatos, por ende deben verse sus puntos de equivalencia, pero sí éstos tienen valores cercanos para su titulación deben confluir en una misma zona, sí las cantidades de reactivo no son propias de microescala, entonces fácilmente se puede rebasar el punto de inflexión sin que sea detectado por el observador, entonces lo que se vería sería una pendiente suave, no la delimitación perfecta de los momentos de la titulación de una base débil específica.

Cuando la titulación se acerca al pH 3.5 se tiene la impresión de que se va alcanzar un punto de equivalencia, aunque la pendiente aquí es menos suave que la descrita anteriormente, tampoco se alcanza el punto de equivalencia de manera clara.

Analizando la curva de Charcas, cerca del pH 4.3 se encuentra un único y significativo punto de un cambio de pendiente, a partir de esta zona la curva se vuelve totalmente asintótica con el eje de "x", luego se ha alcanzado por lo menos un punto de titulación claro, posteriormente sigue con tendencia predominante hasta el pH 3.5 donde se perfila un punto de equivalencia. A valores menores de pH ocurre un fenómeno semejante con la curva de Guanajuato.

De poderse obtener mejores curvas de titulación mediante instrumentos más sensibles, especialmente en el vertido de ácidos titulantes, se estaría en la posibilidad de identificar puntos de equivalencia y por ende acudir a las bases de datos para determinar cuáles pueden ser.

III.2.—DETERMINACIÓN DE SULFUROS POR EL MÉTODO DE XOCHIQUETZALLI

El Método de Xochiquetzalli se discute en el apéndice III, así como los numerosos pasos que lo integran, por tanto se procede a aplicarlo para obtener una curva patrón de sulfuros, visible en la figura 3.3.

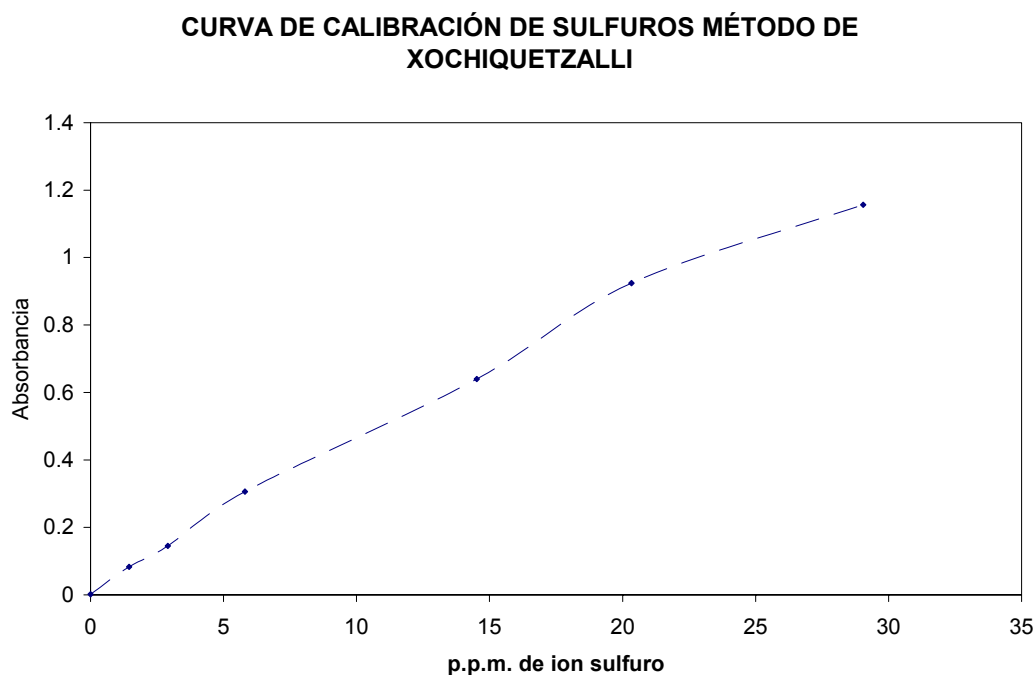


Figura 3.3.—Curva patrón de sulfuros por el método de Xochiquetzalli.

La ecuación característica de la curva de calibración de sulfuros en el intervalo definido, con $R^2 = 0.9999$, es la siguiente:

$$Y = 127.41 X^5 - 307.98 X^4 + 245.79 X^3 - 67.803 + 24.897 X - 0.0845$$

Donde

X = Absorbancia.

Y = Concentración de sulfuros.

III.2.1.—Sulfuros en las muestras

Una vez lo anterior, se proceden a cuantificar los sulfuros de los diferentes lixiviados obtenidos, con el método de Xochiquetzalli.

Tabla III—9. Contenido en partes por millón de sulfuros de las muestras

Origen	Lixiviado A	Lixiviado B	Lixiviado C
Velardeña, Dgo.	6.9636045	79.39324	78.645204
Tizapa, Edo. Méx.	16.736705	77.247495	57.760699
Charcas, S.L.P.	8.999984	79.193888	81.532643
Cata, Gto.	18.826623	120.21896	73.927314
Jalera de Cata, Gto.	0	0	43.963292

Siendo posible con esta información la construcción de la figura 3.4

CONCENTRACIONES DE SULFUROS MÉTODO DE XOCHIQUETZALLI

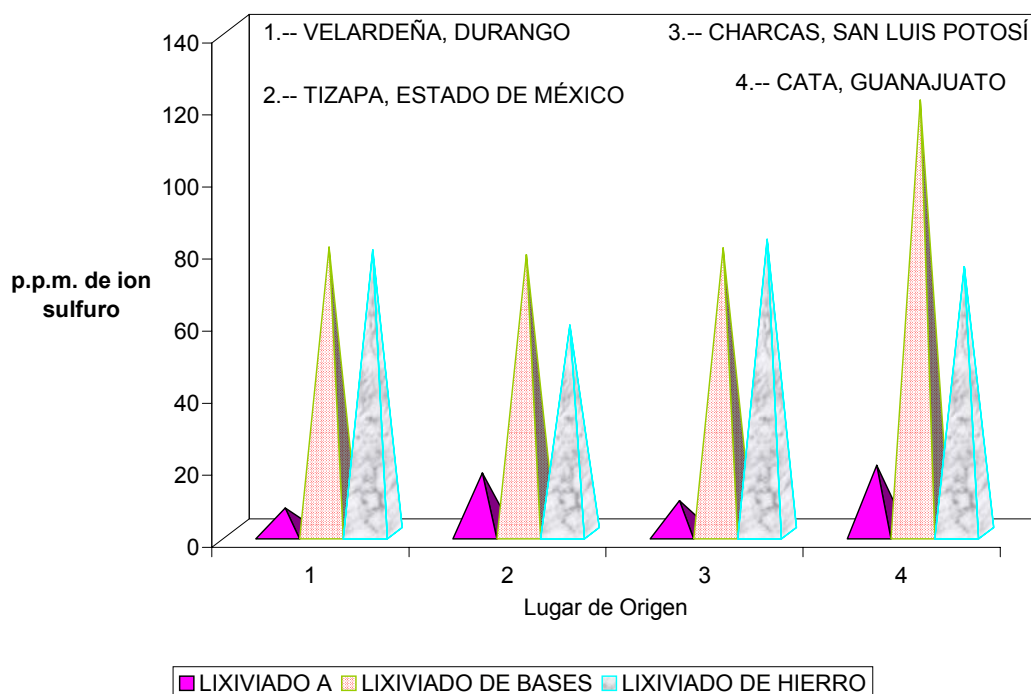


Figura 3.4.—Concentraciones de sulfuros en los diferentes lixiviados de las muestras trabajadas.

III.3.—DETERMINACIÓN DE SULFATOS

La medición de la concentración de sulfatos, depende de la formación de sulfato de bario, BaSO_4 , lo cual requiere realizarse rápidamente para evitar una precipitación del mismo.

En primer término se presenta la curva de calibración con los valores experimentales obtenidos en la figura 3.5.

Con los datos de la curva se procedió a determinar el polinomio característico de la curva calibración de sulfatos, el cual satisface tanto los valores promedio como los máximos con un valor de $R^2 = 1$

$$Y = 898.58 X^4 - 1228.5 X^3 + 443.74 X^2 + 54.844 X - 0.3508$$

Donde

Y = Concentración de $\text{SO}_4^{=}$ en partes por millón.

X = Absorbancia leída a los 420 nm.

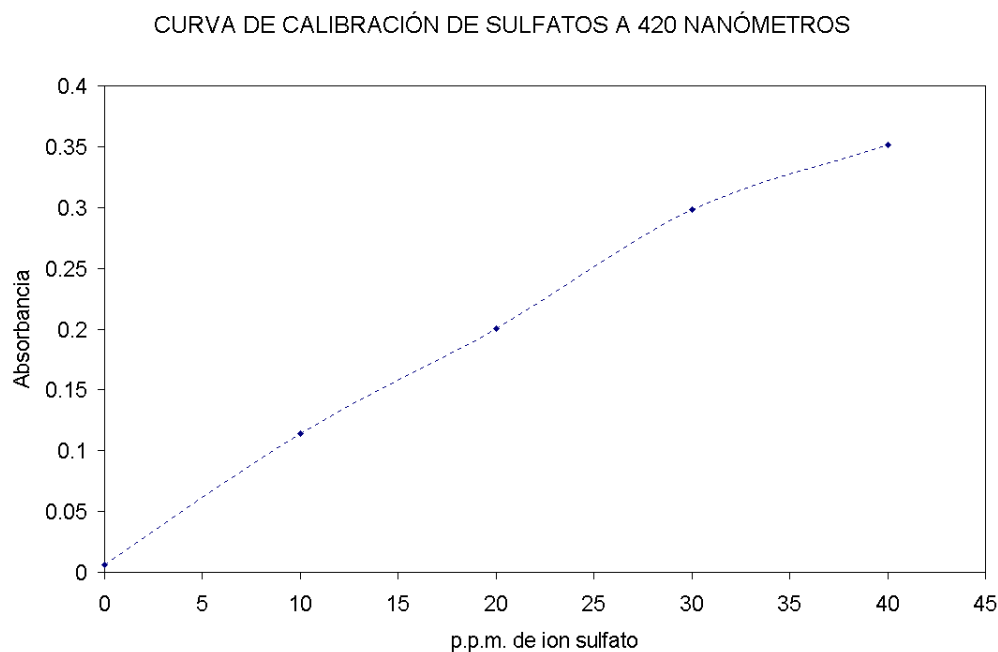


Figura 3.5.—Curva patrón de sulfatos acorde al Manual de Geofísica.

III.3.1.—Los sulfatos en las muestras

Las muestras se trataron por el método turbidimétrico ya mencionado en el capítulo anterior. Las normas no exigen que los lixiviados de extracción de sulfatos sean calentados, como en el caso del hierro, por ende aquí se emplea el lixiviado C—Frío.

Los resultados experimentales de forma resumida se presentan en la tabla III—10.

Tabla III—10. Concentración de sulfatos en partes por millón en medio acuoso

Lugar de Origen	Lixiviado 1—A	Lixiviado 1—B	Lixiviado 1—C
Jales de Cata, Guanajuato	0	981.02	10615.59
Jales de Velardeña, Durango	2579.63	297.34	12862.60
Jales Grises de Tizapa, México	7488.16	912.57	16771.75
Jales de Charcas, San Luis Potosí	1049.13	197.61	11930.78
Agua de la Jalera de Cata, Gto.	2353.03	0	0

Y también se pueden consultar en la siguiente figura 3.6.

