



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTABILIZACIÓN DE SUELOS IMPACTADOS POR ACTIVIDADES
MINERO-METALÚRGICAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

MIRIAM ELIZABETH LAMAS COSÍO



MÉXICO, D.F. 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: María Isabel Gracia Mora**

VOCAL: **Profesor: Héctor Ariel Rico Morales**

SECRETARIO: **Profesor: Agueda Elena Ceniceros Gómez**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Ricardo Flores Hernández**

2º SUPLENTE: **Profesor: Carolina Flores Ávila**

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

ASESOR DEL TEMA

Dra. Agueda Elena Ceniceros Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz

SUSTENTANTE:

Miriam Elizabeth Lamas Cosío



*"UN CIENTÍFICO EN SU LABORATORIO NO ES SOLO UN TÉCNICO
ES TAMBIÉN UN NIÑO COLOCADO ANTE FENÓMENOS NATURALES
QUE LE IMPRESIONAN COMO UN CUENTO DE HADAS"*

MARIE CURIE

"NO HAY QUE TEMER A NADA EN LA VIDA, SOLO HAY QUE COMPRENDER"

MARIE CURIE



ÍNDICE.....	I
ÍNDICE DE TABLAS	4
INDICE DE FIGURAS.....	4
INDICE DE ECUACIONES.....	5
I. INTRODUCCIÓN	6
II. OBJETIVOS.....	8
OBJETIVO GENERAL.....	8
OBJETIVOS PARTICULARES.....	8
III. ANTECEDENTES	9
3.1 SUELO.....	9
3.1.1 GENERALIDADES.....	9
3.1.2 CONTAMINACIÓN DEL SUELO.....	10
3.1.3 FUENTES DE CONTAMINACIÓN DEL SUELO.....	11
3.2 MINERÍA	12
3.2.1 IMPACTO AMBIENTAL DE LA MINERÍA.....	13
3.2.2 LOS METALES EXPLOTADOS	14
3.3 ARSÉNICO	16
3.3.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.....	16
3.3.2 ESPECIES DE AS.....	17
3.3.3 GEOQUÍMICA DEL AS	21
3.3.4 OBTENCIÓN DE AS.....	25
3.3.5 PRODUCCIÓN MUNDIAL.....	26
3.3.6 USOS DEL AS.....	26
3.3.7 IMPACTO AMBIENTAL.....	27
3.3.8 TOXICIDAD	28
3.3.9 NORMATIVIDAD EN SUELOS DEL AS	29
3.4 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DEL SUELO CONTAMINADO	32
3.4.1 TECNOLOGÍA DE TRATAMIENTO.....	32
3.4.2 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR METALES PESADOS.....	33
3.4.3 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR AS.....	37



3.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS	37
3.5.1 ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	37
3.5.2 ESPECTROSCOPIA ATÓMICA DE EMISIÓN POR INDUCCIÓN DE PLASMA ACOPLADO (ICP-OES).....	41
3.5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA-FLAMA.....	45
3.5.4 POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS.....	48
IV. METODOLOGÍA	51
4.1 MUESTREO	51
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE ESTABILIZACIÓN	51
4.2.1 PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS: PH, CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y POTENCIAL.....	51
4.2.2 CONCENTRACIÓN TOTAL DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS (EPT).....	52
4.2.3 FRACCIÓN GEO DISPONIBLE	52
4.2.4 EXTRACCIÓN Y ESPECIACIÓN DE AS	53
4.3 ESTABILIZACIÓN DE As	54
EXPERIMENTO 1.....	54
EXPERIMENTO 2.....	55
EXPERIMENTO 3.....	57
EXPERIMENTO 4.....	58
EXPERIMENTO 5.....	59
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	61
5.2 ESTABILIZACIÓN DE AS	69
EXPERIMENTO 1	72
EXPERIMENTO 2.....	75
EXPERIMENTO 3.....	76
EXPERIMENTO 4.....	79
EXPERIMENTO 5.....	81
VI. CONCLUSIONES	83
VII. BIBLIOGRAFÍA	85



ÍNDICE DE TABLAS

TABLA III-1 Fuentes de contaminación antropogénica	12
TABLA III-2 Relacion de la actividad minera y su impacto al ambiente.....	12
TABLA III-3 Constantes de acidez a 25°C y fuerza iónica 0 ($pK_a = -\log K_a$)	18
TABLA III-4 Potenciales de Reducción	19
TABLA III-5 Solubilidad de arseniatos	20
TABLA III-6 Minerales de As más frecuentes	21
TABLA III-7 Flujos de As relacionados con el ciclo global del elemento.	23
TABLA III-8 Producción mundial del trióxido de As en toneladas	26
TABLA III-9 Concentraciones de referencia totales (CR_T) por tipo de uso de suelo.....	30
TABLA III-10 Concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CR_S).....	31
TABLA V-1 Caracterización de los parámetros pH, conductividad y potencial	62
TABLA V-2 Concentración total de elementos determinados por FRX en mg/Kg	66
TABLA V-3 Fracción Geodisponible de las muestras determinadas por ICP-OES.	67
TABLA V-4 Concentraciones de As total y geodisponible presentes en las muestras de suelos	68
TABLA V-5 Extracción y especiación de As presente	69
TABLA V-6 Resultados generales del método con los dos oxidantes Fe^{3+} y ClO^-	73
TABLA V-7 Optimización de las condiciones de reacción imponiendo pH ácido de 3 para Fe^{3+} y pH básico de 9 para ClO^-	75
TABLA V-8 Evaluación de la eficiencia de la etapa de oxidación	77
TABLA V-9 Evaluación de la eficiencia de las etapas de precipitación y geodisponibilidad	78
TABLA V-10 Evaluación de la etapa de oxidación con Mn	80

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA III-1 Esquema general de las fracciones que componen al suelo.	10
FIGURA III-2 Diagrama de Pourbaix del As Eh-pH del sistema As-H ₂ O.....	17
FIGURA III-3 a)Especies de As(V) en función del pH b) Especies de As(III) en función del pH	18
FIGURA III-4 Escala FEM	19
FIGURA III-5 Ciclo global biogeoquímico del As.	23
FIGURA III-6 Ciclo aire-suelo para el As	24
FIGURA III-7 Instrumentación de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X	39
FIGURA III-8 A) Instrumentación de espectroscopia atómica de emisión por inducción de plasma acoplado B) Procesos que ocurren en el quemador	43
FIGURA III-9 Diagrama de la instrumentación de un equipo de absorción atómica	46
FIGURA III-10 a)Señal de excitación aplicada en VDP b)Repuesta típica en VDP	49
FIGURA V-1 Diagrama de Pourbaix para el Fe y el As	71
FIGURA V-2 Diagrama de Pourbaix para el Cl y el As.....	72
FIGURA V-3 Diagrama de para el Mn y el As	79



ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	70
Ecuación 2	70
Ecuación 3	70
Ecuación 4	70
Ecuación 5	71
Ecuación 6	71
Ecuación 7	80
Ecuación 8	80



I. INTRODUCCIÓN

La principal fuente de contaminación con As se relaciona a procesos metalúrgicos. El As se encuentra presente en más de 200 minerales, siendo la arsenopirita (FeAsS), la enargita (Cu_3AsS_4), y la tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) las más comunes. En la industria, el As es un subproducto del proceso de la fundición (separación del metal y la roca) de diversos minerales metálicos como el cobalto, níquel, oro, plomo, zinc, cobre.

Varios estudios toxicológicos han demostrado que la toxicidad del As depende de sus formas químicas, estado de oxidación y estado físico. El As existe en el ambiente en diversos estados de valencia, como As(0) o en forma de iones como As(V) arseniato, As(III) arsenito y As(-III) arsina.

Debido al gran impacto del As en la salud humana, los sitios contaminados con este metaloide han recobrado interés mundial. La estabilización de estos sitios requiere de etapas exhaustivas de caracterización, para contar con herramientas suficientes que permitan desarrollar tecnologías de remediación, siendo las más comunes para el As, la formación de sulfuros de As, arseniatos férricos y arseniatos de calcio.



En México, hasta los años 90's operó una planta de cobre y As que producía residuos con elementos potencialmente tóxicos entre ellos: Pb, As y Cd, los cuales impactaron los suelos del sitio de estudio. En este estudio se evaluó un método de estabilización de los suelos impactados por estos residuos metalúrgicos, para su confinamiento como un material de menor toxicidad que el original. El método propuesto se basa en la oxidación de As(III) a As(V) y posteriormente la formación de arseniato de calcio.



II. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Establecer una metodología de estabilización de As presente en un suelo contaminado por actividades minero-metalúrgicas

OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar las características químicas de suelos impactados por actividades metalúrgicas que permitan establecer metodologías de estabilización.
- Establecer las condiciones de pH y oxidante para la oxidación eficiente de As(III) a As(V).
- Confirmar la estabilización del As presente determinando su fracción geo-disponible como lo establece la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.



III. ANTECEDENTES

3.1 SUELO

3.1.1 GENERALIDADES

El suelo es un cuerpo natural compuesto por sólidos (material mineral y orgánico), líquidos y gases que se caracteriza por tener horizontes o capas diferenciales, resultado de las adiciones, pérdidas, transferencias y transformaciones de materia y energía a través del tiempo (Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005).

El suelo es una mezcla de material inorgánico (fracción mineral formada principalmente por arcilla, limo y arena), materia orgánica, agua/aire y organismos vivos. En la FIGURA III-1 se observa de manera general el porcentaje de las fracciones que componen un suelo.

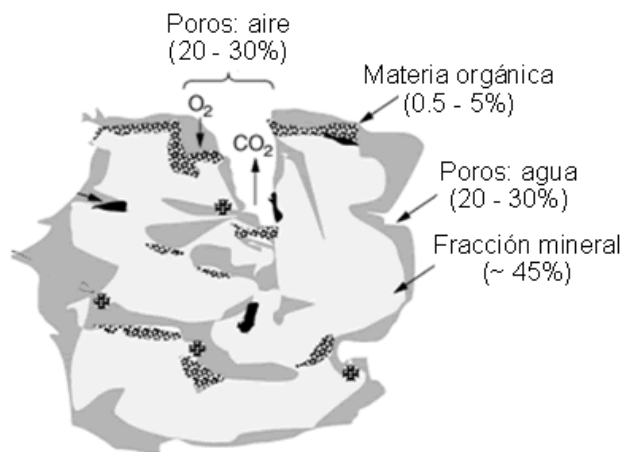


FIGURA III-1 Esquema general de las fracciones que componen al suelo.

Su importancia radica en que es un recurso no renovable en la escala de tiempo de la vida humana; en promedio el suelo tarda en formarse de 100 a 400 años por centímetro de cubierta fértil, a través de la interacción del clima, la topografía, organismos (plantas, animales y el ser humano) y minerales (Doran, 1996).

3.1.2 CONTAMINACIÓN DEL SUELO

La contaminación de un suelo hace referencia al incremento en la concentración de los elementos presentes, así como a la introducción de una sustancia sólida, líquida o gaseosa, la cual se vuelve tóxica para los organismos. Esto puede ser causa tanto de actividades intencionales, por ejemplo las emisiones directas al suelo y actividades no intencionales como los procesos ambientales complejos que ocasionan la contaminación indirecta del suelo.



Los suelos ofrecen apoyo a los ecosistemas naturales, así como a la mayoría de las actividades humanas, por lo tanto, las consecuencias de la contaminación del suelo, tanto para la salud humana y el medio ambiente, están directamente relacionadas con el uso del suelo (Tarazona, 2014).

3.1.3 FUENTES DE CONTAMINACIÓN DEL SUELO

A. Naturales

Generalmente se refiere a los elementos de origen geogénico que proceden de la roca madre, de actividad volcánica o de la lixiviación del mineral, la concentración es tal que es tóxica para el ser humano.

B. Antropogénicas

Generalmente se refiere a la contaminación causada por actividades que involucran la acción del ser humano. En la TABLA III-1 se muestra un resumen de las fuentes antropogénicas de contaminación del suelo, así como su impacto en el ambiente y en la salud humana, de acuerdo a cada uso de suelo. En el caso de la minería el suelo se ve afectado desde su modificación natural provocada por la extracción del mineral y ésta a su vez causa el incremento en la concentración de metales pesados en el suelo.



TABLA III-1 Fuentes de contaminación antropogénica

Uso de suelo	Fuente de contaminación	Impacto Ambiental	Afectación en la salud humana
Agricultura	Uso de plaguicidas y fertilizantes	Esterilización del suelo. Salinización. Mineralización y pérdida de retención.	Envenenamiento
Urbano - Transporte	Lixiviación de residuos (hidrocarburos y aceites) Basureros	Filtración del contaminante a aguas subterráneas y profundas. Emisión de gases que se revierten al suelo por la lluvia ácida.	Inhalación de sustancias tóxicas orgánicas e inorgánicas.
Minería	Extracción del mineral	Alteración del paisaje. Erosión del suelo. Acumulación de metales pesados.	Exposición a altas concentraciones de metales tóxicos, cancerígenos y /o bio-acumulables
Industria minero-metalúrgica	Extracción del metal de sus menas	Acumulación de metales pesados.	

3.2 MINERÍA

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, practicada desde la época prehispánica y fuente de expansión regional desde la colonia. Ha estado presente en el desarrollo del país como un factor importante de modernización y avance, al suministrar insumos a prácticamente todas las industrias, entre las que destacan las de la construcción, la metalúrgica, la siderúrgica, la química y la electrónica (INECC, 2014).



México se ubica entre los 10 principales productores de 16 diferentes minerales: oro, plomo, zinc, cobre, bismuto, fluorita, celestita, wollastonita, cadmio, diatomita, molibdeno, barita, grafito, sal, yeso y manganeso, principalmente (Economía, 2014).

La producción minera en México, se concentra en doce entidades: Chihuahua, Michoacán, Zacatecas, Durango, Sonora, Coahuila, Guanajuato, San Luis Potosí, Hidalgo, Sinaloa, Colima y Jalisco. (INECC, 2014)

3.2.1 IMPACTO AMBIENTAL DE LA MINERÍA

El suelo es alterado como resultado de las actividades mineras. Una de las anomalías biogeoquímicas que se generan al momento de la extracción, es el aumento de la cantidad de micro-elementos en el suelo convirtiéndolos a niveles de macro-elementos los cuales afectan negativamente la biota y calidad de suelo; estos afectan el número, diversidad y actividad de los organismos del suelo, inhibiendo la descomposición de la materia orgánica del mismo (Wong, 2003).

La extracción del mineral solamente es parte de la primera etapa de todo el proceso que se necesita para la obtención del metal. En la TABLA III-2 se muestra la relación que existe entre la actividad minera y su impacto al ambiente. En la fase de explotación, fundición y refinación se generan residuos los cuales deben ser almacenados y tratados adecuadamente para evitar su dispersión y disminuir su impacto al ambiente.



TABLA III-2 Relación de la actividad minera y su impacto al ambiente

FASE	DESCRIPCIÓN	IMPACTO AMBIENTAL
Exploración	Barrenación, obras y perforaciones.	Destrucción de vegetación
Explotación	Obras diversas: tiros, socavones, patios para depósito de minerales, zonas para descarga de materiales.	Operación de presas de jales: arrastre de residuos peligrosos. Descarga de aguas residuales
Beneficio	Concentración Trituración y molienda Tratamientos previos	Generación de ruido. Vibración y emisión de polvo
Fundición y refinación	Obtención de metales y sus aleaciones (uso de hornos industriales). Eliminación de impurezas para aumentar la ley de contenido.	Emisiones a la atmósfera, residuos peligrosos y aguas residuales

3.2.2 LOS METALES EXPLOTADOS

Los metales son elementos que por su utilidad han sido y son de gran importancia para el ser humano. Éstos han sido clave en el uso de tecnología desde la prehistoria, por ejemplo, su aplicación en las armas de caza, se han utilizado como herramientas de trabajo, en la industria de la construcción y en la actualidad son parte de los principales componentes de los equipos tecnológicos, por ejemplo su uso en teléfonos celulares, computadoras, etc. Por lo tanto son parte fundamental de la economía de un país.

La necesidad de utilizar a los metales tuvo como consecuencia el desarrollo de la industria minero-metalúrgica, que es aquella que aprovecha la tecnología para la obtención del metal a partir de sus menas.



El sector minero-metalúrgico contribuye con el 4.9 por ciento del Producto Interno Bruto nacional (Economía, 2014).

Los procesos metalúrgicos se dividen en:

- Pirometalurgia (proceso en seco y a través de calor) que incluye operaciones como calcinación, tostación, fusión, volatilización, electrólisis ígnea y metalotermia, en general consiste en utilizar altas temperaturas, para alterar químicamente los minerales y reducirlos finalmente al metal libre.
- Hidrometalurgia (proceso húmedo) incluye operaciones como lixiviación, purificación y/o concentración y flotación/precipitación, en general en este proceso la separación del metal se realiza una vez que este ha sido disuelto en forma de iones en una disolución acuosa.

Lo que causa un interés y preocupación ambiental son los residuos y las emisiones que se generan al utilizar estos procesos minero-metalúrgicos. Los elementos potencialmente tóxicos (EPT) más comunes derivados de estos procesos, en el caso de México, son Pb, Cd, Zn, As, Se y Hg (Gutiérrez & Moreno, 1997).

La concentración de cada EPT en el ambiente depende del proceso utilizado para la extracción del metal principal, el As es un producto secundario de la extracción de Cu por pirometalurgia, cuyos polvos son emitidos a través de las chimeneas al ambiente.



3.3 ARSÉNICO

3.3.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

El As es un elemento químico de la tabla periódica que pertenece a la familia V, su símbolo es As, su número atómico es 33 y su masa molecular es de $74.9216 \text{ g mol}^{-1}$. Presenta una electronegatividad de 2.20, una densidad a 20°C de 5.72 g cm^{-3} , un punto de fusión (sublimación) de 615°C , una dureza de 3-4 en la escala de Mohs y su porcentaje en peso en la corteza terrestre es de $5.5 \times 10^{-4} \%$ (Merck, 2014).

El As es un metaloide, es decir tiene propiedades entre el grupo de los metales y los no metales, sin embargo, su química muestra una tendencia creciente hacia un carácter metálico y de comportamiento catiónico (Cotton, 1986).

El As puede existir en el ambiente en tres estados de valencia: 0, +3 y +5. En condiciones de reducción, la forma predominante es el arsenito (As(III)); el arseniato (As(V)) suele ser la forma estable en condiciones oxigenadas. El As elemental no es soluble en agua (WHO, 2001). El As puede presentar un estado de oxidación de -3, sin embargo este no se encuentra presente en el ambiente.

Las sales de As tienen una amplia gama de solubilidades en función del pH y de las condiciones iónicas.



3.3.2 ESPECIES DE AS

El estado de oxidación del As, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox.

En el diagrama de Pourbaix (FIGURA III-2) de Eh en función de pH se muestran las especies estables de As(III) y As(V), en el que el As(V) se encuentra como H_3AsO_4 ; sus correspondientes productos de disociación son H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . El As(III) aparece como H_3AsO_3 ; sus productos de disociación son $\text{H}_2\text{AsO}_3^{3-}$, HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} .

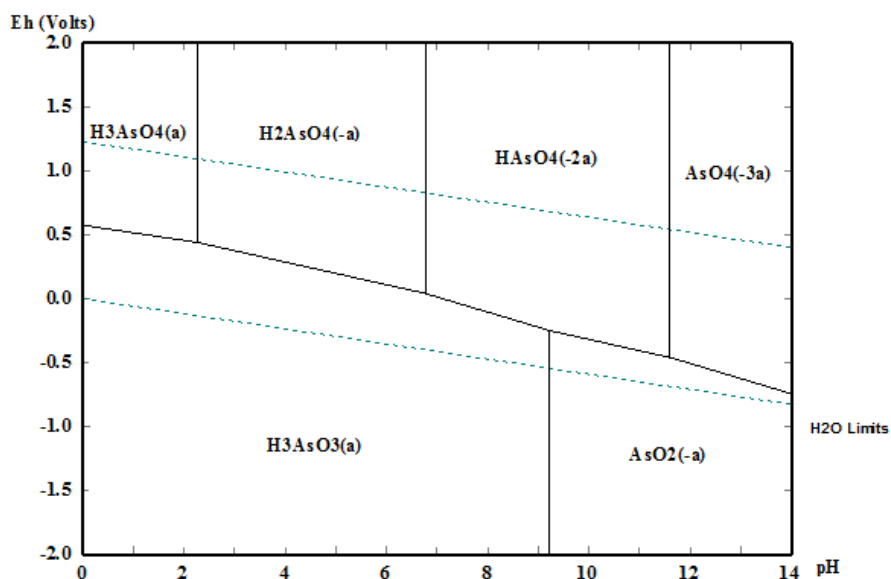


FIGURA III-2 Diagrama de Pourbaix del As Eh-pH del sistema As-H₂O

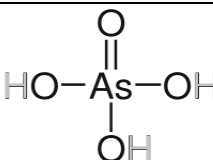
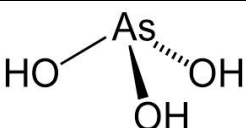
Como se observa en la TABLA III-3 el ácido arsénico presenta tres constantes de acidez y el ácido arsenioso presenta una, esto también se observa en la FIGURA III-2.

Las constantes de acidez del ácido As cuyos valores son 5.8×10^{-3} para el equilibrio de $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$, 1.10×10^{-7} para el equilibrio de $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}$ y 3.2×10^{-2} para el equilibrio de $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_4^{3-}$.



La constante de acidez del ácido arsenioso es 5.1×10^{-10} que corresponde al equilibrio $\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_2\text{AsO}_3^-$.

TABLA III-3 Constantes de acidez a 25°C y fuerza iónica 0 ($\text{pK}_a = -\log K_a$)

Sustancia	Formula	Estructura	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Ácido Arsénico	H_3AsO_4		2.24	6.96	11.50
Ácido Arsenioso	H_3AsO_3		9.29		

En la FIGURA III-3 se observa el porcentaje de abundancia de cada especie en función al pH para ambos ácidos (H_3AsO_4 y H_3AsO_3). Para la especie de As(V) (FIGURA III-3a) en pH ácido la especie que presenta una abundancia mayor es H_2AsO_4^- la cual va disminuyendo conforme aumenta el pH, mientras que en un pH básico la especie dominante es HAsO_4^{2-} . En el caso de As(III) (FIGURA III-3b) las especies se encuentran en pH mayor a 7, donde la abundancia de H_3AsO_2 disminuye conforme el pH va aumentando.

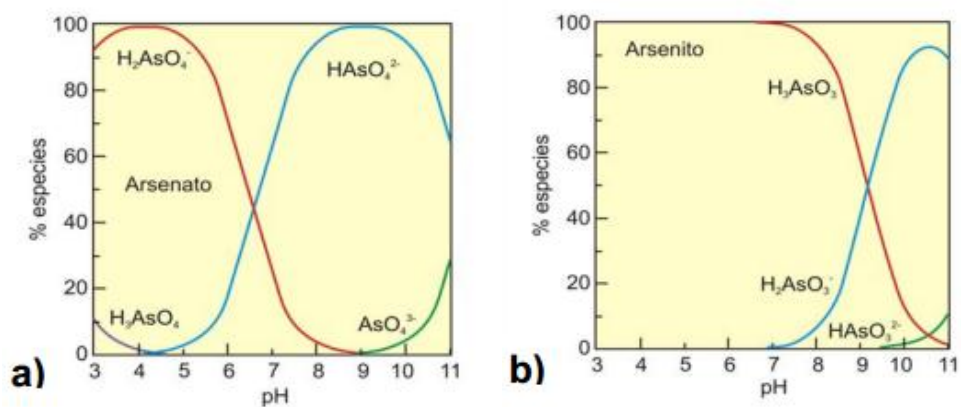


FIGURA III-3 a) Especies de As(V) en función del pH b) Especies de As(III) en función del pH



Los potenciales de reducción son una medida de la actividad de los electrones, es decir, el valor del potencial es donde se realiza la transferencia de electrones entre dos especies de un elemento. En la TABLA III-4 se observan los potenciales de reducción para las especies de As así como las reacciones correspondientes a cada valor.