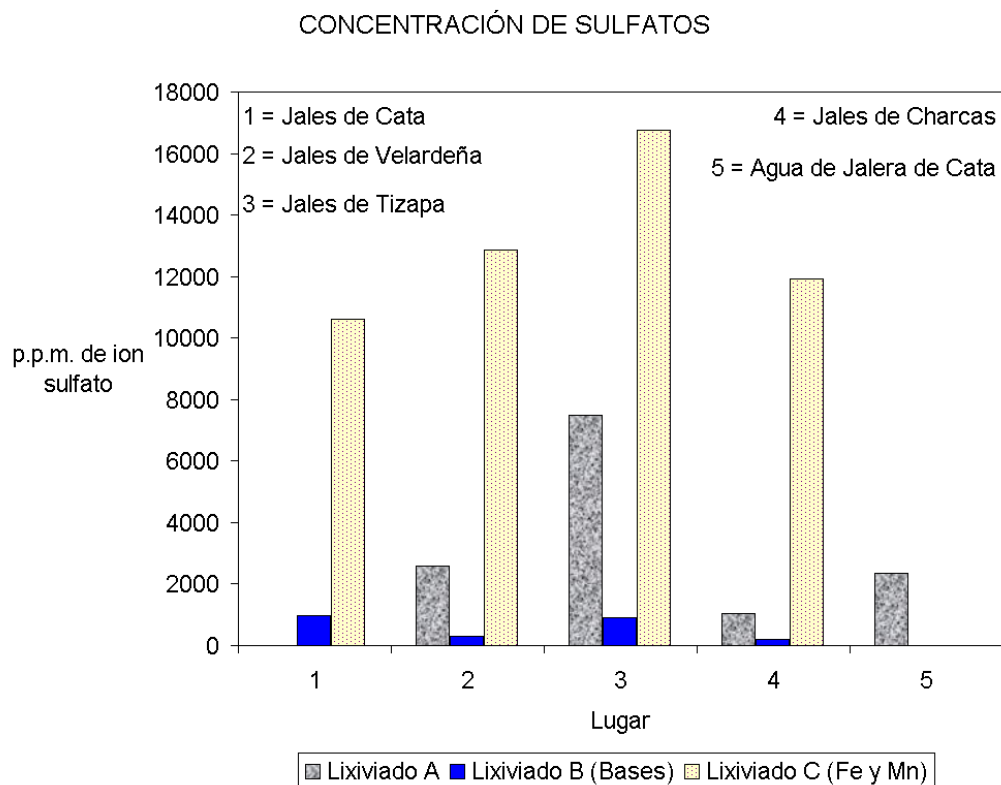


Figura 3.6.—Concentraciones de sulfato de los lixiviados primero, de bases y de hierro; correspondientes a las muestras en estudio

III.4.—DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE ACIDEZ

En el capítulo segundo de la presente obra se definieron los conceptos de potencial de acidez (AP) en términos de concentraciones de sulfuros, asimismo los correspondientes de potencial de neutralización (NP) que con las concentraciones de carbonatos obtenidos, se vió que no todo es carbonato, y por elemental diferencia de los valores obtenidos, el Potencial de Neto de Neutralización (NNP, por sus siglas en inglés).

$$\text{NNP} = \text{NP} - \text{AP}$$

Tomando los datos de partes por millón de sulfuro encontrados en los lixiviados, multiplicándolos por el factor mencionado y el unitario para transformar la cantidad Kg de CaCO_3 por Tonelada de Roca para determinar AP y considerando los valores de alcalinidad obtenidos se llega a la tabla III—11.

Tabla III—11. Potencial de acidez de cuatro diferentes muestras de jales en Kg CaCO_3 /Tonelada de Roca

Origen	S como S^{2-}	AP	NP	NNP
Velardeña, Durango	0.17	5.16	31.73	26.58
Tizapa, Edo. Méx.	0.15	4.74	18.69	13.95
Charcas, S.L.P.	0.17	5.30	34.19	28.89
Cata, Guanajuato	0.22	6.65	19.42	12.76

Análogas a la anterior, podemos realizar ~~unas~~ tablas tomando en cuenta las concentraciones de sulfatos y de éstos con los sulfuros.

Tabla III—12. Potencial de acidez de cuatro diferentes muestras de jales
(Considerando sulfatos) en Kg CaCO₃/Tonelada de Roca

Origen	S como SO ₄ ²⁻	AP	NP	NNP
Velardeña, Dgo.	15.74	491.86	31.73	—460.13
Tizapa, Edo. Méx.	25.17	786.64	18.70	—767.94
Charcas, S.L.P.	13.18	411.80	34.19	—377.61
Cata, Gto.	11.60	362.40	19.42	—342.98

Tabla III—13. Potencial de acidez de cuatro diferentes muestras de jales
en Kg CaCO₃/Tonelada de Roca.
(Considerando sulfatos y sulfuros)

Origen	S como S ²⁻ y SO ₄ ²⁻	AP	NP	NNP
Velardeña, Dgo.	15.90	497.02	31.73	—465.29
Tizapa, Edo. Méx.	25.32	791.38	18.70	—772.68
Charcas, S.L.P.	13.35	417.10	34.19	—382.91
Cata, Gto.	11.81	369.05	19.42	—349.63

Además de reunir todas las concentraciones de bases, sulfatos y sulfuros en la figura 3.7.

De sólo considerar al ion sulfuro ninguna de las muestras tiene potencial para generar drenaje ácido por neutralizarse automáticamente (Tabla III—11), lo cual es completamente falso; ya que todo valor de pH inicial de la muestra es ácido para la fenolftaleína.

CONCENTRACIONES DE ESPECIES BÁSICAS Y DEL AZUFRE

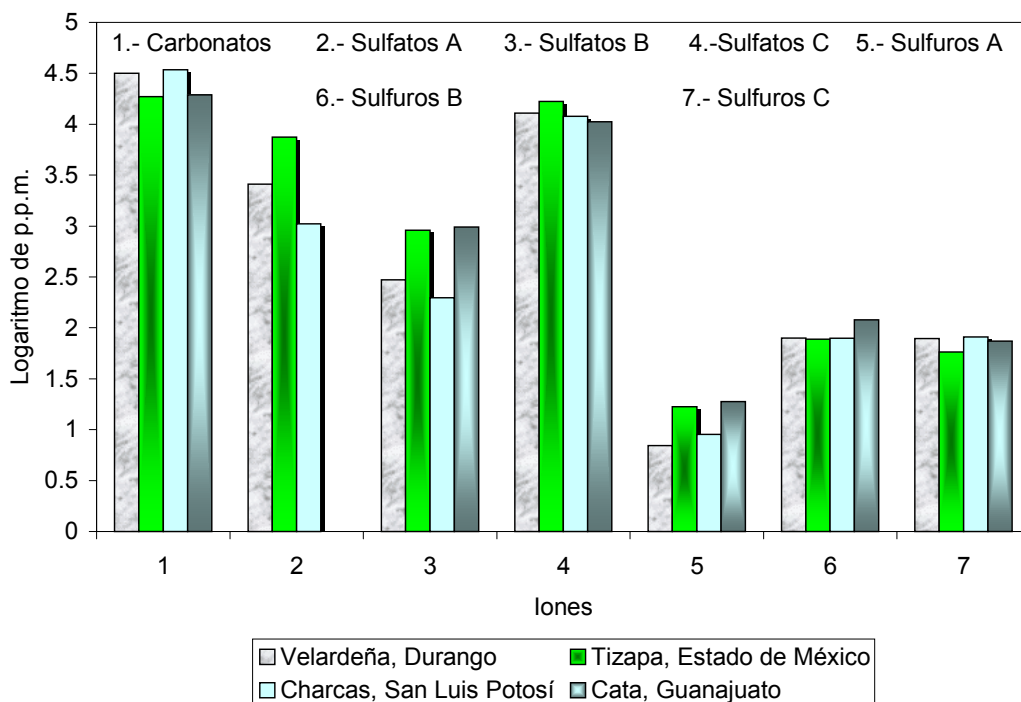
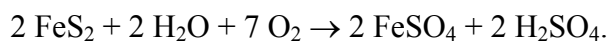


Figura 3.7.—Concentraciones de bases (carbonatos), sulfuros y sulfatos; de las muestras estudiadas.

Además, de conformidad a lo expuesto en el capítulo primero, ecuaciones capitales en el problema son las siguientes:



Y



$2 \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} + 7.5 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{bacteria}} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4.$ Para una lixiviación directa con pirita.

En todos los casos se supone que todo el azufre disponible se encuentra como sulfuro y éste es el que va a transformarse en ácido sulfúrico. De acuerdo con esta idea, uno estaría en lo correcto de sólo determinar la cantidad de sulfuro disponible en la muestra ya que ese es el único que se va a transformar.

En los resultados experimentales se observa que la concentración del ion sulfuro obtenido es muy pequeña, de tal manera que las bases disponibles son suficientes para neutralizar la muestra y aun queda un remanente para hacer frente a algo inesperado en los cálculos. El criterio tal y como lo propone la norma, ninguno de los jales tiene potencial para generar drenaje ácido de mina. ¿Por qué entonces todos los lixiviados de las muestras y el agua de la jalera son ácidas?

Resulta obvio que el criterio de la norma no refleja cabalmente el fenómeno de drenaje ácido de mina, el ion sulfuro no es el único responsable de toda la acidez.

Además hay una cuestión que no queda clara, los sulfuros de los metales pesados son insolubles en agua, eliminando el factor bacteria no hay manera de que la reacción de lixiviación directa avance hacia la descomposición del sulfuro. Es importante enfatizar los resultados visibles en la figura 3.4, página 63. Las concentraciones de sulfuros aún después de un primer ataque químico son tan bajas, menos de 20 p.p.m., que sería absurdo considerar que pudieron neutralizar no menos de 971 p.p.m. de carbonatos diluidos y volver los lixiviados de las muestras ácidos, como los de Guanajuato. La muestra de San Luis Potosí tiene hasta 1758 p.p.m. de carbonatos diluidos, más que suficientes para neutralizar un total de 169.7 p.p.m. de sulfuro como ácido sulfhídrico, pero ningún lixiviado obtenido de Charcas es básico para la fenolftaleína, el lixiviado C también es totalmente ácido.

Luego, considerar sólo la presencia de los sulfuros es un error.

Los resultados de los ataques químicos efectuados a los jales demuestran que sulfuros y sulfatos coexisten de manera independiente, así, la formación del sulfuro, no

implica necesariamente su conversión absoluta en ácido sulfúrico, ni la detección únicamente de aquel, bosqueja adecuadamente la gravedad del problema.

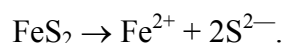
Considerando los valores obtenidos de sulfato, en los cálculos de NNP, se evidencia que las muestras tienen un muy alto grado de potencial de acidez, superan con mucho el límite de 25 para considerar a un drenaje como de problemático a francamente grave.

Esto sí es coherente con los resultados. Ningún lixiviado obtenido se encuentra con un pH superior al vire de la fenolftaleína, sí alguna vez existió una base fuerte en las muestras, esta fue prácticamente neutralizada, no dejando sino en dos casos una tenue huella de su presencia en la curva de titulación.

Por otra parte, se aprecia que en un primer ataque químico no se libera el máximo potencial de generadores de ácido, sino hasta el tercero. Las posibilidades de que el número de contaminantes se incremente de manera dramática después de un ataque químico inicial son elevadas.

Esto es claro en la figura 3.7, página 67, el primer ataque químico no solubiliza la totalidad de los sulfuros y sulfatos disponibles, al contrario, después de éste, las concentraciones se elevan notoriamente, sin necesidad de disolver a la pirita, que en sí la bibliografía asume que se ataca hasta el tercer lixiviado.

Tomando en cuenta el siguiente equilibrio:



Una mol de pirita se disocia para aportar dos moles de ion sulfuro, de conformidad a la bibliografía, el ion sulfuro calentado tiene alta presión de vapor, cantidades importantes del mismo se pueden perder durante la elaboración del tercer lixiviado, lo que explica por qué en algunos casos el sulfuro encontrado en el tercer lixiviado, en caliente, es menor al segundo, obtenido en frío.

III.5.—DETERMINACIÓN DEL HIERRO

Realizando las reacciones químicas correspondientes y su evaluación por espectrofotometría UV visible a 510 nm, se obtuvieron los datos para la determinación de la curva patrón de la figura 3.8.