TABLA III-4 Potenciales de Reducción

Reacción	E° (voltios)
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.575
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}(0)_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.247.5
$\text{As}(0)_{(s)} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{AsH}_3(g)$	-0.238

Los potenciales de reducción ayudan a predecir las reacciones oxido-reducción, ya que si se observan en una escala como en la FIGURA III-4 podemos asegurar que para oxidar al As(III) es necesario hacerlo reaccionar con una sustancia cuyo potencial sea mayor que 0.575 que es el equivalente al intercambio de electrones entre As(V)/As(III), como por ejemplo Fe^{3+} , Mn(IV) o ClO^- . Si por el caso contrario quisiéramos hacer una reducción de alguna especie de As se debe buscar que el potencial sea menor al de la especie requerida.

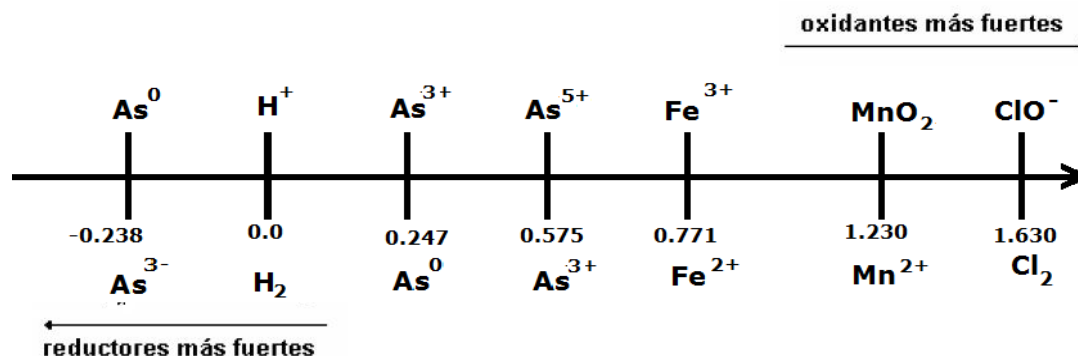


FIGURA III-4 Escala FEM



El Kps de un compuesto nos indica que tan soluble es un sólido, en la TABLA III-5 se observan los valores de los Kps para distintos arseniatos donde se puede observar que los arseniatos de cobre, cadmio y plomo presentan un valor de 8.0×10^{-36} , 2×10^{-33} y 4×10^{-36} respectivamente que indica que son los arsenitos de menor solubilidad. Solo existen dos arseniatos neutros metálicos muy solubles en el agua, los arseniatos de sodio y de potasio

TABLA III-5 Solubilidad de arseniatos (Ayres, 1970)

Metal	Equilibrio	Kps	pKps
Bario	$Ba_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Ba^{+2} + 2(AsO_4)^{-3}$	8.0×10^{-51}	50.1
Bismuto	$BiAsO_4 \leftrightarrow Bi^{+3} + (AsO_4)^{-3}$	4.0×10^{-10}	9.4
Cadmio	$Cd_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Cd^{+2} + 2(AsO_4)^{-3}$	2×10^{-33}	32.7
Calcio	$Ca_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Ca^{+2} + 2(AsO_4)^{-3}$	6.4×10^{-19}	18.2
Cobre (II)	$Cu_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Cu^{+2} + 2(AsO_4)^{-3}$	8.0×10^{-36}	35.1
Estroncio	$Sr_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Sr^{+2} + 2(AsO_4)^{-3}$	1×10^{-18}	18.0
Hierro(III)	$FeAsO_4 \leftrightarrow Fe^{+3} + (AsO_4)^{-3}$	6×10^{-21}	20.2
Magnesio	$Mg_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Mg^{+2} + 2(AsO_4)^{-3}$	2×10^{-20}	19.70
Manganeso(II)	$Mn_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Mn^{+2} + 2(AsO_4)^{-3}$	2×10^{-29}	28.7
Plata	$Ag_3AsO_4 \leftrightarrow 3Ag^{+1} + (AsO_4)^{-3}$	1×10^{-23}	23
Plomo	$Pb_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Pb^{+2} + 2(AsO_4)^{-3}$	4×10^{-36}	35.4
Zinc	$Zn_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Zn^{+2} + 2(AsO_4)^{-3}$	1.3×10^{-28}	27.89

El arseniato de calcio $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$, es poco soluble en agua y se ha utilizado como plaguicida.



3.3.3 GEOQUÍMICA DEL AS

A. Distribución y abundancia del As.

El As es un metaloide que se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre con una concentración media de 2 mg/kg (WHO, 2014). Está presente en cantidades ínfimas en todo tipo de rocas, suelos, agua y aire. Siendo el 20vo elemento más abundante de la corteza terrestre (Mandal & Suzuki, 2002).

El As está presente en más de 200 especies minerales (WHO, 2001). La mayoría de estos minerales contienen sulfuro, junto con el cobre, níquel, plomo, cobalto u otros metales (Mandal & Suzuki, 2002), en la TABLA III-6 se pueden observar los minerales de As más frecuentes que se encuentran en la corteza terrestre de las cuales el más abundante es la arsenopirita (FeAsS). En los minerales que presentan azufre, el contenido de As puede superar el 10% en peso del mineral.

TABLA III-6 Minerales de As más frecuentes (Lillo, 2008)

Mineral	Composición	Ocurrencia
As Nativo	As	Venas hidrotermales
Nicolita	NiAs	Filones y noritas
Rejalgar	AsS	Filones, muchas veces asociado con oropimente, arcillas y carbonatos en "hot spring" (fuentes termales)
Oropimente	As ₂ S ₃	Venas hidrotermales, "hot springs". Producto de sublimación de emanaciones volcánicas
Cobaltita	CoAsS	Depósitos de alta temperatura, rocas metamórficas



Mineral	Composición	Ocurrencia
Arsenopirita	FeAsS	Es el mineral de As más abundante. Muy frecuente en filones.
Tennantita	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	Venas hidrotermales
Enargita	Cu_3AsS_4	Venas hidrotermales
Arsenolita	As_2O_3	Mineral secundario formado por oxidación de arsenopirita, As nativo y otros minerales de As
Claudetita	As_2O_3	Mineral secundario formado por oxidación de rejalgar, arsenopirita y otros minerales de As
Escorodita	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mineral secundario
Annabergita	$(\text{Ni,Co})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Mineral secundario
Hoernesita	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Mineral secundario, en escorias
Hematolita	$(\text{Mn,Mg})_4\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_8$	Mineral en fisuras de rocas metamórficas
Conicalcita	$\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	Mineral secundario
Farmacosiderita	$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Producto de oxidación de arsenopirita y otros minerales de As.

B. Ciclo Biogeoquímico del As

En la FIGURA III-5 se muestra el ciclo biogeoquímico global del As, donde se establece el papel del As en cada uno de los ecosistemas fundamentales y los flujos que se establecen entre ellos. En la TABLA III-7 se aprecian que las emisiones antropogénicas son mayores que las emisiones naturales.

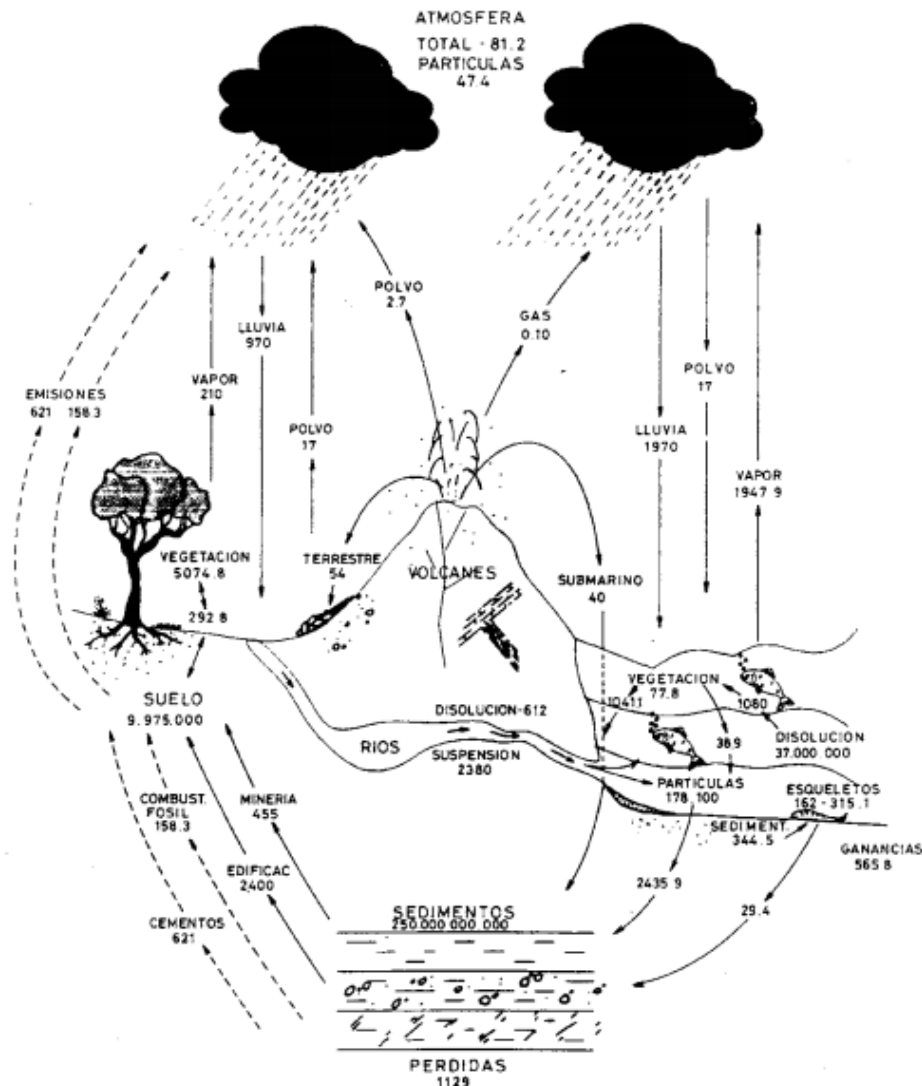


FIGURA III-5 Ciclo global biogeoquímico del As. Las reservas de cada compartimento y los flujos entre los compartimentos, se expresan como 10^8 q y 10^8 q/año, respectivamente (Carbonell Barrachina, Burló Carbonell, & Mataix Beneyto, 1995) (Mackenzie, Lantzy, & Paterson, 1979)

TABLA III-7 Flujos de As relacionados con el ciclo global del elemento. Todos los flujos se expresan como 10^8 g/año (Mackenzie, Lantzy, & Paterson, 1979).

Elemento	Minería	Emisiones Polvo	Emisiones Antropogénicas (Ea)	Contenido naturales (En)	Ríos	Ea/En
As	460	28	780	2900	3000	0.3



En el ciclo biogeoquímico aire-suelo para el As se observa, como en la FIGURA III-6, que en medios reductores como los sedimentos, el arseniato es reducido a arsenito y este mediante metilación y oxidación es transformado en compuestos como los ácidos metil y dimetilarsónico. Diversos organismos como hongos, bacterias y levaduras, transforman estos ácidos en derivados metilados de la arsina, trimetilarsina o dimetilarsina que pueden emitirse en la atmósfera.