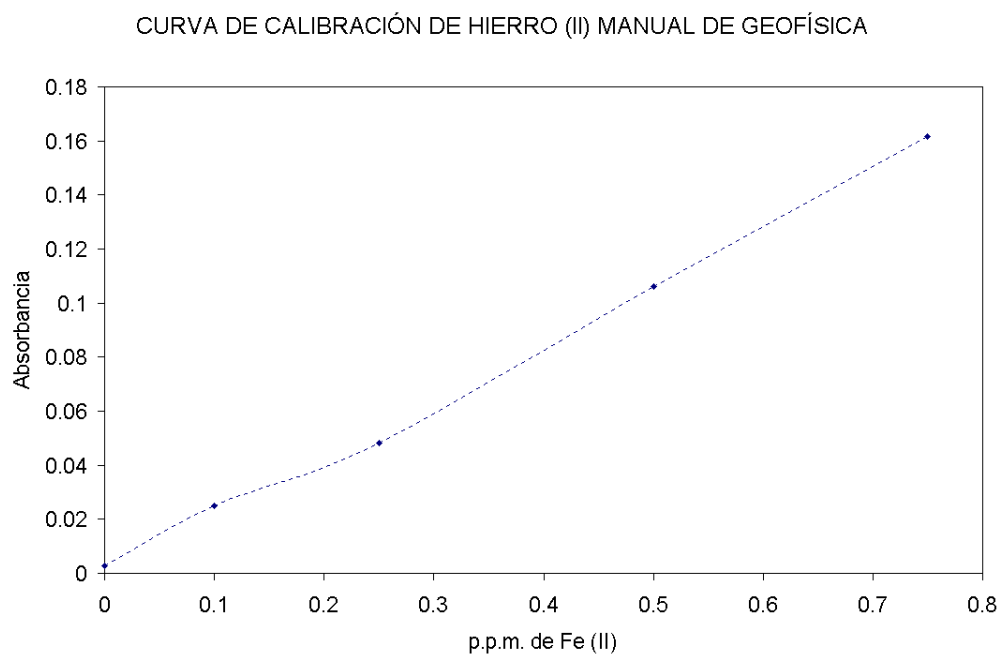


Figura 3.8.—Curva de calibración para el hierro, lectura a 510 nm uv—visible.

La Ecuación obtenida de la curva de calibración para hierro con valor de $R^2 = 0.9986$ es la siguiente:

$$Y = 32.254 X^3 - 11.848 X^2 + 5.8396 X - 0.0216$$

Donde

X = Absorbancia leída a 510 nm.

Y = Concentración de Fe^{2+} en partes por millón.

III.5.1.—Hierro en Jales

Hecha la curva patrón conforme al Manual de Geofísica citado, se procedió a aplicar el método a diversas muestras de jales, obteniéndose lo asentado en las tablas III—14 y 15.

Tabla III—14. Concentración en p.p.m. de Fe^{2+} .

Origen	Lixiviado A Inicial	Lixiviado B Bases	Lixiviado C Frío
Velardeña, Dgo.	0	1.65	1473.23
Tizapa, Edo. Mex.	1.50	310.06	332.75
Charcas, S.L.P.	5.13	44.81	309.42
Cata, Guanajuato	0.69	316.24	555.29
Jalera de Cata, Gto.	0	0	0.67

Tabla III—15. Concentración en p.p.m. de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Lixiviado C Caliente.

Origen	Fe^{2+} con $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	Fe^{2+} sin $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	Fe^{3+}
Velardeña, Dgo.	13294.19	1139.18	12155.01
Tizapa, Edo. Mex.	686.82	76.06	610.75
Charcas, S.L.P.	297.06	22.95	274.11
Cata, Guanajuato	35.69	33.07	2.61

Las normas mencionadas sugieren una medición de iones ferrosos y férricos para el Lixiviado C, el cual se debe realizar a la temperatura señalada por las mismas. Es este el Lixiviado “Caliente”. Para comparar se realizó una única prueba con lixiviado C “Frío”.

No obstante lo anterior, también se hace análisis para lixiviados A y B, es decir, el primero y el propio de las bases.

Con los datos recabados se generan las gráficas de las figuras 3.9 a 3.12 inclusive.

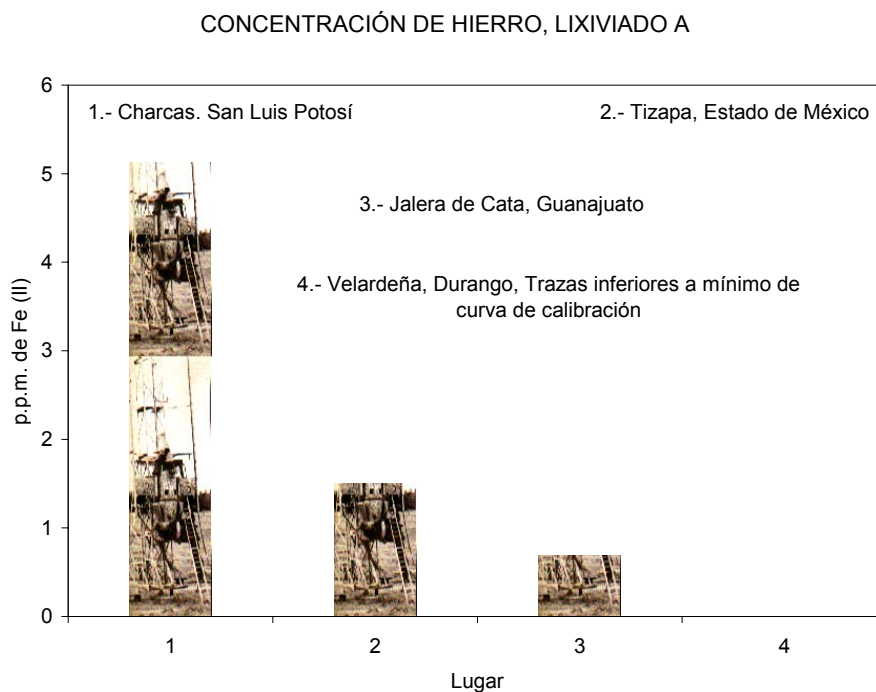


Figura 3.9.—Concentraciones de hierro encontrado en el primer lixiviado de diversos jales

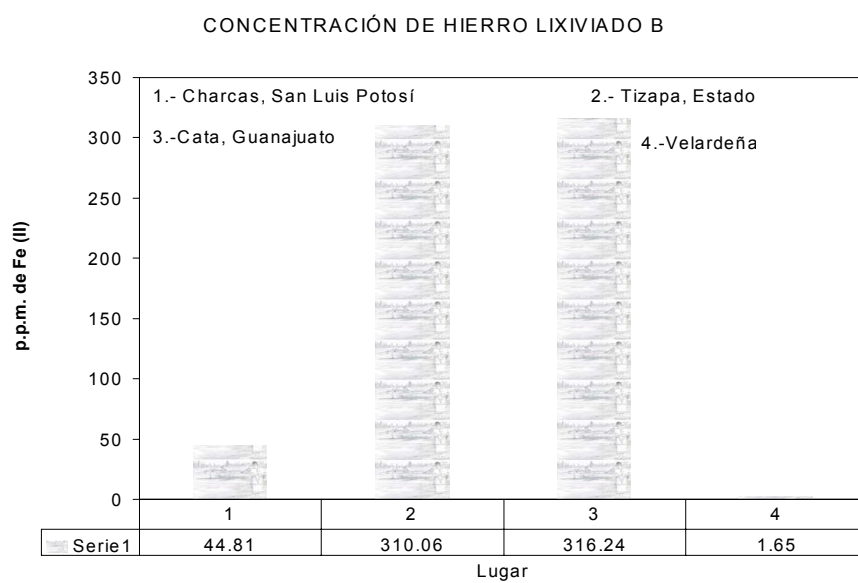


Figura 3.10.—Concentraciones de hierro encontrado en el lixiviado B o de las Bases de los jales.

CONCENTRACIÓN DE FIERRO MÉTODO DEL MANUAL DE
GEOFÍSICA--LIXIVIADO C--FRÍO

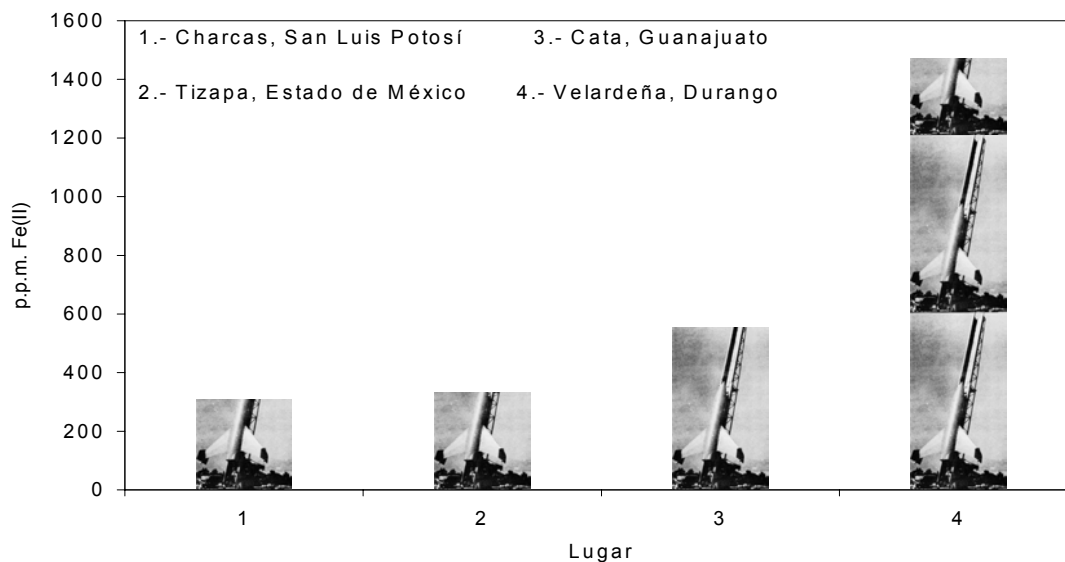


Figura 3.11.—Concentraciones de hierro encontrado en el lixiviado considerado por la bibliografía propiamente de obtención del hierro, en este caso extracción con agua fría.

CONCENTRACIÓN DE IONES DE FIERRO LIXIVIADO C--CALIENTE

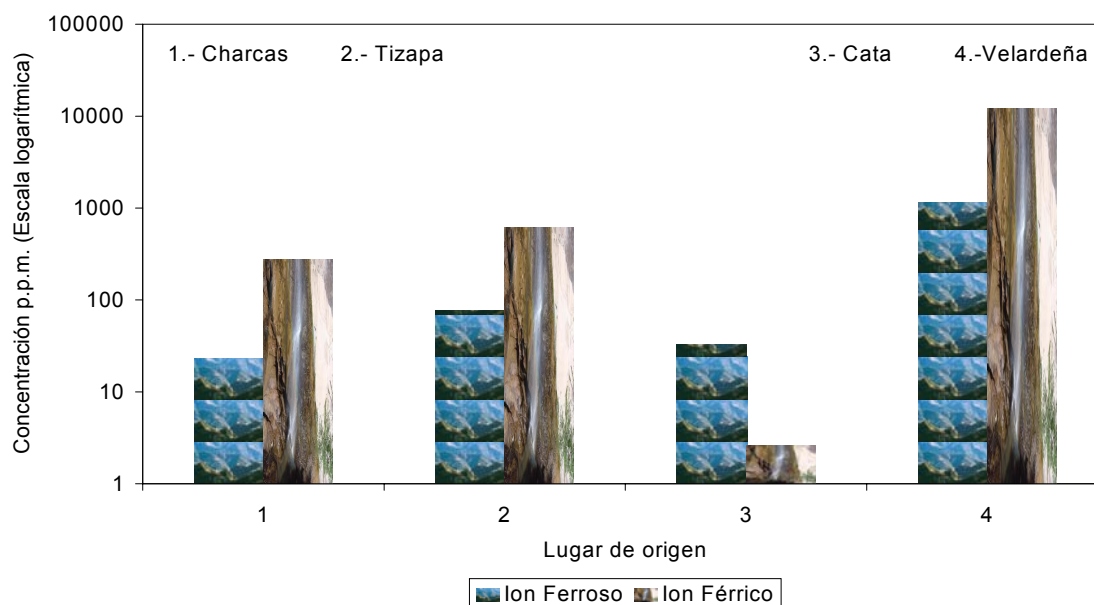


Figura 3.12.—Concentraciones de hierro encontrado en el lixiviado C, esta vez realizado con agua caliente, como lo recomienda Tessier.