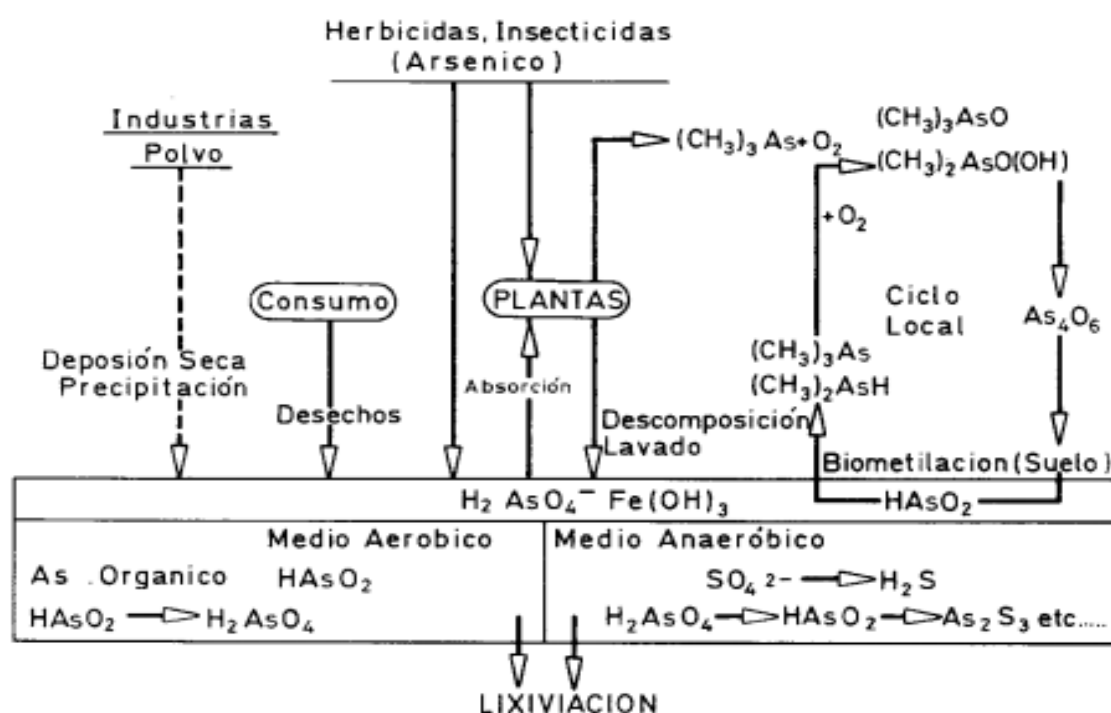


FIGURA III-6 Ciclo aire-suelo para el As

C. Adsorción del As

La persistencia del As está controlada por la capacidad de adsorción del suelo y por las pérdidas que se puedan producir por lixiviación o volatilización, la adsorción del suelo dependerá de factores como su textura y presencia de otros elementos. El arseniato, al igual que el



fosfato, es adsorbido por minerales que poseen grupos hidroxilos libres, como la caolita y los óxidos de hierro y aluminio. Por lo que gran parte del As de los suelos esta adsorbido sobre compuestos amorfos de hierro y aluminio (Carbonell Barrachina, Burló Carbonell, & Mataix Beneyto, 1995). La adsorción del ion arseniato de la disolución del suelo será función de las características del óxido y el pH del medio.

Los carbonatos también adsorben el As, es decir en un suelo rico en calcita con As soluble puede ocurrir:



donde el compuesto de As formado es insoluble.

3.3.4 OBTENCIÓN DE AS

El As se puede obtener a partir de minerales de cobre, oro, plomo y polvos de combustión de fundición. El As se ha recuperado de rejalgar (As_4S_4) y oropimente (As_2S_3) en China, Perú y las Filipinas; a partir de minerales de cobre y oro en Chile; y se asoció con las ocurrencias de oro en Canadá. Oropimente y rejalgar de minas de oro en la provincia de Sichuan, China, se almacenaban para la posterior recuperación de As. El As también se puede recuperar de enargita, un mineral de cobre. Las reservas mundiales de cobre y plomo, estimadas en 2013 en 690 millones de toneladas para el cobre y en 89 millones de toneladas para el plomo, contienen aproximadamente 11 millones de toneladas de As (USGS, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2014, 2014).



3.3.5 PRODUCCIÓN MUNDIAL

China es el mayor productor de trióxido de As donde se ha recuperado de rejalgar y oropimente. En la TABLA III-8 se muestra la producción mundial del trióxido de As (USGS, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2014).

TABLA III-8 Producción mundial del trióxido de As en toneladas

País	Producción As_2O_3		Reservas
	2012	2013	
USA	-	-	Se piensa que las reservas son cerca de 20 veces la producción anual.
Bélgica	1 000	1 000	
Chile	10 000	10 000	
China	26 000	25 000	
Marruecos	8 000	7 000	
Rusia	1 500	1 500	
Otros países ¹	200	200	
Total	46 700	45 000	

1 Incluye Bolivia, Japón y Portugal. México y Perú son productores significantes del trióxido de As, pero no han reportado su producción en años recientes.

3.3.6 USOS DEL AS

Se ha estimado que el 70% de la producción mundial de As se utiliza en el tratamiento de la madera como arseniato de cobre y cromo, el 22% en productos químicos de uso agrícola y el resto en la obtención de vidrio, productos farmacéuticos y aleaciones no ferrosos (WHO, 2001).



3.3.7 IMPACTO AMBIENTAL

De acuerdo a la OMS los niveles de As se encuentran generalmente en un intervalo de 1 a 40 mg/Kg en los suelos naturales, pero la aplicación de plaguicidas y la eliminación de residuos pueden producir que los niveles de concentración sean mucho mayores (WHO, Environmental levels and human exposure, 2001).

A. Fuentes naturales

Se ha estimado que alrededor de un tercio del flujo atmosférico de As es de origen natural. La actividad volcánica es la fuente natural más importante de As, seguida de la volatilización a baja temperatura.

La meteorización de las rocas convierte los sulfuros de As a trióxido de As que entra en el ciclo del As en forma de polvo o por disolución en la lluvia, ríos o aguas subterráneas. Por lo que el As y sus compuestos son móviles en el ambiente (Mandal & Suzuki, 2002).

B. Fuentes antropogénicas

Industria Minero-Metalúrgica

El As se produce comercialmente mediante la reducción de trióxido de As con carbón vegetal. El trióxido de As es un subproducto de las operaciones de fundición de metal y también está presente en el polvo de combustión procedente de la calcinación de minerales, especialmente los producidos en la fundición de cobre (C. Ng, Wang, & Shraim, 2003). La extracción y fundición de metales son los principales procesos industriales que contribuyen a la contaminación antropogénica del aire, el agua y el suelo con As.



C. Otras

El empleo de plaguicidas con As a lo largo del tiempo ha dejado contaminadas amplias zonas de tierras agrícolas. El uso del As en la conservación de la madera también ha llevado a la contaminación del medio ambiente.

El potencial de contaminación del agua, aire y suelo con As, tanto de fuentes geológicas como antropogénicas son un importante problema de salud ambiental, debido a su prevalencia en la naturaleza y su toxicidad (C. Ng, Wang, & Shraim, 2003).

3.3.8 TOXICIDAD

La toxicidad relativa de los compuestos de As depende principalmente de su naturaleza, ya sea orgánica o inorgánica, valencia, solubilidad, estado físico y pureza, y de sus tasas de absorción y de eliminación (ATSDR, 2007).

La toxicidad de los compuestos de As puede variar considerablemente. De manera general, podemos ubicar a los compuestos de As, de mayor a menor toxicidad, de la siguiente forma: Compuestos inorgánicos trivalentes (arsenitos), compuestos orgánicos trivalentes, compuestos inorgánicos pentavalentes (arseniatos), compuestos orgánicos pentavalentes y As elemental. (Gorby, 1988) y (ASTDR, 2013). En general, el As inorgánico es más tóxico que el orgánico.



Por otra parte, las formas de As que se absorben más rápidamente, son más tóxicas y las que se eliminan con facilidad tienden a ser menos tóxicas (ASTDR, 2013).

La exposición crónica de As produce un envenenamiento llamado arsenicosis, cuyas principales manifestaciones son la hiperpigmentación, queratosis, debilidad, anemia, sensación de ardor en los ojos, hinchazón de piernas, la fibrosis hepática, enfermedades pulmonares crónicas, la gangrena de los dedos, la neuropatía y el cáncer de piel (Guha & Dasgupta, 2011).

La exposición prolongada al As también puede causar cáncer de vejiga y de pulmón. El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) ha clasificado al As y los compuestos de As como cancerígenos para los seres humanos (WHO, 2014). En el humano se ha descrito cierto mecanismo de tolerancia, quizá porque a pesar de ser muy tóxico es esencial para su fisiología, pues a niveles de 0,00001% es necesario para el crecimiento y para mantener la salud del sistema nervioso. (Ramirez, 2013)

3.3.9 NORMATIVIDAD EN SUELOS DEL AS

En México se cuenta con la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.



De acuerdo a esta norma se puede elegir entre cuatro opciones para establecer la concentración objetivo de remediación, estas son:

Remediar hasta las concentraciones de referencia totales establecidas en la TABLA III-9, estas concentraciones que se consideran protegen al ser humano, se basan en rutas de exposición directas para las cuales se han desarrollado métodos, modelos, bajo condiciones particulares de uso de suelo y no consideran impactos ecológicos y a los acuíferos.

TABLA III-9 Concentraciones de referencia totales (CR_T) por tipo de uso de suelo

CONTAMINANTE	USO AGRICOLA/ RESIDENCIAL/ COMERCIAL (mg/Kg)	USO INDUSTRIAL (mg/Kg)
Arsénico	22	260
Bario	5 400	67 000
Berilio	150	1 900
Cadmio	37	450
Cromo hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1 600	20 000
Plata	390	5 100
Plomo	400	800
Selenio	390	5 100
Talio	5.2	67
Vanadio	78	1 000

En caso de que se presenten diversos usos de suelo en un sitio, debe considerarse el uso que predomine.
Cuando en los programas de ordenamiento ecológico y de desarrollo urbano no estén establecidos los usos del suelo, se usara el valor residencial.



Remediar hasta las concentraciones de fondo. Para ello se obtiene el valor de las concentraciones del elemento normado que se encuentren de manera natural en el sitio.

Remediar hasta las concentraciones específicas totales. Aplicable cuando existe población humana potencialmente expuesta a algún contaminante.

Remediar hasta las concentraciones de referencia de la fracción soluble establecidas en la TABLA III-10. Estas concentraciones tiene como fundamento científico el que la fracción geodisponible corresponde a iones solubles y/o partículas de tamaño pequeño (<0.45 micrómetros), que pueden moverse a través de los poros del suelo y subsuelo.

TABLA III-10 Concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CR_S)

CONTAMINANTE	CONCENTRACIÓN (mg/L)
Arsénico	0.500
Bario	10.000
Berilio	0.122
Cadmio	0.100
Mercurio	0.020
Níquel	1.100
Plata	0.500
Plomo	0.500
Selenio	0.100
Talio	0.020
Vanadio	0.160



3.4 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DEL SUELO CONTAMINADO

3.4.1 TECNOLOGÍA DE TRATAMIENTO

El término “tecnología de tratamiento” implica cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que altera la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado (EPA, 2007).

La selección de una tecnología de remediación para un suelo con características particulares, contaminado con uno o más contaminantes en particular, básicamente depende de los siguientes criterios: (Volke Sepúlveda & Velasco, 2002).

- a) Características ambientales, geográficas, demográficas, hidrológicas y ecológicas del sitio.
- b) Tipo de contaminante (orgánico o inorgánico), concentración y características fisicoquímicas.
- c) Propiedades fisicoquímicas y tipo de suelo a tratar.
- d) Costo de las posibles tecnologías a aplicar.

En general las técnicas de remediación se clasifican por la estrategia de remediación, el lugar de aplicación y el tipo de remediación que se utiliza (Van Deuren, Z. Wang, & Ledbetter, 1997; EPA, 2007).

En la estrategia de remediación se encuentran tres tipos: i) Destrucción o modificación, en la cual se busca la alteración química del contaminante; ii) Extracción o separación, en la cual se extrae el



contaminante del medio; iii) Inmovilización, el contaminante es solidificado, inmovilizado o confinado.

Por su lugar de aplicación pueden ser *in-situ* o *ex-situ*, es decir, la remediación se da en el lugar del sitio contaminado (*in-situ*) o el contaminante es removido del sitio para su tratamiento en un lugar diferente (*ex-situ*).

De acuerdo al tipo de tratamiento existen tres tipos: i) Biológicas, conocida como bio-remediación, en la cual se utilizan organismos como plantas, bacterias u hongos, para que con su metabolismo sea removido o transformado el contaminante; ii) Físicas, se utilizan las propiedades físicas del contaminante por lo que no se altera su estructura química; iii) Químicas, se utilizan las propiedades químicas del contaminante y/o del medio para la remediación del sitio contaminado, sin embargo existe una reacción química lo que modifica la estructura química del contaminante (Conner & Hoeffner, 1998). Existen tecnologías de tratamiento que son de carácter físico-químico, es decir, se utilizan tanto las propiedades físicas como químicas del contaminante y/o del medio.

3.4.2 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR METALES PESADOS

Las técnicas de remediación en suelos de metales pesados se basan principalmente en las propiedades químicas de estos, por lo que la mayoría de las técnicas son de carácter químico, ya que se aprovechan dichas características para lograr el objetivo de la remediación, que es



reducir la toxicidad, movilidad o concentración del contaminante, sin embargo, también existen técnicas de carácter físico y biológico.

A. Técnicas de remediación biológica

En las técnicas de remediación biológica se encuentra la fitoestabilización que se refiere a la técnica en donde los metales pesados son adsorbidos y fijados en las raíces de las plantas, reduciendo la migración y biodisponibilidad de estos, las plantas de los géneros como *Thlaspi*, *Urtica*, *Chenopodium*, *Polygonum sachalase* y *Alyssim* tienen la capacidad para acumular cadmio, cobre, plomo, níquel y zinc.

Los microorganismos no pueden degradar y destruir los metales pesados, pero pueden afectar a la migración y la transformación a través de cambiar sus caracterizaciones físicas y químicas, por lo que existe la lixiviación microbiana, la bacteria *Thiobacillus* puede reducir compuestos de azufre bajo condiciones aeróbicas en condiciones ácidas (C.N., R.N, & Gibbs, 2001).

B. Técnicas de remediación física

Entre las técnicas de remediación física se encuentran, la sustitución de suelo, la cual se basa en la disminución en la concentración del contaminante mediante la incorporación de suelo limpio para que pueda existir una degradación natural del contaminante, una variante es eliminar todo el suelo contaminado y sustituirlo por completo, sin embargo es una técnica que se debe utilizar en áreas pequeñas.



Los procesos térmicos utilizan como fuente principal de tratamiento el calor, dentro de ellos encontramos la desorción térmica, la cual basa en la volatilidad del metal por lo que se llegan a utilizar temperaturas de 320~560°C para desorción de alta temperatura y 90~320°C para técnicas de desorción de temperatura baja, el metal es recuperado mediante un gas acarreador, esta técnica se utiliza principalmente para compuestos orgánicos sin embargo también es utilizada para mercurio (Yaoa, Lib, Xiec, & Yuc, 2012).

C. Técnicas de remediación química

- ⊙ Lixiviación química: es el lavado de los suelos contaminados usando agua, reactivos y otros fluidos o gases que pueden lixiviar el contaminante del suelo, a través del intercambio de iones, precipitación, adsorción y quelación, los elementos potencialmente tóxicos en el suelo son transferidos desde éste a la fase líquida, y luego se recuperan de los lixiviados para un futuro tratamiento. Un ejemplo de agente lixivante es el Na_2EDTA que se utiliza para la extracción de cadmio y zinc, aunque presenta una mayor preferencia por el plomo (Abumaizar & Smith, 1999).

- ⊙ Fijación química (adsorción): es la adición de reactivos o materiales en el suelo contaminado como arcillas, óxidos metálicos, biomateriales, etc. Estos materiales forman compuestos insolubles o difícilmente móviles, disminuyendo de este modo la migración de los elementos potencialmente tóxicos al agua, plantas y otros medios ambientales. Por ejemplo la apatita cristalina $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ se utiliza para inmovilizar elementos potencialmente tóxicos en los



suelos y reducir la biodisponibilidad a través de la formación de fosfatos (Hodson & Valsami-Jonesé, 2000).

- ⊙ Electrocinética: implica pasar una corriente eléctrica de baja intensidad entre un cátodo y un ánodo incrustado en el suelo contaminado, donde por electro migración, flujo electro-osmótico o electroforesis, los iones y las pequeñas partículas cargadas son transportadas entre los electrodos. Los aniones se mueven hacia el electrodo positivo y los cationes hacia el negativo. Cuando se utiliza la electro-remediación para elementos potencialmente tóxicos en los suelos, estos pueden precipitar como hidróxidos cerca del cátodo, por lo que se utiliza una solución amortiguadora, dando como resultado que los elementos potencialmente tóxicos puedan moverse fuera del suelo antes de precipitar como hidróxidos en el cátodo. Para el cobre y el cromo los resultados experimentales muestran que la eliminación ha logrado eficiencias superiores al 90% (Li, Ji-Weiyu, & Neretnieks, 1998).

- ⊙ Tratamiento químico: A veces el tratamiento químico se utiliza para pre-tratar el suelo para una solidificación u otros tratamientos posteriores. El tratamiento químico por reducción u oxidación son utilizados para la disminución de la toxicidad de los metales. Para las reacciones de oxidación se utilizan peróxido, KMnO_4 , ClO^- ; para las reacciones de reducción se utilizan metales alcalinos, SO_2 , SO_3^- y es aplicable para mercurio, plomo, plata y selenio.

- ⊙ Estabilización/solidificación: es una técnica donde primero se estabiliza al metal reduciendo el potencial de riesgo haciéndolo menos soluble, móvil o tóxico. Y posteriormente la solidificación permite que la migración del metal este restringida dentro de una



cápsula impermeable. Sin embargo para los metales hay muchos factores que se deben considerar principalmente pH, especiación química y potencial redox (Conner & Hoeffner, 1998).

3.4.3 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR AS

Para el tratamiento de los suelos contaminados con As se han utilizado diferentes técnicas de remediación como la lixiviación química utilizando ácido fosfórico para la extracción de As(V) (Lee, Paik, & Do, 2007). Otra técnica es la estabilización/solidificación , donde se usa la oxidación química que en el caso del As es aplicable ya que el As(V) es menos tóxico que el As(III) (C.N., R.N, & Gibbs, 2001). También se ha empleado la adsorción con arcillas, donde dependerá de la estructura y composición de ésta, es decir, el As se puede adsorber por intercambio de grupos hidroxilos o se puede fijar a las arcillas con cationes de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+} donde los cationes sirven como puente con el arseniato.

3.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.5.1 ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

A. Fundamentos del método

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Con el nombre de



fluorescencia se designan aquellos fenómenos ópticos por los que un material sometido a radiaciones de una longitud de onda determinada es capaz de emitir radiaciones de una longitud de onda mayor. Los rayos incidentes se conocen como primarios y los que forman la fluorescencia se denominan secundarios.

Los rayos X primarios ionizan los átomos del elemento que encuentran a su paso, es decir, el choque de un fotón X incidente con un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado de excitado. Este átomo tiende a volver a su estado fundamental, produciéndose saltos de electrones desde niveles de mayor energía hacia aquellos que han quedado vacíos, en este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X, es decir, se produce la emisión de los rayos X secundarios.

La energía de la radiación de excitación y la longitud de onda de los rayos secundarios están relacionados con el número atómico del elemento y permiten su identificación. La intensidad de dicha energía permite conocer las concentraciones del elemento identificado.

B. Instrumentación

En la FIGURA III-7 se muestra un esquema de la instrumentación de un espectrofotómetro de fluorescencia de Rayos X.

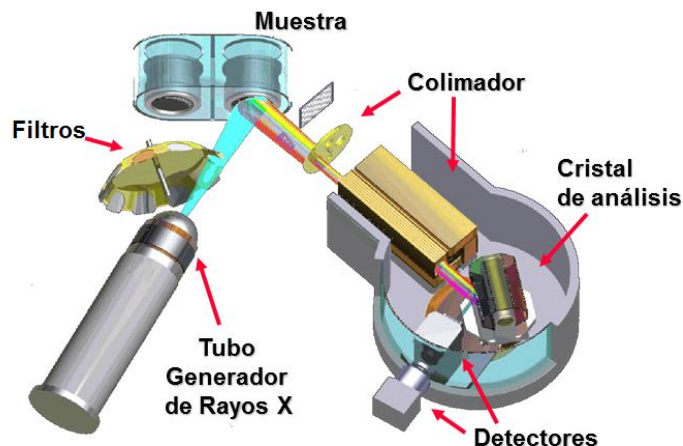


FIGURA III-7 Instrumentación de un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X

Generador de Rayos X (FIGURA III-7): constituido por un tubo catódico capaz de operar con elevados valores de diferencia de potencial y que contienen como anticátodo un elemento de elevado número atómico (W, Cr, Au, etc.). Los filtros permiten la reducción de interferencias espectrales generadas por la radiación característica del tubo.

Colimador (FIGURA III-7): son sistemas de colimación que están formados, generalmente, por un conjunto de láminas paralelas que permiten la selección de los haces evitando las radiaciones parásitas.

Cristal analizador (FIGURA III-7): Permite la separación (dispersión) de los rayos X secundarios y el análisis individual de estos para poder identificar a los elementos que los produjeron. Esto se consigue por medio de rejillas de difracción, construidas por cristales. La rotación angular del cristal permite la selección de las radiaciones X secundarias y, por lo tanto el análisis.



Detector (FIGURA III-7): recibe el espectro total emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para cada fotón de rayos X incidente el detector genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón. Los distintos impulsos eléctricos generados son separados y almacenados en función de su valor con ayuda de un analizador de altura de impulsos multicanal.

C. Ventajas

- Se puede detectar cualquier elemento a partir del sodio.
- Se pueden realizar análisis multielementales.
- Los efectos de matriz son los que más problemas causan a la hora de determinar la concentración de un elemento, existiendo distintos métodos de evitarlos y corregirlos, ya que son sistemáticos, previsibles y evaluables.
- Es un método no destructivo en el sentido en que la muestra no sufre daños durante el análisis.
- Las muestras pueden estar en forma de sólidos, pastillas, polvos, líquidos, películas finas e incluso gases. El material puede ser metal, mineral, cerámico, vidrio, plástico, tela, papel, o prácticamente cualquier tipo. La forma y el tamaño pueden ser muy variables. El método puede ser aplicado en condiciones especiales como altas y bajas temperaturas, atmósferas especiales, etc.
- Es aplicable en un intervalo extremadamente amplio de concentración y desde el 100% al 0,0001%, en los casos más favorables.



D. Desventajas

- Necesidad de patrones.
- Problemática de los elementos ligeros (menor de 14, Si).
- Penetración baja - efectos de micro heterogeneidad (tamaño de partículas y textura de la superficie -variación de muestra a otra).
- Complejidad. Gran número de parámetros analíticos a controlar al establecer la técnica analítica. Efectos de matriz (absorción y refuerzo).
- Error y tedio. En función del tipo de espectrómetro: secuencial, multicanal, con ordenador (imprescindible para un análisis multielemental).

3.5.2 ESPECTROSCOPIA ATÓMICA DE EMISIÓN POR INDUCCIÓN DE PLASMA ACOPLADO (ICP-OES).

A. Fundamentos del método

La espectroscopía de emisión atómica se basa en la medición de la emisión producida por átomos libres o iones cuando la excitación es producida mediante la aplicación de energía térmica o eléctrica. La intensidad de la emisión es proporcional a la concentración del elemento de la muestra.

Un plasma es un estado de la materia que contiene una apreciable fracción (>1%) de electrones e iones positivos en aproximadamente la misma proporción, además de átomos y moléculas neutras. Los plasmas



usados en espectrometría analítica son gases ionizados de alta energía. Se generan por gases inertes.

El plasma acoplado por inducción alcanza una temperatura mucho más alta que el de las llamas ordinarias de combustión. La elevada temperatura, la estabilidad y el entorno químico inerte del Ar eliminan gran parte de las interferencias que se encuentran en las llamas. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

B. Instrumentación

Fuente de plasma: consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo u otro material apropiado. Una bobina de cobre llamada "bobina de carga" rodea la parte final y se encuentra conectada a un generador de radiofrecuencias (RF), las cuales, causaran campos eléctricos y magnéticos generando el plasma a partir de una ionización colisional del gas argón, es decir, el argón se ioniza y los electrones libres formados se aceleran en el campo de radiofrecuencias, los electrones acelerados chocan con los átomos, comunicando su energía a todo el gas. El suministro de energía a los electrones mediante la bobina se conoce como Acoplamiento Inductivo.



Se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 6000 K lo que hace que los átomos presentes en la muestra sean ionizados/excitados.