En ellas se aprecia claramente que el primer ataque químico libera cantidades francamente despreciables de hierro, suponiendo que una buena parte de hierro se encuentre en la pirita, se puede considerar que la misma no ha sido prácticamente afectada.

En el segundo ataque, donde se obtendrá el lixiviado de las bases, las cantidades de hierro aumenta considerablemente, en algunos casos como el de Velardeña de 0.69 a 316.23 p.p.m., aunque esta situación no es la regla, de los jales de Charcas no se liberan cantidades importantes de hierro.

Solamente hasta el tercer ataque, el propiamente de los lixiviados de hierro se obtendrán valores importantes, aunque el uso de agua caliente o fría, no es garantía de obtener los valores máximos.

Como se dijo en el capítulo primero, el ion ferroso puede seguir siendo oxidado por las bacterias, para producir el ion férrico, el cual disuelve diferentes metales pesados presentes en el mineral, colas, jales, etc; es decir, el ion férrico tiene un efecto sobre los metales pesados análogo al ácido sulfúrico producido en los jales. Esta situación tampoco se ha tomado en consideración para considerar el potencial de contaminación del drenaje ácido de mina, por lo cual no hay un criterio establecido al respecto.

CONCLUSIONES



CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

1.—Se debe adoptar un camino como el sugerido por Tessier y sus colaboradores de Canadá, donde la extracción fraccionada de las diferentes especies químicas de una muestra permite un análisis individualizado de los iones importantes en el problema planteado en el presente trabajo.

2.—Considerando la teoría, la norma 4500—S D es inadecuado para cuantificar sulfuros, por lo que se sugiere adoptar el Método de Xochiquetzalli del Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

3.—Las cantidades de sulfuros presentes en una muestra no explican por sí la acidez de la misma, toda vez que pueden ser neutralizados por las bases disponibles y el pH de las muestras siempre es ácido.

4.— La normatividad aplicable es inadecuada, porque la única forma de explicar la acidez de la muestra es contabilizando el ion sulfato.

5.—En consecuencia, el valor de AP o potencia de acidez, debe incluir forzosamente el valor del ion sulfato.

Ciudad de México, enero de 2007.

APÉNDICES



APÉNDICE I

MÉTODO DE TESSIER, CAMPBELL Y BISSON

—Las soluciones se citan en términos de Molaridad, M, **salvo indicación en contra**, todas las cantidades de reactivo **se definen para un gramo de jales**.

—Los reactivos son de grado analítico, preparados con agua desionizada. Se recomienda limpiar el material con una solución de ácido nítrico, $\text{HNO}_{3(\text{ac})}$ 1 N.

—La muestra de jales debe tener partículas menores a 1 mm^2 , la cual se somete a una serie de reacciones químicas para obtener no menos de 5 licores básicos, obtenidos a partir de los residuos sólidos del primer lixiviado, a efecto de aplicar los métodos específicos de determinación de aniones y cationes metálicos.

—Se separan los licores de los sedimentos por centrifugación durante 10 minutos cada licor de sus sedimentos a 10,000 revoluciones por minuto, los cuales se lavan con agua desionizada y se centrifugan otros treinta minutos. El volumen de agua no debe ser vasto para diluir la materia orgánica presente.

Una vez lo anterior se procede a obtener los cinco licores de la siguiente manera:

Primer licor—Ataque químico inicial

Se produce a temperatura de laboratorio mediante la acción sobre la muestra de 8 mL de una solución 1 M de cloruro de magnesio, $\text{MgCl}_{2(\text{ac})}$ a pH de 7 durante una hora con agitación continua. Se puede sustituir el MgCl_2 con solución 1 M de acetato de sodio a pH 8.2

Segundo licor de bases

También se obtiene a temperatura de laboratorio, agregando 8mL de 1 M de acetato de sodio, NaCOOCH_3 (ac), sobre la muestra, ajustado a un pH de 5 con ácido acético, HCOOCH_3 (ac). Debe mantenerse continuamente agitado durante 10 horas para una completa extracción.

Tercer licor de los óxidos de hierro y manganeso

Retirado el segundo lixiviado, a los restos sólidos se les adicionan 20 mL de 0.3 M de persulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (ac), más 20 mL de 0.3 M de citrato de sodio y 0.025 M de ácido cítrico. Los últimos experimentos de Tessier se realizaron a $96 \pm 3^\circ \text{C}$ con agitación adecuada hasta la disolución de los óxidos de hierro.

Cuarto licor de la materia orgánica

Tessier adiciona 3 mL de 0.02 M de ácido nítrico HNO_3 (ac) y 5 mL de peróxido de hidrógeno H_2O_2 ; operando con un pH de 2 ajustado con HNO_3 (ac), a una temperatura de $85 \pm 2^\circ \text{C}$ durante dos horas.

Una segunda alícuota de 3 mL con 30 % de H_2O_2 con pH 2 de HNO_3 (ac) se adiciona mientras la muestra se calienta por otras tres horas a $85 \pm 2^\circ \text{C}$ con agitación intermitente.

Una vez enfriado el experimento, adicionar 5 mL de 3.2 M de acetato de amonio, $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ (ac), en 20% (v/v) a la mezcla, diluir hasta 20 mL y agitar continuamente durante 30 minutos.

La adición de $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ (ac) previene que el sedimento absorba a los metales extraídos.

Quinto licor—residuos

Se trata con una mezcla de ácidos, principalmente fluorhídrico y perclórico HF—HClO₄. Se aplica mediante tres series, con evaporación a sequedad entre cada uno de los tratamientos, las cantidades son 2 mL de HClO₄ y 10 mL HF, un segundo ataque con 1 mL de HClO₄ y 10 mL de HF, un tercero de 1 mL de HClO₄. Finalmente se ataca con 25 mL de HCl 12 N.

APÉNDICE II
NORMA 4500—S D DE AMERICAN PUBLIC HEALTH
ASSOCIATION PARA CUANTIFICAR SULFUROS

Tratamiento Previo

Debido a la alta volatilidad y facilidad de oxidación de los sulfuros es necesario adicionar conservadores. Por ello a las muestras se adicionan 4 gotas de solución de acetato de zinc, $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2$, y de carbonato de sodio, Na_2CO_3 , en una botella de 100 mL se llena a derrame la muestra, cuidando de no retener burbujas de aire, se tapa, se agita y se guarda en refrigerador a 4° C. De esta manera se forma el sulfuro de zinc precipitado, $\text{ZnS}\downarrow$, a redisolver en el momento del análisis.

Interferencias

Los sulfitos SO_3^{2-} y los tiosulfatos $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en concentraciones mayores de 40 mg/L interfieren con el método, para evitarlo se agregan de 2 a 6 gotas de cloruro férrico FeCl_3 .

“La presencia de sulfuro, S^{2-} en cientos de miligramos por litro inhibe completamente la reacción, debiendo efectuarse diluciones con agua destilada recién hervida y fría”¹.

Equipo y Material

Espectrofotómetro doble haz modelo Cintra 5 marca GBS.

Potenciómetro marca Beckmanm modelo Φ 45

Botellas de plástico de 100 mL

Frascos con Gotero

Matraces aforados de 100 mL

Pipetas Volumétricas de 1, 2, 5 y 10 mL

Matraces Erlenmeyer de 250 y 500 mL

Reactivos

—Solución de acetato de zinc. Disolver 22.0 g de $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y aforar a 100 mL.

—Solución de carbonato de sodio. Disolver 5 g Na_2CO_3 anhidro en 100 mL de agua destilada.

—Solución primaria de sulfuro. Pesar 7.99 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, disolverlo y aforar a 1000 mL. Esta solución contiene 1 mg de S^{2-} por mL. Se debe preparar diariamente.

—Solución operativa de sulfuro. Tomar 10 mL, o una alícuota que contenga aproximadamente 10 mg de sulfuro, de la solución anterior y diluir en 1,000 mL con agua recién hervida y fría. Esta solución contiene 10 μg de S^{2-} por mL. Valorar con solución de yodo.

—Solución de yodo 0.025 N. Disolver 20 ó 25 g de yoduro de potasio, KI, en un poco de agua y pesar sobre esa solución 3.175 g de yodo resublimado, disolver y aforar a 1000 mL con agua destilada.

—Solución de tiosulfato de sodio 0.025 N. Disolver 6.205 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 1 L de agua recién hervida y fría, agregar 0.4 g de NaOH como conservador y mantenerlo al abrigo de la luz.

¹ Norma 4500— S^{2-} C Pretatamiento de muestras para eliminar sustancias que pueden interferir o para concentrar el sulfuro, p. 4—219.

—Solución de dicromato de potasio 0.025 N. Pesar 1.226 g de $K_2Cr_2O_7$, previamente secado durante 2 horas a $103^\circ C$, disolverlo en 1 L.

—Solución de almidón. Disolver 5 g de almidón en un poco de agua fría y adicionarlos con agitación en 800 mL de agua hirviendo, continuando con la agitación y ebullición por unos minutos. Cuando se enfríe aforar a 1000 mL, dejad reposar y utilizar el sobrenadante. Agregar como conservador 1.25 g/L de ácido salicílico o unas gotas de tolueno o metil—benceno.

Valoración de Reactivos

Valoración de la solución de sulfuros

Tomar 100 mL de solución estándar de sulfuro y un matraz Erlenmeyer de 250 mL adicionarle 10 mL de solución de yodo 0.025 N y dos gotas de HCl.

Para determinar el yodo residual adicionar con bureta solución de $Na_2S_2O_3$ hasta la presentación de un color amarillo, entonces agregar 1 mL de indicador almidón y continuar la valoración a decoloración total. Analizar un blanco de agua con los reactivos.

$$S = \text{mg/L} = (10.0 - C - D) \cdot 4$$

Donde

C = Mililitros de $Na_2S_2O_3$ 0.025 N

D = Mililitros de yodo 0.025 N usados en el blanco.

Valoración de solución de tiosulfato de sodio

En un Matraz Erlenmeyer de 500 mL adicionar 20 mL de solución de $K_2Cr_2O_7$ 0.025 N, 2 g de KI, 100 mL de agua destilada, 10 mL de H_2SO_4 1:10; reposar la mezcla 5

minutos al abrigo de la luz, diluir a 400 mL y valorar con el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.025 N el yodo liberado en la reacción Redox.

$$N \text{ de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = [(\text{mL de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) * 0.025] / \text{mL de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3.$$

$$N \text{ de } \text{I}_2 = [(\text{mL de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * (N \text{ de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] / \text{mL de } \text{I}_2.$$

Procedimiento

La muestra refrigerada se lleva a temperatura ambiente sin calentamiento, si la muestra contiene sulfuros éstos deberán estar precipitados, por lo que le decanta cuidadosamente el sobrenadante y en su lugar se adicionan 40—50 mL de agua destilada recién hervida y fría, seguidos inmediatamente por 1 mL de solución N, N—dimetil—1, 4—fenilendiamina y 2 gotas (0.10 mL) de FeCl_3 . Agitar una sola vez, transcurrido un minuto añadir 1.5 mL de fosfato de amonio monoácido, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, homogeneizar la solución y aforar en un matraz *ad hoc* a 100 mL. Dejar reposar/pasar 5 minutos para el desarrollo máximo del color.

Para trazar la curva patrón preparar los estándares adicionando a matraces aforados de 100 mL, 50 mL de agua destilada recién hervida y fría, 1 mL de solución N, N—dimetil—1, 4—fenilendiamina y 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 7.0 y 10.0 mL de la solución estándar de sulfuros de 10 $\mu\text{g/mL}$, agitar cada matraz una sola vez y aguardar un minuto para añadir 2 gotas (0.10 mL) de FeCl_3 y aforar con agua destilada recién hervida y fría.

Medir la absorbancia de los estándares a 670 nm en una celda de 1 cm de longitud de paso óptico y trazar la curva de absorbancia vs concentración.

Cálculos

Determinar la absorbancia de las muestras y transformar a concentración promedio de la curva patrón. Calcular la concentración real de sulfuros por medio de

$$S = \text{mg/L} = C * 100/V$$

Donde

C = Concentración de S^{2-} leída en mg/L

V = Volumen original de la muestra.



Incongruencias

La normativa de American Public Health Association mencionada presenta una serie de errores de naturaleza química, lo cual se evidencia de considerar el contenido del apéndice III del presente trabajo.

Por otra parte, sí bien la norma original precisa las concentraciones de $FeCl_3$ y $N-N$, fenil etilendiamina, en la versión del Manual de Geofísica citado en la bibliografía se omiten a las mismas.

APÉNDICE III

MÉTODO DE XOCHIQUETZALLI PARA VALORACIÓN DE SULFUROS EN MEDIO ACUOSO

Este método es de tipo yodimétrico, por ende, se deben respetar todas y cada una de las peculiaridades exigidas por la naturaleza química de los reactivos, lo cual revelará a lo largo y ancho del mismo otros errores de la Norma 4500—S D de American Public Health Association ya transcrita.

Almidón operativo

En solución acuosa el yodo se encuentra como yodo—yoduro, I_3^- , “el almidón reacciona con el yodo en presencia del yoduro, dando un complejo de adsorción de color azul”², perceptible a concentraciones tan bajas como 0.05 gr de KI en 100 mL de agua. Incluso se ha reportado que la sensibilidad del almidón al yodo es de 1 a 2×10^{-5} N a 20° C y yoduro de 0.001 N.

La escasez de yoduro y el aumento de la temperatura perjudican notoriamente la formación del complejo azul.

El almidón tiene la ventaja de su bajo costo, se conserva bien con una capa superficial de tolueno; pero es difícilmente soluble en agua fría, el complejo con el yodo es insoluble en agua, por ende no debe agregarse al inicio de la titulación, sino cerca del punto final, casi al decoloramiento. El punto final puede ser inseguro porque algo de yodo puede ser retenido por el almidón.

“El almidón no puede utilizarse como indicador en disolución fuertemente ácida”³ o alcoholizadas porque se hidroliza.

Durante su empleo en titulaciones dentro del laboratorio uno se da cuenta que puede haber diferencia de varios mililitros entre cada titulación efectuada, asimismo, el complejo azul puede ser tan intenso y mezclado con la solución dificultando la visión de proximidad con el punto de vire.

En vista de lo anterior es preferible buscar otro reactivo.

Tetracloruro de carbono y cloroformo

Se ha observado que a 25° C un litro de agua disuelve 0.335 gr de yodo, el mismo volumen de tetracloruro de carbono, CCl₄, puede contener 28.5 gr, es decir, el CCl₄ es 85 veces mejor solvente del yodo que el agua, por ende en el orgánico la solución es fuertemente coloreada de rojo—violeta, constituyendo un ensayo mucho más sensible que el del almidón, al grado de poder “detectarse concentraciones de 1 x 10⁻⁶ N”⁴.

Así, una pequeña cantidad de yodo no detectada por el almidón, puede hacerse fácilmente perceptible en el orgánico, además, a diferencia del almidón, los medios fuertemente ácidos no afectan al CCl₄.

El empleo del CCl₄ significa realizar la titulación del yodo de manera ordinaria hasta la decoloración de la fase acuosa anunciando la proximidad del punto final, entonces se agrega el CCl₄, generalmente en cantidad de un décimo del volumen operativo, debe uno emplear “frascos de 250 mL con tapas de vidrio esmerilado”⁵, preferentemente cónicos, a efecto de poderse agitar para fomentar la reacción del yodo con el reactivo titulante. Las

² VOGEL, Arthur I, Química Analítica Cuantitativa Teoría y Práctica Volumen I Volumetría y Gravimetría, Editorial Kapelusz, Buenos Aires, Argentina, a Edición, 1960, p. 460, 806 p.p.

³ AYRES, Gilbert H., Análisis Químico Cuantitativo, Editorial Harla México, 8ª Edición, 1988, p. 433, 740 p.p.

⁴ AYRES, op. cit. p. 433.

⁵ VOGEL, op. cit., p. 461.

fases se separan y se puede apreciar si persiste la coloración del yodo, así como el vire del indicador orgánico. Resultados igual de satisfactorios se pueden obtener con cloroformo, CHCl_3 .

Desgraciadamente el tetracloruro de carbono es generador de cáncer y tumores, basta superar la exposición de 10 partes por millón por hora para que un individuo pueda presentar probabilidades de adquirir cáncer.

Asimismo es altamente venenoso, no requiriendo para ello su ingesta por vía oral, sino que puede atravesar la piel para incorporarse al torrente sanguíneo. La cantidad de 1.6 mL/m^3 de tetracloruro de carbono devienen en suficientes para generar severos daños a pulmones, riñones, sistema digestivo e hígado. Inhalado incluso puede “causar depresión del sistema nervioso central”⁶. Estudios en trabajadores de Estados Unidos reportan severas lesiones en los órganos y sistemas mencionados, incluso en dosis bajas afecta al sistema nervioso central, genera “daño gastrointestinal severo y puede evolucionar hasta serias lesiones de riñón e hígado”⁷. “Su inhalación concurrente con significativas cantidades de alcohol incrementa la probabilidad de causar lesiones”⁸. El alcoholismo aumenta la sensibilidad del individuo al tetracloruro de carbono, lo cual se traduce en dermatitis y daño a los ojos. El manejo del tetracloruro puede generar “mezclas sensitivamente explosivas”⁹, no sólo a altas temperaturas, sino a temperatura ambiente, especialmente cuando se tiene la presencia de fluoruros. Durante los fuegos de naturaleza eléctrica puede descomponerse en fósgeno, uno de los gases tóxicos más temidos durante la Primera Guerra Mundial.

Decididamente el tetracloruro de carbono, con todo y su buen comportamiento químico ante el yodo—yoduro no es el reactivo recomendado para un manejo seguro respecto a la integridad humana.

⁶ Fire Protection Guide on Hazardous Materials, National Fire Protection Agency, Quincy, Maryland, Estados Unidos, 10ª Edición, 1991, p. 49—49, 704 p.p.

⁷ LEWIS, Richard J., Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials Volumen II, Editor Von Nostrand, Reinhold, Nueva York, Estados Unidos, 8ª Edición, 1995. P. 702.

⁸ The Merck Index, Varios, Editorial Merck & Co. Inc., Whitehouse Station, Nueva Jersey, Estados Unidos, 20ª Edición, 1996, p. 1870.

Por esta razón el Método de Xochiquetzalli se decide a favor de otro reactivo no polar y de manejo mucho menos riesgoso, el cloroformo o triclorometano, CHCl_3 .

El cloroformo presenta las mismas virtudes que el tetracloruro para las yodimetrías, además, su densidad mayor que la de la agua, permite su separación en una capa, facilitando detección del vire de color al momento de la titulación.

Respecto a las cuestiones de salud tenemos lo siguiente:

Si bien el cloroformo se empleó como anestésico, se ha descubierto que su inhalación prolongada genera paro cardiaco, no obstante esta noticia, experimentos con animales demostraron que su exposición durante una hora a concentraciones de 5,000—6,000 partes por millón no causan un trastorno serio. Los vapores causan “dilatación de las pupilas, reduciendo la reacción ante la luz”¹⁰. Un ambiente donde impere 14,000 partes por millón de cloroformo puede ocasionar la muerte en un intervalo de 30 a 60 minutos. Concentraciones de 68,000—82,000 partes por millón generan deceso en minutos. Algunas fuentes lo consideran quizá cancerígeno y degenerador congénito de la estirpe humana.

Respecto a su reactividad, el cloroformo no arde al fuego, “pero se descompone en cloruro de hidrógeno y fósgeno”¹¹. Su capacidad de explosión ante diversos reactivos es menor a la del tetracloruro de carbono. Ninguna de las reacciones explosivas reportadas por la National Fire Protection Agency de Estados Unidos se puede presentar en la determinación de jales mientras no se mezcle con acetona y bases fuertes según Lewis¹².

Por estas razones, el indicador elegido para realizar las reacciones indispensables de determinación del sulfuro en medio acuoso es el cloroformo, no el sugerido por las normas y manuales señalados en la bibliografía.

⁹ LEWIS, op. cit. p. 702.

¹⁰ LEWIS, op. cit 815.

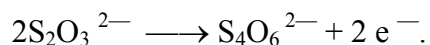
¹¹ Fire Protection Guide on Hazardous Materials, op. cit., p. 49—53.

¹² LEWIS, op. cit 815.

Preparación del tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ac})$

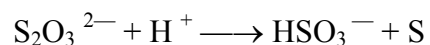
Otro reactivo importante en el método de Xochiquetzalli es el tiosulfato de sodio pentahidratado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, es una sal obtenida pura fácilmente, aunque por su naturaleza eflorescente no se considera como un buen patrón primario, no obstante, en el mercado se puede obtener un producto del 99.99 % de pureza como sal anhidra. La teoría reporta su conservación buena a los 100, 120° C. Para purificar este reactivo en el laboratorio se fundió a 70° C, liberando en el momento de recristalización una pequeña parte de un líquido, posiblemente agua y parte de sal fundida. En el experimento se desechó el líquido y se operó solamente con la sal recristalizada, después de dos tratamientos de desecación llevados a cabo, el resultado final son cristales inmersos en una matriz también de aspecto cristalino.

Esta sal actúa como reductora de acuerdo a la siguiente ecuación iónica:



Por ende el equivalente gramo del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es un mol, es decir, 248.20 gramos.

“El agua destilada común puede contener una dosis de dióxido de carbono”¹³, CO_2 disuelto, originando con ello la siguiente reacción iónica:

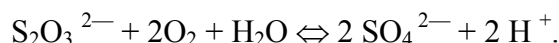


El hidronio proviene de la hidrólisis del ácido carbónico, disponible en el sistema una vez se disuelve al dióxido de carbono en el agua.

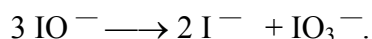
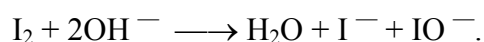
¹³ VOGEL, op. cit., p. 464.

La acción bacteriana puede a su vez generar el bisulfito y el azufre, especialmente por la intervención del *Thiobacillus thioparus*.

Asimismo la adición de bases a pH mayor a 8 acelera la siguiente reacción:



Las mismas bases no sólo reaccionan con el tiosulfato, llegando a atacar al yodo:



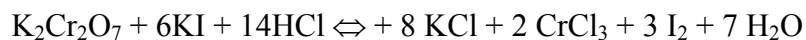
Resulta obvio que las normativas consultadas son erróneas, toda vez que la adición de NaOH, sosa, sólo fomenta la producción del ácido sulfúrico ionizado a partir del tiosulfato de sodio, además de atacar al yodo.