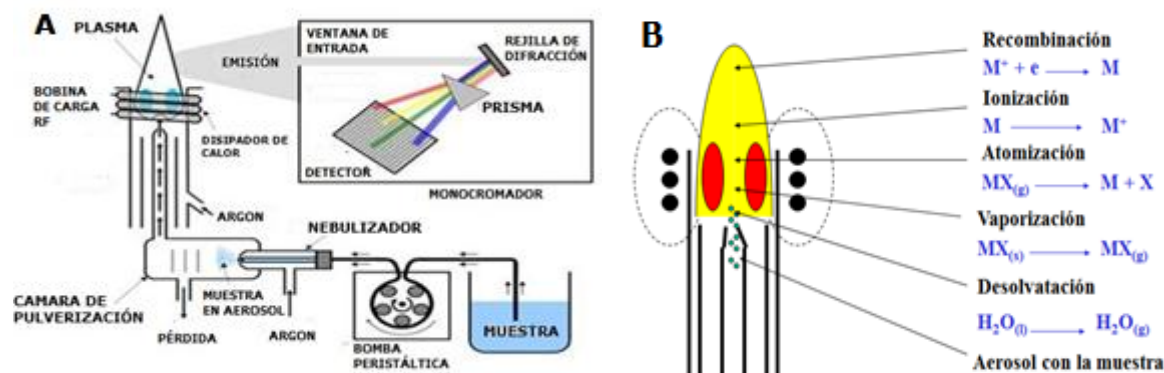


Figura III-8 A) Instrumentación de espectroscopia atómica de emisión por inducción de plasma acoplado B) Procesos que ocurren en el quemador

En la Figura III-8 se observa el diagrama del instrumento, las partes principales son:

Nebulizador: Es donde la muestra líquida es transformada en un aerosol fino y es arrastrado por la corriente de Ar.

Quemador: Como se observa en la Figura III-8 B conforme va pasando la muestra en cada sección van ocurriendo los diferentes fenómenos que son la desolvatación (eliminación del disolvente), la vaporización de la muestra y la atomización que ocurren en la zona de precalentamiento. Los fenómenos de excitación e ionización suceden en la zona de radiación inicial y en la zona analítica normal, que es aquella región del plasma utilizada en las medidas de emisión.



Separación de la luz: un monocromador mide la radiación de una longitud de onda a un tiempo o el policromador permite la medida de diferentes longitudes de onda a al mismo tiempo.

Detector: mide la intensidad de las líneas de emisión que han sido aisladas. En ICP-OES, la luz emitida por los átomos e iones excitados en el plasma se mide para saber la composición de la muestra. Se utilizan espectrómetros que trabajan con el plasma de forma axial o radial, en el modo radial se la radiación emitida por el analito se mide perpendicularmente al plasma, mientras que en el modo axial, la radiación se mide en la misma dirección en la que se encuentra el plasma.

C. Ventajas

- No requiere lámpara.
- Permite el análisis de la mayoría de elementos e isótopos simultáneamente.
- La atomización del analito es más completa y la señal es por tanto mayor.
- Es de alta precisión.
- Bajos límites de detección.

D. Desventajas

- Técnica destructiva
- Solamente determina elementos, es decir no permite la especiación de un elemento.



3.5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA-FLAMA

A. Fundamentos del método

La espectroscopía de absorción atómica se fundamenta en la propiedad de los átomos de un elemento en absorber radiaciones de una determinada energía ($E=h\nu$) pasando a un estado excitado. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes.

La base de la espectroscopía de absorción atómica (EAA) la entregó Kirchhoff al formular su ley general: « cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda».

Según la teoría atómica, el átomo puede alcanzar diferentes estados (E_1, E_2, E_3, \dots) y de cada uno de ellos emitir una radiación ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$) característica, obteniéndose así un espectro atómico, caracterizado por presentar un gran número de líneas discretas. En absorción atómica es relevante solamente aquella longitud de onda correspondiente a una transición entre el estado fundamental de un átomo y el primer estado excitado y se conoce como longitud de onda de resonancia.

La relación entre absorción y concentración se encuentra definida en la Ley de Lambert-Beer. Como la trayectoria de la radiación permanece constante y el coeficiente de absorción es característico para



cada elemento, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes.

B. INSTRUMENTACIÓN

El diagrama de la instrumentación se presenta en la FIGURA III-9. La descripción de las partes se presenta a continuación

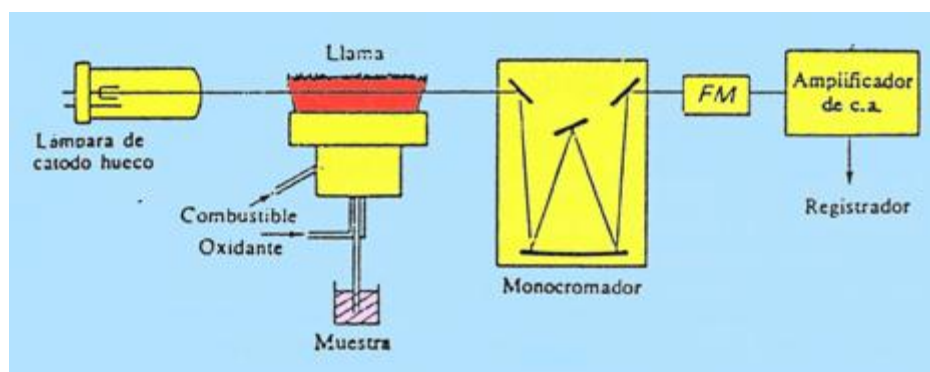


FIGURA III-9 Diagrama de la instrumentación de un equipo de absorción atómica

Fuente radiante: Se utiliza una lámpara de cátodo hueco, que consiste en un cilindro relleno con un gas inerte dentro del cual se encuentra un cátodo (construido del metal a analizar) y un ánodo, al final del cilindro se encuentra soldada una ventada de cuarzo fundido, debido a que la mayoría de las líneas espectrales útiles se encuentran en el ultravioleta. Al aplicar una diferencial de potencial de 400V a través de los electrodos esta fuente emite el espectro atómico del metal del cual está construido el cátodo.

Llama: tiene como función generar átomos en su estado fundamental, de los elementos presentes en la solución muestra. Alcanza temperaturas cercanas a los 1 500–3 000°C que son suficientes para



producir la atomización de los elementos que absorberán parte de la radiación proveniente de la fuente luminosa.

Quemador-Nebulizador: Normalmente los espectrómetros utilizan un mechero pre mezcla, que se caracteriza por que el combustible, oxidante y la muestra se mezclan antes de introducirlos en la llama. La muestra pasa previamente por el nebulizador cuya función es convertir la muestra líquida en aerosol, el aerosol que llega a la llama contiene solamente el 5% de la muestra inicial. La mezcla más utilizada de combustible-oxidante, es acetileno-aire que produce una llama con una temperatura de 2 400-2 700K.

Monocromador: permite aislar una línea de resonancia del espectro emitido por la lámpara de cátodo hueco y eliminar la mayor parte de emisión posible procedente de la llama.

Detector: capaz de transformar, en relación proporcional, las señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.

Amplificador: amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.

Dispositivo de lectura: la señal de intensidad de corriente, es convertida a una señal que el operario pueda interpretar (ejemplo: transmitancia o absorbancia). Este sistema de lectura, puede ser una escala de aguja, una escala de dígitos, un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora, etc.



C. Ventajas

- Determinación de más de 60 elementos, elementos metálicos y metaloides
- Principalmente en el intervalo de $\mu\text{g/ml}$ - ng/ml en una gran variedad de muestras.

D. Desventajas

- Análisis mono-elemental ya que se requiere una lámpara diferente para cada elemento, aunque existen lámparas multielementales.
- Formación de óxidos e hidróxidos sin embargo pueden ser reducidos por exceso de carbón con una llama rica en combustible y aumentar la sensibilidad.

3.5.4 POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS

A. Fundamentos del método

La polarografía es una forma especializada de voltimetría que utiliza mercurio como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel como electrodo de referencia y un electrodo auxiliar de Pt^0 . La voltimetría es un conjunto de técnicas basadas en la relación que existe entre corriente y voltaje durante un proceso electroquímico.

En esta técnica, la forma de la onda en la señal de excitación, consiste en una serie de pulsos a manera de escalera, donde el potencial de base aumenta gradualmente en pequeños intervalos entre 10 y 100



mV (ancho de pulso= ΔE_s). La amplitud de pulso ΔE_p , se mantiene constante con respecto al potencial de base (Figura III-10a).

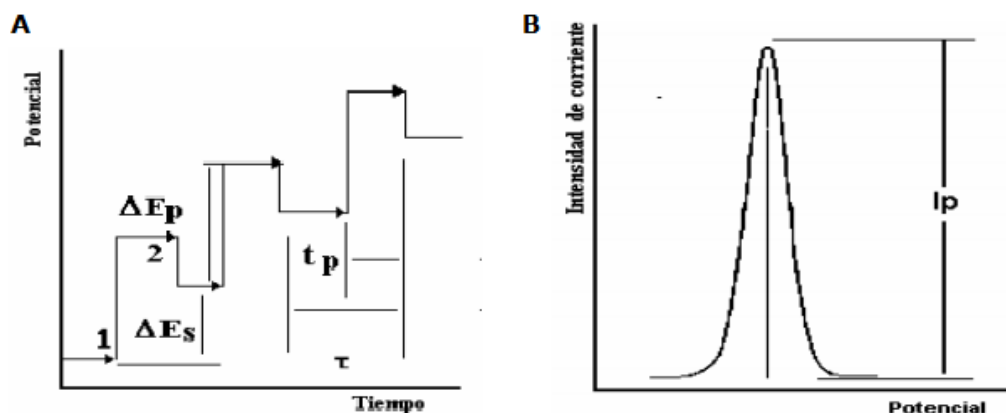


Figura III-10 a) Señal de excitación aplicada en VDP b) Respuesta típica en VDP

Se mide la corriente antes de la aplicación del pulso y al final del mismo. Al representar la diferencia de corriente como una función del voltaje aplicado, se obtiene una curva en forma de distribución de Gauss, cuya altura, medida a partir de la línea base, es directamente proporcional a la concentración (Figura III-10b).

B. Instrumentación

Celda electroquímica: Es de forma cónica y es donde se lleva a cabo la reacción electroquímica, cuenta con 5 entradas, de las cuales tres corresponden al juego de electrodos, una al gas burbujeador que es el que desplaza al oxígeno presente que puede interferir en las determinaciones.

Electrodo de referencia (electrodo de calomel): Este electrodo se caracteriza por poseer un valor de potencial constante y conocido, por lo que, permite conocer a que potencial ocurre el proceso estudiado.



Electrodo de trabajo: es un electrodo de mercurio donde ocurre la reacción de estudio.

Electrodo auxiliar de Pt^0 : es un electrodo no polarizable el cual está acoplado al electrodo de trabajo y juega el papel de colector.

Generador de señales: Permite enviar la señal eléctrica al sistema electroquímico.

Registro: Permite recoger la respuesta del sistema electroquímico en forma de I/E.

C. Ventajas

- El continuo crecimiento de la gota en el electrodo de trabajo, proporciona una superficie nueva en pocos segundos.
- La gran activación sobre el potencial presenta una ventana de potencial grande para la reducción de iones metálicos.

D. Desventajas

- El mercurio tiene un uso restringido en estudios de oxidación debido a su bajo potencial de oxidación (Es fácilmente oxidado).
- La toxicidad del mercurio.



IV. METODOLOGÍA

4.1 MUESTREO

En Mayo de 2013 se realizó un muestreo, en el estado de San Luis Potosí, de acuerdo a la NMX-132-SCFI-2006, se definió el sitio de muestreo y el tipo de muestra recolectada, se recolectaron 800 muestras sub-superficiales (0-50 cm), las cuales fueron tamizadas en campo por malla 10.

Para este estudio se seleccionaron 19 muestras de suelos en la zona afectada, de las 800 que se habían utilizado para caracterizar dicha área, considerando que representaban las áreas más contaminadas.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE ESTABILIZACIÓN

Las 19 muestras se homogenizaron mediante la técnica de cuarteo para tomar aproximadamente 200g de muestra representativa para desarrollar todos los experimentos.

4.2.1 PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS: PH, CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y POTENCIAL



Para determinar los parámetros fisicoquímicos cada muestra se preparó por triplicado utilizando una relación 1:5 sólido:líquido. Se pesaron 10g de muestra y se añadieron 50mL de agua Tipo 1 se agitaron durante 1hr a 250 revoluciones por minuto en un agitador orbital Heidolph Unidad 2010 al finalizar se dejó sedimentar. Se determinaron los siguientes parámetros: pH con un equipo 720 pH meter BECKMAN, conductividad con un equipo CORNING 441 y potencial con un equipo pH meter ACCUMENT 10.

4.2.2 CONCENTRACIÓN TOTAL DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS (EPT)

Se utilizó la técnica de Fluorescencia de Rayos X con un equipo NITON XL3T THERMO FISHER SCIENTIFIC, con la cual se determinan las concentraciones totales de los elementos presentes en la muestra, enfocándonos en los elementos de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 principalmente en As, Cd y Pb. El equipo utilizado permite hacer la medición directamente sobre la muestra sin necesidad de tratamiento previo y es una técnica no destructiva.