Por ende se deben cumplir las siguientes medidas:

- a) Preparar la solución con agua desgasificada, de pH menor a 6.
- b) Preveer posible descomposición del reactivo por agentes microbianos, especialmente el *Thiobacillus thioparus*.
- c) En vez de alcalís o bórax, adicionar 1 mL de cloroformo, 10 mg de Hg_2I_2 , yoduro mercúrico o 1.0 gr de cianuro mercúrico. En este trabajo se prefiere emplear el primer reactivo. Se rechaza al cianuro mercúrico, $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$, para evitar posible formación de ácido cianhídrico venenoso, HCN en virtud de su futuro trabajo en medio ácido.
- d) Como se trata de un reactivo fotosensible se debe almacenar en completa oscuridad.

Titulación de tiosulfato de sodio con dicromato de potasio y yoduro de potasio

El dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, es reducido por una solución ácida de yoduro de potasio a sal crómica verde, liberándose una cantidad equivalente de yodo, de acuerdo a la siguiente ecuación:

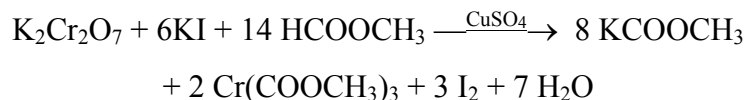


Se ha observado en los experimentos de laboratorio que la anterior reacción es lenta, y el I^- se oxida fácilmente con el aire, más sí se opera con ácidos fuertes. Por ende se debe operar con agua sin oxígeno. Se ha sugerido por diversos autores la adición de hielo seco o de bicarbonato de sodio para fomentar la producción de una atmósfera protectora de CO_2 .

Pero se reconoce que el método es poco eficiente y es mejor “hacer pasar una corriente de dióxido de carbono”¹⁴, CO_2 y en todo caso, procurar hasta donde sea posible mantener tapado el frasco de la titulación.

Asimismo, los experimentos reportados en la bibliografía demuestran que exiguas cantidades de ion cúprico, Cu^{2+} pueden acelerar notoriamente la reacción antes dicha. Además permiten la utilización de un ácido más débil como el $HOOCH_3$, ácido acético, disminuyéndose la oxidación del I^- con el aire. Para casos especiales, limaduras de cobre electrolítico pueden emplearse para los mismos fines.

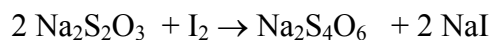
Por tanto se adoptó la siguiente reacción empleando una solución de sulfato cúprico, $CuSO_{4(ac)}$ 0.01 M como catalizador y el $HCOOCH_3$ glacial.



¹⁴ VOGEL, op. cit. 468.

El frasco se tapa mientras concluye la reacción, posteriormente se agrega una cantidad de agua desgasificada para lavar las paredes.

Entonces se adiciona con bureta el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para llevar a cabo la reacción de titulación.



“La decoloración de la solución de yodo es una buena indicación de la proximidad del punto final en una titulación yodométrica, lo que permite agregar el indicador en el momento apropiado”¹⁵, en este caso el cloroformo, CHCl_3 .

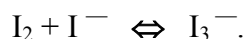
Ahora se debe dejar caer gota a gota el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de la bureta tapando el frasco y agitando vigorosamente, con lo cual se evita pérdidas de este reactivo en forma de sulfatos.

Finalmente se observa nítidamente el punto de vire invirtiendo el frasco tapado, de esta forma el CHCl_3 se asienta en la conicidad para percibir mejor el cambio de color.

Solución de yodo—yoduro

Como se mencionó anteriormente la solubilidad del yodo molecular en agua es baja, además su tensión de vapor es muy apreciable, por tanto las soluciones de yodo van disminuyendo su concentración por volatilización.

Para remediar estos inconvenientes se disuelve el yodo molecular en una solución de yoduro de potasio, KI, cuanto mayor sea la concentración del KI, mayor cantidad de yodo molecular se puede disolver, lo cual se debe a la formación del ion triyoduro o yodo—yoduro.



¹⁵ VOGEL, op. cit. p. 462.

Cuando esta solución opera con un reactivo, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, descomponiéndose todo el yodo—yoduro, de modo que la solución se comporta como si fuera de yodo molecular.

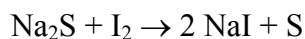
No obstante estas precauciones químicas, se debe guardar la solución de yodo—yoduro perfectamente tapada, absolutamente llena de líquido, además de no exponerse a ningún tipo de luz.

Se titula de la manera sabida con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Yodimetría del patrón de sulfuros

Yodimetría es “la valoración de reductores relativamente fuertes con la disolución patrón de yodo”¹⁶

En la elaboración de un patrón de sulfuros a partir del Na_2S y yodo, la siguiente ecuación describe la reacción correspondiente:



“Para obtenerse resultados satisfactorios debe diluirse la solución de sulfuro”¹⁷, hasta una concentración no mayor a 0.02 N. Concentraciones mayores de 0.02 N hacen que el azufre precipitado capture una porción de yodo, que escapa a la titulación posterior con solución valorada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

La solución de Na_2S se agrega a un volumen conocido de yodo 0.01 N, acidificado y no a la inversa. Se evitan así pérdidas de sulfuro y reacciones laterales.

¹⁶ AYRES, op. cit., p. 437.

¹⁷ VOGEL, op. cit., p. 494.

De acuerdo con los razonamientos anteriores se propone un método para determinación de sulfuros en medio acuoso.

TEXTO DEL MÉTODO DE XOCHIQUETZALLI PARA DETERMINACIÓN DE SULFUROS

Expresado en ecuaciones y palabras de la siguiente manera. Todo el agua empleada es desgasificada.

A.— Deshidratar $K_2Cr_2O_7$ para preparar con él solución 0.1629 N.

B.— Preparar una solución de KI al 10 %.

C.—Preparar la solución de $CuSO_{4(ac)}$ 0.01 M

CH.—Preparar una solución de $Na_2S_2O_3$ de concentración del 0.1 N para futura valoración, una vez concluida agregar uno o dos mililitros de $CHCl_3$ como conservador.

D.—Agregar un volumen de $K_2Cr_2O_7$ por un décimo de $CuSO_4$, dos de $HCOOCH_3$ glacial y 1.2 de KI, en el frasco de punta cónica tapable.

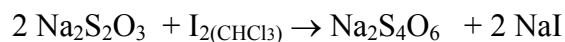
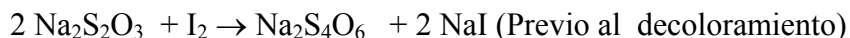
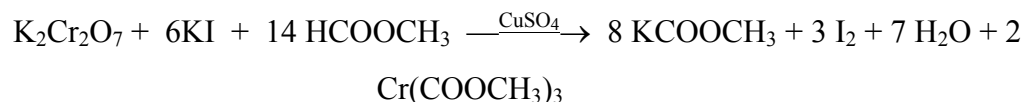
El $CuSO_4$ se debe adicionar al final, y se suministran 10 volúmenes de agua por cada uno de KI procurando lavar las paredes del frasco.

E.—Titular rápidamente con $Na_2S_2O_3$ de concentración desconocida hasta el cercano desvanecimiento visual del yodo—yoduro.

F.—Agregar como indicador el $CHCl_3$ en una cantidad volumétrica de una vez la de $HCOOCH_3$.

G.—Titular lentamente agitando con regularidad el frasco para apreciar el desvanecimiento gradual del color de yodo en el indicador.

H.—Repetir el procedimiento para obtener datos confiables de la molaridad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ac})$. Considerando las siguientes ecuaciones, en todo caso el reactivo limitante es el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



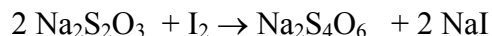
I.—Preparar la solución de KI —libre de IO_3^- — e I_2 metálico resublimado de concentración 0.1 N, 20 gr y 12.7 gr respectivamente por cada litro de solución. Para ello pesar cuidadosamente el I_2 metálico protegiéndose de los perniciosos vapores sublimados, transferir rápidamente a un vaso de precipitados donde ya se encuentre el KI, agregar agua para formar la solución y aforar en el matraz adecuado.

Esta solución se guarda en total obscuridad dentro de frascos pequeños totalmente llenos.

J.—Titular la solución de yodo—yoduro con el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentración conocida, agregando éste con bureta. El analito se encuentra en el frasco de punta cónica y se tapa de cuando en cuando para agitar vigorosamente, se lavan sus paredes con un poco de agua, hasta en cantidad de seis veces el volumen de yodo—yoduro original.

K.—Nuevamente una vez decolorada o casi, agregar a la solución el CHCl_3 como indicador y seguir hasta el vire.

Calcular la concentración del yodo teniendo en cuenta la siguiente ecuación:



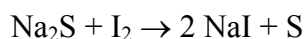
L.—Preparar la solución de 100 p.p.m. de Na_2S anhidro. Generalmente los reactivos comerciales declaran el grado de hidratación del reactivo, pero debido a su naturaleza fuertemente higroscópica, cualquier dato proporcionado por el productor no es confiable, por tanto se recomienda deshidratar en estufa durante cinco horas el Na_2S , liberando una importante cantidad de agua, la cual debe desecharse antes de que el sedimento viscoso se disuelva en la misma, se continúa la deshidratación hasta la totalidad. El producto es color paja.

La solución obtenida debe emplearse a la menor brevedad posible, pues en unas cuantas horas se descompone y es fotosensible.

LL.—Extraer una alícuota de Na_2S para formar nueva solución de concentración nunca superior al 0.02 N.

M.—Valorar la última solución de sulfuros obtenida. Se coloca un volumen conocido en el seno de una alícuota de yodo—yoduro, luego se titula la mezcla con Na_2SO_3 de la forma consabida.

N.—Se realizan los cálculos correspondientes, se observa que el volumen empleado en la anterior titulación de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ siempre es menor a los pasos J y K, si los volúmenes de yodo—yoduro empleados son los mismos, lo cual se recomienda ampliamente. Asimismo considere la siguiente reacción:



Ñ.—Preparar la solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de concentración 12.50 %.

O.—Preparar una solución de 100 mL de H_2SO_4 1:1, para disolver en ella 1.35 gr de N, N—dimetil—1, 4—fenilendiamina. Este es el indicador incoloro que acomplejará al S^{2-} formando una molécula azul intensamente visible. Se debe guardar en la oscuridad y perfectamente tapado.

P.—A partir de la solución de Na_2S perfectamente titulada preparar cinco alícuotas para estándares pertenecientes al intervalo cerrado por ambos extremos de 0 a 30 partes por millón, siendo el extremo izquierdo el límite máximo recomendable para evitar la precipitación del sulfuro.

Q.—Los estándares requieren 1 mL de indicador, un minuto después adicionar 0.1 mL de la solución de FeCl_3 . Una vez hecho lo anterior aforar. Cantidades mayores de los reactivos pueden precipitar al sulfuro metálico o interferir en la lectura. El cero se prepara con todos los reactivos citados en agua pura.

R.—Preparado el complejo azul, se procede a leer en el uv visible en celda de metacrilato en la longitud de los 670 nanómetros.

S.—Finalmente se toman alícuotas de las muestras a analizar y se repite el procedimiento a partir del paso Q.

APÉNDICE IV

DETERMINACIÓN DE HIERRO ACORDE AL MANUAL PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO DE AGUAS NATURALES EN EL CAMPO Y EN EL LABORATORIO INSTITUTO DE GEOFÍSICA UNAM

Interferencias

Existen tres grupos primordiales de interferencias en la cuantificación del hierro en solución por ultravioleta visible.

El primer grupo constituido por los iones cianuro CN^- , nitrito NO_2^- y fosfato PO_4^{3-} y agentes oxidantes fuertes, se elimina hirviendo la muestra en presencia de ácido clorhídrico $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ e hidroxilamina.

El segundo grupo se integra por contaminantes orgánicos y se elimina por digestión ácida con peróxido de hidrógeno H_2O_2 , ácido sulfúrico $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})}$ y ácido nítrico $\text{HNO}_{3(\text{ac})}$.