4.2.3 FRACCIÓN GEODISPONIBLE

Se utilizó un procedimiento basado en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, con una modificación en el tipo de agitación.

La muestra se preparó con una relación 1:20 sólido:líquido, es decir 10g de muestra en 200mL de H₂O, la cual estaba en equilibrio con CO₂ a pH 5.5, con una agitación de 240 revoluciones por minuto, en un agitador



orbital Heidolph Unidad 2010 durante 18hrs, al término se dejó reposar durante una hora, se decantó y se filtró a presión por una membrana de 0.45 micras, finalmente se determinó la concentración de EPT solubles mediante el método analítico Espectrometría Atómica de Emisión por Inducción de Plasma Acoplado (ICP-OES) con un equipo IRIS INTREPID II XSP.

4.2.4 EXTRACCIÓN Y ESPECIACIÓN DE AS

A partir de los resultados obtenidos de la concentración total de As con la técnica de FRX, fueron seleccionadas dos muestras para los estudios de especiación de As.

En primer lugar se realizó una extracción con NaOH 0.1M, J.T. Baker 98.8%, en un horno de microondas MARS XPRESS 907501. Se pesó 0.5g de muestra, se adicionó 10mL de NaOH 0.1M y se burbujeó por 30 segundos con $N_{2(g)}$ AP. Se realizó la extracción en el horno de microondas con una potencia de 800 Watts a 100% y una temperatura de 175°C y se manejaron dos etapas, primero una rampa de calentamiento durante 15 minutos y posteriormente una etapa de mantenimiento de la temperatura durante 25 minutos más.

Al finalizar la extracción se dejó enfriar por una hora, se filtró a gravedad y se aforó en un matraz de 100mL con agua desionizada, para la cuantificación de la fracción total extraída (As TOTAL) se utilizó la técnica analítica de AA-Flama, posteriormente se cuantificó el As(III) por la técnica analítica de Polarografía diferencial de pulsos con un equipo 797 VA Computrace Methrom.



4.3 ESTABILIZACIÓN DE As

El método de estabilización propuesto tiene dos etapas principales la oxidación y la precipitación.

EXPERIMENTO 1

Planteamiento general del método con dos oxidantes Fe^{3+} y ClO^-

ETAPA DE OXIDACIÓN: El primer experimento se realizó con 19 muestras y se utilizaron 2 oxidantes Fe^{3+} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Baker 99.4%) y ClO^- (HClO marca comercial Cloralex 4-6%).

- La disolución de FeCl_3 fue preparada a una concentración de 0.133M.
- La disolución de HClO fue preparada a una concentración 0.3% v/v.

Se pesaron 10g de muestra y posteriormente se adicionó el oxidante, en el caso del FeCl_3 el volumen que se adicionó a cada muestra fue tal que existiera una relación molar de 4:1 (Fe(III):As(III)), en el caso del HClO el volumen que se adicionó fue tal que existiera una relación molar de 1.3:1 (ClO^- :As(III)) con respecto al As soluble presente en cada muestra. Después se adicionó agua Tipo I, para conservar una relación 1:2 sólido:líquido, es decir 10g de muestra en 20ml de solución. Se determinó el pH y las muestras se dejaron en agitación orbital a ~240rpm durante 20 minutos.



ETAPA DE PRECIPITACIÓN: Al finalizar el tiempo de agitación se volvió a medir el pH y se agregó 0.12g de CaO (cal comercial) a cada muestra y se volvieron a colocar en agitación a ~240rpm durante 20 minutos.

CONFIRMACIÓN DE LA ESTABILIZACIÓN POR MEDIO DE LA DETERMINACIÓN DEL AS GEODISPONIBLE (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004)

Al término de la agitación se adicionó agua Tipo I hasta completar una relación 1:20 y se dejó en agitación orbital a 240rpm durante 18 horas. Al término del tiempo de agitación se filtró la disolución por medio de una membrana de 45 micras y se determinó la cantidad de As geodisponible mediante el método analítico AA-Flama.

Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

EXPERIMENTO 2

Optimización de condiciones de reacción, imponiendo pH ácido de 3 para Fe^{3+} y pH básico de 9 para ClO^- .

ETAPA DE OXIDACIÓN: Fueron seleccionadas 4 muestras. (Muestras 4, 11, 13 y 14). Los dos oxidantes que se utilizaron fueron nuevamente Fe^{3+} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Baker 99.4%) e ClO^- (HClO marca comercial Cloralex 4-6%).

- La disolución de FeCl_3 fue preparada a una concentración de 0.27M.
- La disolución de HClO fue preparada a una concentración 1.2% v/v.



Se pesaron 10g de cada muestra, después se adicionó el oxidante y se determinó el pH inicial de la mezcla para finalmente fijarlo y favorecer las condiciones de oxidación de acuerdo a cada oxidante para el Fe(III) pH entre 4-6 y pH entre 9-10 para el ClO^- , éste se fijó adicionando CaO para el pH básico o H_2SO_4 para el ácido hasta conseguir el pH deseado según la muestra.

El volumen del oxidante que se adicionó fue tal que se conservara una relación Fe(III):As(III) de 4:1 con respecto al As(III) soluble. Para ClO^- se usó una relación molar ClO^- :As(III) de 1.45:1

Después se adicionó agua Tipo I, para conservar una relación 1:2 sólido:líquido, es decir 10g de muestra en 20ml de solución. Se determinó el pH y las muestras se dejaron en agitación orbital a $\sim 240\text{rpm}$ durante 20 minutos.

ETAPA DE PRECIPITACIÓN: Al finalizar el tiempo de agitación se volvió a medir el pH y se agregó la cal necesaria a cada muestra hasta que éste fuera entre 9 y 10. Las muestras se volvieron a colocar en agitación de $\sim 240\text{rpm}$ durante 20 minutos.

CONFIRMACIÓN DE LA ESTABILIZACIÓN POR MEDIO DE LA DETERMINACIÓN DEL AS GEODISPONIBLE (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004)

Al término de la agitación se adicionó agua Tipo I hasta completar una relación 1:20 sólido:líquido y se dejó en agitación orbital a 240rpm durante 18 horas. Al término del tiempo de agitación se filtró la muestra por una membrana de 45 micras y se determinó la cantidad de As geodisponible presente mediante el método analítico AA-Flama.



Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

EXPERIMENTO 3

Evaluación de la eficiencia de la etapa de oxidación y posteriormente la de las 2 etapas sucesivas oxidación y precipitación.

ETAPA DE OXIDACIÓN: Fueron seleccionadas 3 muestras. (Muestras 4, 13 y 19). Los dos oxidantes que se utilizaron fueron Fe^{3+} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Baker 99.4%) e ClO^- (HClO marca comercial Cloralex 4-6%).

- La disolución de FeCl_3 fue preparada a una concentración de 0.81M.
- La disolución de HClO fue preparada a una concentración 2.4% v/v.

Se pesaron 10g de cada muestra, después se adicionó el oxidante, se determinó el pH inicial de la mezcla y se fijó el pH del medio de reacción según el procedimiento establecido en el Experimento 2.

El volumen del oxidante que se adicionó fue tal que se conservara una relación Fe(III):As(III) de 4:1 con respecto al As(III) soluble. Para ClO^- se usó una relación molar $\text{ClO}^-:\text{As(III)}$ de 1.3:1.

Después se adicionó agua Tipo I, para conservar una relación 1:2, es decir 10g de muestra en 20ml de solución. Se determinó el pH y las muestras se dejaron en agitación orbital a $\sim 240\text{rpm}$ durante 20 minutos.

Al término de la agitación se tomó una alícuota de 5mL de toda la disolución y se obtuvieron las concentraciones de As mediante el método analítico de AA-FLAMA



ETAPA DE PRECIPITACIÓN: Después de tomar la alícuota de 5 mL se volvió a medir el pH y se agregó la cal (CaO) necesaria a cada muestra hasta que éste fuera entre 9 y 10. Las muestras se volvieron a colocar en agitación de ~240rpm durante 20 minutos

CONFIRMACIÓN DE LA ESTABILIZACIÓN POR MEDIO DE LA DETERMINACIÓN DEL AS, CADMIO Y PLOMO GEODISPONIBLES (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004)

Al término de la agitación se adicionó agua Tipo I hasta completar una relación 1:20 sólido:líquido, considerando la alícuota de 5mL extraída de la mezcla, se dejó en agitación orbital a 240rpm durante 18 horas. Al término se determinó la cantidad de As geodisponible mediante el método analítico AA-Flama.

EXPERIMENTO 4

Experimento de un oxidante adicional disponible rico en Mn(IV) evaluando la efectividad de la etapa de oxidación.

ETAPA DE OXIDACIÓN: Fueron seleccionadas 5 muestras con pH's ácidos. (Muestras 1, 3, 4, 8 y 15).

→ Se utilizó un residuo sólido minero de Mn del que se determinó por FRX que el 25% era Mn.

Se pesaron 10g de cada muestra, después se adicionó el oxidante con una relación molar Mn(IV):As(III) de 1.3:1, se adicionó agua Tipo I, hasta tener una relación 1:2 sólido:líquido, es decir 10g de muestra en



20mL de solución. Se determinó el pH y las muestras se dejaron en agitación orbital a ~240rpm durante 20 minutos.

Al término de la agitación se cuantificó la concentración de As(III) por el método de polarografía diferencial de pulsos.

EXPERIMENTO 5

Proceso de estabilización utilizando al Mn como oxidante

ETAPA DE OXIDACIÓN: Se realizó con las muestras 1, 3, 4, 8, 16 y 19

El oxidante que se utilizó fue Mn(IV) de un residuo sólido

- Residuo sólido minero con 25% de Mn(IV) en una relación 1.3:1 (Mn:As(III))

Se pesaron 10g de cada muestra, se usó una relación molar Mn(IV):As(III) de 1.3:1, se adicionó agua Tipo I para conservar una relación sólido-líquido 1:2 y se fijó a un pH 2.

Después de fijar el pH, las muestras se dejaron en agitación orbital a ~240rpm durante 20 minutos.

ETAPA DE PRECIPITACIÓN: Al finalizar la agitación se agregó la cal necesaria a cada muestra hasta que el pH fuera entre 9 y 10. Las muestras se volvieron a colocar en agitación de ~240rpm durante 20 minutos.



CONFIRMACIÓN DE LA ESTABILIZACIÓN POR MEDIO DE LA DETERMINACIÓN DEL AS GEODISPONIBLE (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) DESPUÉS DE LA ETAPA DE OXIDACIÓN.

Al término de la agitación se adicionó agua Tipo I hasta completar una relación 1:20 sólido:líquido, se dejó en agitación orbital a 240rpm durante 18 horas. Al término se determinó la cantidad de As geodisponible presente mediante el método analítico AA-Flama.



V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las 19 muestras fueron caracterizadas mediante la medición de los parámetros pH, potencial y conductividad (TABLA V-1). Se llevó a cabo la cuantificación de la concentración total por FRX de los elementos establecidos en la NOM-147 SEMARNAT/SSA1-2004, además de Ca, Cu, Fe, Mn y Zn (TABLA V-2). Por otro lado se realizó la cuantificación por espectrometría de emisión atómica de la concentración geodisponible para los mismos elementos (TABLA V-3) mediante el método de extracción establecido en la NOM-147 SEMARNAT/SSA1-2004. Esta caracterización permitió clasificar los suelos impactados por las actividades metalúrgicas.

En la medición de pH se encontró que los valores se encuentran en un intervalo de 2.8 hasta 9.5 con una media de 5.5 y una desviación estándar de 1.6, sin embargo, sólo 3 muestras presentaron un $\text{pH} > 7$. El potencial de las muestras del sitio de estudio se encontró en un intervalo de -144 a 201mV, con una media de 67mV y una desviación estándar de 85mV. Los valores de conductividad eléctrica se encontraron entre 320 y 1 778 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con una media de 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y una desviación estándar de 436 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (TABLA V-1).



El pH y el potencial determinan la especie predominante, el As(III) existe en un intervalo de 2 a 9 y en potenciales menores entre (0.5 y 0)V respectivamente. El As(V) predomina en un intervalo de pH entre 7 a 11.5 y potenciales entre (0 y -0.5)V En las muestras se presenta una mezcla entre As(III) y (V).