El tercer grupo se forma con los aniones capaces de formar complejos estables con el hierro, Fe, éstos se eliminan por extracción con éter isopropílico en medio ácido, con alta concentración de cloruros.

El cuarto grupo lo constituyen “bismuto, cadmio, mercurio, molibdato y plata; precipitadores de la fenantrolina”¹⁸.

¹⁸ Norma 3500—Fe D Método de Fenantrolina, p. 3—66.

El quinto grupo lo constituyen las concentraciones de cromo y zinc diez veces mayores que las de hierro. Cobalto y cobre interfieren si su concentración es mayor a 5 mg/L y el níquel en 2 mg/L.

Equipo y Material

Espectrofotómetro doble haz modelo Cintra 5 marca GBS.

Parrilla eléctrica

Mascarilla contra vapores ácidos.

Vasos de precipitados de 50, 100 y 150 mL

Vidrios de reloj

Perlas de ebullición

Embudos de separación

Embudos de filtración rápida

Pipetas volumétricas

Pipetas graduadas

Probetas graduadas

Matraces aforados de 50, 100 y 1,000 mL

Papel filtro cualitativo

II.9.2—Reactivos

$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc})$.

$\text{NH}_3(\text{conc})$.

H_2O_2 (33%)

Éter isopropílico

Hidróxido de amonio, $\text{NH}_4\text{OH}(\text{con})$

Acetato de amonio $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$.

Ácido acético HCOOCH_3 .

Clorhidrato de 1,10—fenantrolina.

Solución de hidroxilamina. Disolver 10 gr de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, hidroxilamina en 100 mL de agua destilada.

Solución amortiguadora de acetatos. Disolver 250 gr de $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$, acetato de amonio, en 150 mL de H_2O destilada, añadir 700 mL de HCOOCH_3 glacial y aforar a un litro.

Solución de fenantrolina. Disolver 100 mg de clorhidrato de 1,10—fenantrolina en 100 mL de H_2O destilada con agitación y calentamiento a 80°C . Si no se desea calentar pueden utilizarse 2 gotas de HCl .

Solución primaria de hierro. Pesar 0.1405 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (Sal de Mohr) previamente secado y disolverlo en 200 mL de solución de 2 mL de H_2SO_4 concentrado por 200 mL de H_2O . Aforar a 1 L con H_2O destilada. Esta solución contiene 20 mg/L de Hierro.

Solución operativa de hierro. “Tomar 25 mL de la solución primaria y diluirlos a 100 mL con H_2O destilada”¹⁹. Preparar cada vez esta solución. Contiene 5 mg/L de Fe.

Procedimiento

Pretratamiento de la Muestra

En las muestras que sólo presentan interferencias del Primer grupo se recomienda efectuar el método corto que es el empleado en el presente caso.

Cuando se presenta materia orgánica, como única interferencia, debe realizarse digestión ácida y después la reducción; en cambio, si existen aniones complejantes, sin indicio de materia orgánica, puede efectuarse la extracción por resina seguida por reducción, este es llamado método largo de la norma 3500—Fe citada.

¹⁹ Norma 3500—Fe D Método de Fenantrolina, p. 3—67.

Sí las muestras presentan los cinco grupos de interferencias debe hacerse la digestión ácida, seguida por la extracción y la reducción.

Método Corto

Tomar una alícuota de 50 mL de la muestra y añadir, en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, 2 mL de ácido clorhídrico concentrado, HCl; 1 mL de clorhidrato de hidroxilamina y unas perlas de ebullición. Calentar a ebullición y continuar hasta reducir el volumen a 15—20 mL. Enfriar a temperatura ambiente y transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 100 mL, adicionar 10 mL de amortiguador de acetato y 10 mL de clorhidrato de 1,10—fenantrolina, aforar con agua destilada y para máximo desarrollo de color esperar 15 minutos.

Digestión Ácida

Tomar una alícuota de la muestra y en un vaso de precipitados de 150 mL concentrarla a aproximadamente 20 mL. Considerar el volumen de la alícuota de acuerdo a la tabla A—IV—1 y sí el volumen requerido para la digestión es muy grande, ir acondicionando en partes para lograr evaporar la muestra sin pérdida de sales.

Tabla A—IV—1

Concentración de Fe aproximada (mg/L)	Volumen de Alícuota mL
1	1000
1—10	100
10—100	10
100—1000	1

Fuente: Manual de Geofísica.

En caso de que el volumen sea inferior a 20 mL al diluir con agua destilada a aproximadamente este valor.

Añadir a la alícuota concentrada unas gotas de rojo de metilo y acidificar con H_2SO_4 , adicionar 5 mL de HNO_3 seguidos de 2 mL de H_2O_2 al treinta por ciento y unas perlas de ebullición, concentrar hasta 15—20 mL y enfriar.

Añadir nuevamente, 5 mL de HNO_3 más 10 mL de H_2SO_4 y calentar ligeramente sobre una parrilla hasta desprendimiento de vapores blancos de SO_3 . Enfríar la solución a temperatura ambiente y diluir a 50 mL con agua Destilada; sí es necesario calentar levemente la solución para total disolución de sales, Filtrar al través de vidrio sinterizado o filtros de porcelana y enjuagar el vaso de la digestión con cinco pequeñas porciones de agua destilada, pasando los lavados al través del filtro. Juntar los filtrados y en un matraz aforado de 100 mL llevar a la marca.

Extracción

Tomar 10 mL de la muestra digerida, verterlos en un embudo de separación de 250 mL y añadir 15 mL de HCl , mezclar y permitir que la mezcla tome la temperatura ambiente.

Extraer el Fe de la mezcla anterior con 25 mL de éter isopropílico agitando durante 30 segundos; drenar sobre otro embudo de separación la fase acuosa y agitar, nuevamente, con 25 mL de éter isopropílico. Recibir en un vaso de precipitados la capa acuosa y juntar los dos extractos orgánicos en el primer embudo. Depositar la solución acuosa dentro del embudo vacío y someter, por tercera vez, a extracción con 25 mL de éter isopropílico. Desechar la fase acuosa y mezclar los extractos.

Para tener el Fe en solución acuosa adicionar a los extractos 25 mL de agua destilada, agitar durante 30 segundos y recibir la fase acuosa en un matraz aforado de 100 mL, repetir la operación con otros 25 mL de agua destilada juntando los extractos.

Reducción

A la solución resultante de la extracción añadirle 2 mL de hidroxilamina, permitir reposar durante 15 minutos y continuar con la formación del complejo colorido.

Desarrollo del color

Para efectuar la reacción de complejación, añadir 10 mL de solución amortiguadora de acetatos y 5 mL de clorhidrato de 1,10—fenantrolina.

Sí la solución del Fe es muy ácida puede adicionarse solución de acetato de sodio trihidratado, $\text{NaCOOCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ al 20 % en vez de la amortiguadora. Debe verificarse que el pH de reacción sea de 3—4 para optimizar la formación del complejo.

La solución con el pH ajustado se diluye a 100 mL con agua destilada y después de 30 minutos se lee la absorbancia a 510 nm.

Curva operativa

Tomar 0.0, 2.0, 5.0, 10.0 y 15.0 mL de la solución estándar de 5 mg/L de Fe y añadir 1 mL de hidroxilamina, reposar por 15 minutos, agregar 10 mL de solución amortiguadora de acetatos, 5 de fenantrolina, llevar a 100 mL, permitir el máximo desarrollo de color. Así se obtienen las soluciones de 0.0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 y 1.5 mg/L de Fe.

Leer la absorbancia de los estándares a 510 nm, utilizando una celda de 1 cm, trazar la curva de absorbancia contra concentración.

Cálculos

Leer la absorbancia de las muestras y tomar la concentración correspondiente de la curva estándar.

Método corto

$$\text{Fe mg/L} = [(\text{mg/L Leídos}) * 100] / \text{mL de la muestra.}$$

Método largo para digestión ácida.

$$\text{Fe mg/L} = [(\text{mg/L Leídos}) * V_2 * 100] / [V_1 * V_3]$$

Donde

V_1 = Volumen Original de la Digestión

V_2 = Volumen Final de la Digestión

V_3 = Mililitros de la Alícuota sometida a Extracción.

APÉNDICE V

DETERMINACIÓN DE SULFATOS—MÉTODO 375.4 E.P.A.

Los minerales de piritita no tienen al sulfato en forma natural, éste se puede formar por la acción de bacterias e intemperismo, como ya se asentó en el capítulo anterior, por ende en este texto se considera interesante la cuantificación de la cantidad disponible de sulfato, sin intervención bacteriana, en virtud de ser la base conjugada del ácido sulfúrico, cuya existencia es reconocida por la bibliografía como coadyuvante en la acidificación de las aguas provenientes de los relaves.

Método Turbidimétrico

Interferencias

La materia suspendida en exceso puede eliminarse por filtración y el color se corrige corriendo un blanco de la misma muestra sin añadir el cloruro de bario, BaCl_2 . Sílice, SiO_2 en concentraciones mayores de 500 mg/L y elevadas concentraciones de materia orgánica pueden impedir la formación total del sulfato de bario BaSO_4 , y por tanto la determinación de sulfato.

Material y Equipo

Balanza Analítica

Capsulitas para Pesar

Vasos de Precipitados de 150 mL

Matraces aforados de 100 mL

Pipetas Volumétricas de 5, 10, 25 y 50 mL

Cronómetro

Agitador magnético con mosca

Espectrofotómetro doble haz modelo Cintra 5 marca GBS.

Reactivos

—Solución acondicionadora. Mezclar 50 mL de glicerol con 30 mL de HCl (conc), 300 mL de agua destilada, 100 mL de etanol, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ al 95 % y 75 g de cloruro de sodio, NaCl.

—Cristales de cloruro de bario, BaCl_2 , 20—30 mallas.

—Solución operativa de sulfatos. “Disolver 1.479 g de sulfato de sodio anhidro, Na_2SO_4 en un matraz aforado de 1000 mL²⁰, aforar con agua destilada. Esta solución contiene 100 mg/L de SO_4^{2-} .”

Procedimiento

Tomar una alícuota de la muestra en el rango de 0.1 a 0.4 mg de SO_4^{2-} , llevarla en un vaso de precipitados a 80 mL aproximadamente de agua destilada. Adicionar 5 mL de solución acondicionadora, 130 ± 10 mg de BaCl_2 y agitar durante 1 minuto a velocidad constante. Transcurrido el minuto aforar rápidamente en un matraz de 100 mL. Homogeneizar la solución e inmediatamente leer la absorbancia a 420 nm durante 4 minutos a intervalos de 30 segundos.

Generalmente la máxima turbidez se obtiene a los 2 minutos y se mantiene constante del minuto 3 al 10 cuando la concentración es pequeña, considerar la lectura máxima dentro de los primeros cuatro minutos.

Para realizar la curva de calibración tomar, independientemente, 0, 10.0, 20.0, 30.0 y 40.0 mL de la solución de Na_2SO_4 y tratar a cada una de acuerdo al procedimiento anterior para obtener concentraciones de 0, 10.0, 20.0, 30.0 y 40.0 mg/L de SO_4^{2-} . Trazar

la curva patrón de absorbancia y determinar la concentración de las muestras por comparación con la curva.

Es recomendable ajustar con el blanco cada 3 a 4 lecturas, y tener especial cuidado en la cantidad de BaCl_2 pesada y en la homogeneización completa de la solución.

Límites de Detección

Aunque algunos manuales consideran a 1 mg/L como límite inferior y 50 ó hasta 100 mg/L de $\text{SO}_4^{=}$ como límite superior es preferible trabajar en el rango de 10 a 40 mg/L ya que en este intervalo la curva trazada presenta un comportamiento lineal satisfactorio.

Sí es necesario trabajar a concentraciones menores de 10 mg/L se recomienda utilizar 128 ± 2 mg de BaCl_2 y no rebasar el límite inferior de 2.5 mg/L.

²⁰ DEAN ADAMS, V. Water & Wastewater Examination Manual, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, Estados Unidos, 1ª Edición, 2ª Reimpresión, 1991, p. 153, 247 p.p.

APÉNDICE VI

POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN POR PRESENCIA DE ANIONES HIDRÓXIDO, CARBONATO Y BICARBONATO MÉTODO 310 DE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY

La problemática de la evaluación del potencial de contaminación ácida por agua de relaves implica la posibilidad de que en la misma se produzcan reacciones de neutralización por las bases contenidas en los jales, por tanto se requiere la cuantificación de aquellas para determinar el mencionado parámetro NP, potencial de neutralización.

Particularidades

El segundo lixiviado obtenido se debe conservar refrigerado a 4° C y analizar preferencialmente de inmediato para evitar la precipitación de carbonatos, las normas consideran que una estudio antes de 4 días de obtenido aún es confiable.

Equipo y Material

Parrilla Eléctrica

Matraces Erlenmeyer de 125, 250 y 1,000 mL

Matraz Aforado de 1,000 mL

Pipetas Volumétricas de 50, 25 y 10 mL

Bureta

Frascos con Gotero

Potenciómetro marca Beckman modelo Φ 45.

Reactivos

—Agua destilada libre de CO₂. Si no se dispone de equipo desgasificador, hervirla durante 15 minutos, enfriarla y guardarla del aire, su conductancia debe ser menor a 2 microsiemens/cm y pH inferior a 6. Todos los reactivos deben prepararse con agua tratada de esta manera.

—Solución primaria ácida. Diluir 8.3 mL de HCl_(conc) ó 2.8 mL de H₂SO_{4(conc)} aforando a 1000 mL, así se obtiene una solución de concentración 1 Normal.

—Solución operativa ácida. Tomar 200 mL de la solución primaria ácida, llevarla a 1,000 mL con agua destilada. La concentración obtenida es de 0.020 N. Estandarizar con solución de Na₂CO_{3(AC)} 0.05 N

—Solución normalizadora de Na₂CO₃ 0.05 N. Secar durante la noche a 140° C el Na₂CO₃ anhidro. Pesar 2.5 g diluir y aforar con agua destilada a 1,000 mL.

—Indicador de fenoftaleína.

Sí se dispone de la sal disódica de fenoftaleína pesar 500 mg y diluir a 100 mL con agua destilada.

Sí se cuenta con la fenoftaleína pesar 500 mg, disolverlos en 50 mL de etanol llevándolos a un volumen final de 100 mL con agua.

—Indicador mixto de rojo de metilo y verde de bromocresol

Sí se dispone de la sal disódica de ambos pesar “20 mg de rojo de metilo y 100 mg de verde de bromocresol y disolver con 100 mL de agua”²¹.

²¹ DEAN ADAMS, op. cit. p. 77.

De contar con los indicadores como tales, pesar 20 mg de rojo de metilo, 100 mg de verde de bromocresol y disolver en 100 mL de etanol.

Procedimiento

Normalización del ácido 0.02 N

Verter 25 mL de la solución normalizadora de Na_2CO_3 0.02 N en un matraz Erlenmeyer, adicionar 0.15 mL —tres gotas— de la mezcla de indicadores rojo de metilo—verde bromocresol, adicionar con bureta el ácido, mientras el indicador vira de azul verdoso a azul caribeño y de éste a gris claro, entonces la solución se somete a ebullición durante 2 minutos, continuar con la valoración agregando el ácido gota a gota sobre la muestra caliente hasta obtener un color gris rosado, finalmente un rojo intenso.

La normalidad del ácido se calcula con la fórmula:

$$\text{Normalidad de ácido} = \frac{(\text{mL Na}_2\text{CO}_3) * (\text{N Na}_2\text{CO}_3)}{(\text{mL de ácido})}$$

Alcalinidad a la fenolftaleína

Verter una alícuota de la muestra en un matraz Erlenmeyer y adicionar 0.15 mL —tres gotas— de fenolftaleína, si se presenta color rosa fuerte adicionar lentamente ácido con la bureta hasta desaparición del color.

Tabla A—VI—1. Vire de indicadores y pH respectivo

Indicador	—Log [H ⁺] de punto de equivalencia	Cambios de color
Fenofaleína	8.3	Rosa mexicano → transparente.
Indicador mixto	5.0	Azul—verde → caribeño azul con gris
Rojo de metilo—	4.8	→ rosa grisáceo
verde de bromocresol	4.6	→ rosa claro
Anaranjado de metilo	4.6	Amarillo → naranja
	4.0	→ rosa

FUENTE. Dean Adams, op. cit., p. 77.

Alcalinidad Total de la Muestra

Sobre la muestra en la que se determinó la alcalinidad a la fenolftaleína se adiciona 0.15 mL —tres gotas— de la mezcla de indicadores rojo de metilo—verde bromocresol y agregar ácido hasta la aparición de color gris claro, someter a ebullición durante 2 minutos y continuar la titulación sobre la muestra caliente, con agitación, añadiendo el ácido gota a gota hasta que la solución presente un color gris rosado que persiste finalmente como rosa intenso.

Cálculos

Alcalinidad a la fenolftaleína como mg/L de CaCO₃ = F

$$F = (\text{mL de ácido} * \text{Normalidad de ácido} * 50,000) / \text{mL de Muestra.}$$

Alcalinidad Total como mg/L de CaCO₃ = T

$$T = (\text{mL Totales de ácido} * N \text{ ácido} * 50,000) / \text{mL de muestra}$$

Para determinar la alcalinidad producida por las diferentes especies se utiliza la tabla A—VI—2, citada por la propia norma.

Tabla A—VI—2. Relaciones de alcalinidad.

Resultado de la Valoración	Alcalinidad como mg/L de CaCO ₃		
	Por OH ⁻	Por CO ₃ ²⁻	Por HCO ₃ ⁻
F = 0	0	0	T
F < ½ T	0	2F	T — 2F
F = ½ T	0	2F	0
F > ½ T	2F — T	2(T — F)	0
F = T	T	0	0

FUENTE. Método 310 de Environmental Protection Agency

Para calcular las concentraciones en mg/L de las diferentes especies originantes de la alcalinidad se utiliza la tabla A—VI—3, de la norma.

Tabla A—VI—3. Cálculo de concentraciones.

Resultado de la Valoración	Concentraciones en mg/L		
	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
F = 0	0	0	T * 1.22
F < ½ T	0	F * 1.2	(T — 2F) * 1.22
F = ½ T	0	F * 1.2	0
F > ½ T	(2F — T) * 0.34	2(T — F) * 0.6	0
F = T	T * 0.34	0	0

FUENTE. Método 310 de Environmental Protection Agency

En vez de los indicadores se puede utilizar un medidor de pH de ajuste automático a los cambios de temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

Acid Mine Drainage Prediction—Technical Document, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., Estados Unidos, 48 p.p., 1994.

ARMIENTA, M.A., ZAMORA, V., JUÁREZ, F., Manual para el Análisis Químico de Aguas Naturales, en el Campo y en el Laboratorio, de la Serie Docencia y Divulgación Número 4, Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México, 2ª Reimpresión, Marzo de 1996.

AYRES, Gilbert H., Análisis Químico Cuantitativo, Editorial Harla, 8ª Edición, México, 1988, 740 p.p.

COTORAS, D., La enfermedad de los relaves, Induambiente, [4], páginas 20—27, 1996.

DEAN ADAMS, V. Water & Wastewater Examination Manual, Lewis Publishers, 1ª Edición, 2ª Reimpresión, Chelsea, Michigan, Estados Unidos, 1991, 247 p.p.

DOMÍNGUEZ GARCÍA—BAQUERO E., Lixiviación de metales pesados desde puntos con contaminación residual en la cuenca del Guadamar, Editores J.J. López y M. Quemada, Córdoba, España, 2001.

DRÖSCHER, Vitus B., Sobrevivir, Editorial Planeta, 2ª Edición, Barcelona, España. septiembre de 1980, 296t p.p.

El legado del drenaje ácido en la minería, página de la Internet consultada en marzo de 2003, auspiciada por Netfirms Web Hostings.
www.sospatagonia.netfirms.com/informes/legados.html

Fire Protection Guide on Hazardous Materials, National Fire Protection Agency, Quincy, Maryland, Estados Unidos, 10ª Edición, 1991, 704 p.p.

FLASCHKA H. A., Química Analítica Cuantitativa Volumen 1 Introducción a los Principios, Compañía Editorial Continental S.A., 1ª Edición, 1973, 634 p.p.

FRITZ, James S., Química Analítica Cuantitativa, Editorial Limusa, 3ª Edición, 1979, 786 p.p.

GUERRERO ROJAS, José J., Biotecnología en la disolución y recuperación de metales, Primer Congreso Peruano de Biotecnología y Bioingeniería, Trujillo, Perú, Noviembre 1998.

HINOJOZA DAZA, J., Análisis del Impacto Socioeconómico de la Contaminación del Río de la Ribera—Pilcomayo, MEDMIN, Potosí, Bolivia, 1995.

Inventario de minas inactivas de Departamento de Puno, Ministerio de Energía y Minas de Perú y Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica, Proyecto eliminación de pasivos ambientales, Perú, Junio—2001.

Inti Raymi: el oro y la plata se explota a cielo abierto, La Razón, La Paz, Bolivia, domingo 17 de septiembre de 2000.

KLEINMAN, Robert, Drenaje ácido de la minería, Consejo de Minas de E.E.U.U. para la Investigación de Métodos de Control de carbón y Minas Metálicas, Estados Unidos, julio de 1989.

LEWIS, Richard J., Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials Volumen II, Editor Von Nostrand, Reinhold, 8ª Edición, Nueva York, Estados Unidos, 1995.

Lixiviación de Oro: Aspectos químico—ambientales relevantes. Página de Internet consultada en marzo de 2003, patrocinada por Netfirms Web Hosting. www.sospatagonia.netfirms.com/INFORMES/lixia.html

Monitor de Radio Red—Emisión Nocturna, 18:00 a 21:00 del día 27 de febrero de 2006.

Norma Oficial Mexicana NOM—141—SEMARNAT—2003.

Página de la red internacional de cómputo auspiciada por la Sociedad Ambiental de Kootenay Este (EKES), <http://www.cyberlink.bc.ca/~ekes/>

PEÑALOZA, María del Socorro, Problemas ambientales de la minería boliviana, Editor Fundación MEDMIN, La Paz, Bolivia, 1ª Edición, 2001.

PINTO, Lúcio Flávio, Brasil: La hazaña y la falla del cobre de Carajá, World Rainforest Movement, Montevideo, República Oriental del Uruguay, [Boletín 86], septiembre de 2004.

REECE, Beverly, "Contaminación perpetua", Clementine, Washington, DC, Estado Unidos, 1995.

Reporte del estado del medio ambiente en la Columbia Británica, 1993, Gobierno de la Columbia Británica, Victoria, Canadá, 1994.

SÁNCHEZ, Luis Enrique, Drenaje de minas al cielo abierto, Aspectos geológicos de protección ambiental, UNESCO, 1ª Edición, 1995.

SANDELL, E. B., Determination of Traces of Metals, Editorial Interscience Publishers Inc., 2ª Edición, Nueva York, Estados Unidos, 1959, 673 p.p.

TESSIER, A. Sequential Extraction Procedure for de Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, **51**, [7], páginas 844 a 851, junio de 1979.

SMITH, Mark E., autor y editor, Problemas potenciales en lixiviación en botaderos, Lima, Perú, 2003.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 18ª Edición, Washington D.C., Estados Unidos, 1992.

The Merck Index, Merck & Co. Inc., 20ª Edición, Whitehouse Station, Nueva Jersey, Estados Unidos, 1996.

VOGEL, Arthur I, Química Analítica Cuantitativa Teoría y Práctica Volumen I Volumetría y Gravimetría, Editorial Kapelusz, 1ª Edición, Buenos Aires, Argentina, 1960, 806 p.p.