TABLA V-1 Caracterización de los parámetros pH, conductividad y potencial

MUESTRA	pH	E (mV) Ag/AgCl	Conductividad (μS/cm)
1	4.2	132	601
2	5.0	98	1441
3	3.7	155	1092
4	2.8	201	1108
5	5.2	80	1058
6	5.7	53	1489
7	5.4	88	556
8	3.6	163	1102
9	5.9	25	773
10	4.6	123	759
11	5.5	63	408
12	6.1	64	320
13	6.7	0	1778
14	7.8	-49	575
15	4.2	130	458
16	8.0	-55	401
17	6.3	33	389
18	4.7	115	400
19	9.5	-142	489
Máximo	9.5	201	1778
Mínimo	2.8	-142	320
Media	5.5	67	800
desviación estándar	1.6	85	436



Las concentraciones totales de los elementos fueron determinadas mediante FRX (TABLA V-2), los elementos que se encontraron presentes en el sitio de estudio fueron As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb y Zn.

El sitio de estudio presentó una concentración de As en un intervalo de 1 199 a 56 756 mg/Kg con una media de 11 437 mg/Kg y una desviación estándar de 13 880 mg/Kg, siendo el As el elemento con mayor concentración, seguido por el Fe con una concentración de 10 669 a 21 623 mg/Kg, una media de 13 625 mg/Kg y una desviación estándar de 2 926 mg/Kg, en el caso del Cd y Pb, que son dos de los EPT presentes en el sitio de estudio, presentan una concentración de 45 a 967 mg/Kg, una media de 272 mg/Kg y una desviación estándar de 267 mg/Kg para Cd, una concentración de 64 a 494 mg/Kg con una media de 748 mg/Kg y una desviación estándar de 1 238 mg/Kg para Pb.

La fracción geodisponible (TABLA V-3) es la fracción extraíble del elemento bajo condiciones ambientales, es decir, es la fracción soluble del elemento en agua a pH=5.5. Ésta corresponde a iones solubles y/o partículas de tamaño pequeño (<0.45 micrómetros), que pueden moverse a través de los poros del suelo y subsuelo, por lo que su cuantificación es muy importante, ya que aunque en el sitio de estudio se encuentre presente el elemento, las características químicas de las especies de éste determinaran que tan soluble o estable es en el medio en el que se encuentra.



En el caso de Fe, que es el segundo elemento con mayor concentración total, no presenta concentraciones solubles, es decir, aunque el Fe está presente, las especies químicas no son solubles bajo las condiciones ambientales. El caso del Pb es similar ya que también está presente en el sitio, sin embargo las especies presentes no son solubles.

En la TABLA V-3 se muestran los elementos solubles presentes en el sitio que fueron As, Ca, Cd, Cr, Cu y Zn. El As se encuentra en una concentración geodisponible en un intervalo de 2.46 a 136.62 mg/L, una media de 40.34mg/L y una desviación estándar de 35.32 mg/L.

El As es el elemento que se encontró en mayor concentración en el sitio, tanto en su concentración total (C_{media} 11437mg/Kg) como en la soluble (C_{media} 40.34mg/L). En la TABLA V-4 se muestra la relación de las concentraciones de As total y el As soluble así como el porcentaje que corresponde el As soluble del total. Sin embargo, un alto porcentaje de fracción soluble no significa que la concentración soluble sea alta, ya que esta depende de su relación con la concentración total, por ejemplo, la muestra 14 presenta el mayor porcentaje de As soluble (51%) pero su concentración soluble es de 30mg/L, la muestra 4 que presenta mayor concentración de fracción soluble 137mg/L pero un porcentaje de As soluble del 5% con respecto al As total presente en ese punto. El porcentaje de As soluble depende de las formas químicas en las que se encuentre el As. Se puede inferir por los porcentajes de As soluble que en el sitio se presentan diferentes formas químicas.



Con estos resultados observados, el elemento que se propuso para estabilizar es el As ya que las concentraciones totales y geodisponibles sobrepasan los niveles de referencia de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que indican un valor de As total para suelo de uso industrial de 260 mg/kg y de As geodisponible de 0.5 mg/L.

Para ello en primer lugar, se realizó una especiación para cuantificar el % de especies presentes de As (As(V) y As(III)). Se escogieron dos muestras para realizar ésta, las muestras 4 y 19. La muestra 4 fue elegida, ya que es la que presenta mayor concentración de As total y As soluble, y la muestra 19 porque es una muestra con concentración baja de As total y As soluble, además esta muestra presenta el pH más básico.



TABLA V-2 Concentración total de elementos determinados por FRX en mg/Kg.

ELEMENTO	Ag	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
	mg/Kg													
LD	10.84	9.03	250.51	13.76	31.85	29.33	67.65	10.97	70.11	53.67	10.86	5.19	34.42	15.48
LC	14.13	14.64	391.47	15.43	46.72	36.97	115.15	13.61	95.47	67.86	17.16	7.17	48.88	21.09
MUESTRA														
1	<LD	2 482	2 407	49	134	614	14 507	<LD	<LD	<LD	278	<LD	<LD	679
2	<LD	5 588	4 101	45	127	390	13 618	<LD	<LD	<LD	638	<LD	<LD	858
3	<LD	2 445	2 305	<LD	124	357	11 163	<LD	<LD	<LD	95	<LD	<LD	528
4	<LD	56 756	5 455	859	153	1115	21 623	<LD	<LD	<LD	4 945	291	<LD	3 611
5	<LD	2 829	3 680	160	138	334	12 642	<LD	<LD	<LD	531	<LD	<LD	1 001
6	<LD	7 055	3 829	394	151	1247	15 899	<LD	<LD	<LD	3 285	72	<LD	3 013
7	<LD	6 399	2 696	222	156	134	12 767	<LD	<LD	<LD	128	<LD	<LD	493
8	<LD	28 699	3 177	967	152	549	18 285	<LD	<LD	<LD	346	231	<LD	2 467
9	<LD	1 819	3 328	190	120	493	11 412	<LD	<LD	<LD	283	<LD	<LD	1 492
10	<LD	6 618	2 415	487	147	90	12 811	<LD	<LD	<LD	595	48	<LD	719
11	<LD	9 053	2 684	144	133	93	12 049	<LD	<LD	<LD	167	71	<LD	468
12	<LD	12 881	3 558	207	153	172	12 131	<LD	<LD	<LD	730	111	<LD	519
13	<LD	31 368	9 587	279	154	292	18 276	<LD	<LD	<LD	427	82	<LD	1 513
14	<LD	1 199	3 784	<LD	106	45	10 669	<LD	<LD	<LD	64	<LD	<LD	100
15	<LD	14 972	2 029	125	163	287	11 648	<LD	<LD	<LD	218	<LD	<LD	475
16	<LD	1 726	11 869	78	120	167	11 808	<LD	<LD	<LD	133	<LD	<LD	286
17	<LD	6 992	2 961	102	158	143	13 852	<LD	<LD	<LD	477	<LD	<LD	489
18	<LD	13 690	2 221	195	153	122	12 351	<LD	<LD	<LD	110	145	<LD	502
19	<LD	4 738	9 515	130	127	323	11 358	<LD	<LD	<LD	769	<LD	<LD	574
Máximo	N/A	56 756	11 869	967	163	1247	21 623	N/A	N/A	N/A	4 945	291	N/A	3 611
Mínimo	N/A	1 199	2 029	45	106	45	10 669	N/A	N/A	N/A	64	48	N/A	100
Media	N/A	11 437	4 295	272	141	367	13 625	N/A	N/A	N/A	748	131	N/A	1 041
Desviación STD	N/A	13 880	2 838	267	16	330	2 926	N/A	N/A	N/A	1238	86	N/A	971

<LD: menor al límite de detección, <LC: menor al límite de cuantificación, N/A: No aplica



TABLA V-3 Fracción geodisponible de las muestras determinadas por ICP-OES. Las concentraciones están presentadas en mg/L como se establece en la NOM-147-SEMARNAT.

ELEMENTO	Ag	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
	mg/L												
LD	0.12	0.02	0.02	0.02	0.02	0.46	0.02	0.59	0.02	0.02	0.07	0.20	1.15
LC	0.70	0.06	0.18	0.17	0.06	0.74	0.06	1.77	0.06	0.05	0.16	0.59	0.02
MUESTRA													
1	<LC	9.24	23.99	0.88	<LD	2.83	<LD	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2	<LD	27.86	48.78	1.47	3.83	<LD	<LD	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
3	<LC	14.37	43.24	1.13	1.60	6.40	<LD	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
4	<LC	136.62	33.62	15.36	2.03	<LD	<LD	<LC	<LD	<LD	1.49	<LD	5.09
5	<LD	12.70	45.58	2.39	1.57	4.09	<LD	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	3.23
6	<LD	15.87	50.04	1.64	1.88	3.40	<LD	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	2.23
7	<LD	48.34	21.16	2.31	<LD	<LD	<LD	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
8	<LC	117.39	33.48	10.97	3.62	5.82	<LD	<LC	<LD	<LD	2.06	<LD	3.92
9	<LD	2.46	38.53	0.93	1.11	6.42	<LD	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
10	<LD	38.71	26.51	2.77	0.75	5.85	<LD	<LD	1.75	<LD	<LD	<LD	<LD
11	<LD	36.32	19.16	1.92	<LD	7.30	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
12	<LD	71.67	20.64	4.26	<LD	4.25	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
13	<LD	39.52	101.91	2.06	0.47	6.66	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
14	<LD	30.28	27.83	1.49	0.37	5.59	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
15	<LD	30.29	22.41	1.90	1.17	4.48	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
16	<LD	20.32	27.77	0.96	0.54	6.01	<LD	<LD	1.93	<LD	<LD	<LD	<LD
17	<LD	24.47	21.49	1.24	0.43	4.90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
18	<LD	63.60	25.59	3.88	0.90	4.32	<LD	<LC	2.32	<LD	<LD	<LD	<LD
19	<LD	26.30	46.24	1.58	1.17	4.39	<LD	<LD	2.76	<LD	<LD	<LD	<LD
Máximo	N/A	136.62	101.91	15.36	3.83	7.30	N/A	N/A	2.76	N/A	2.06	N/A	5.09
Mínimo	N/A	2.46	19.16	0.88	0.37	2.83	N/A	N/A	1.75	N/A	1.49	N/A	2.23
Media	N/A	40.34	35.68	3.11	1.43	5.17	N/A	N/A	2.19	N/A	1.77	N/A	3.62
Desviación STD	N/A	35.32	19.12	3.73	1.07	1.27	N/A	N/A	0.45	N/A	0.41	N/A	1.20

<LD: menor al límite de detección. , <LC: menor al límite de cuantificación N/A: No aplica



TABLA V-4 Concentraciones de As total y geodisponible presentes en las muestras de suelos.

MUESTRA	As Total mg/Kg	As Geodisponible mg/L	As Geodisponible mg/Kg	% As Geodiponible
1	2 482	9	185	7
2	5 588	28	557	10
3	2 445	14	287	12
4	56 756	137	2 732	5
5	2 829	13	254	9
6	7 055	16	317	4
7	6 399	48	967	15
8	28 699	117	2 348	8
9	1 819	2	49	3
10	6 618	39	774	12
11	9 053	36	726	8
12	12 881	72	1 433	11
13	31 368	40	790	3
14	1 199	30	606	51
15	14 972	30	606	4
16	1 726	20	406	24
17	6 992	24	489	7
18	13 690	64	1 272	9
19	4 738	26	526	11
Máximo	56 756	137	2 732	51
Mínimo	1 199	2	49	3
Media	11 437	40	807	11
desviación estándar	13 880	35	706	11



TABLA V-5 Extracción y especiación de As presente.

MUESTRA	As Total mg/Kg	As extraído mg /kg	% As extraído	As(III) mg/kg	% As(III)
4	56 756	42 122	74	10 603	25
19	4 738	2 899	61	207	7

La especiación se realizó a partir de una disolución obtenida de la extracción de As con NaOH 0.1M, donde se logró extraer el 74% del As presente en la muestra 4 y de esta extracción el 25 % corresponde a As(III). Para la muestra 19 se extrajo el 61% del As presente donde se cuantificó que el 7% corresponde al As(III).

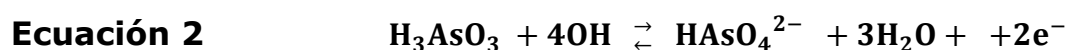
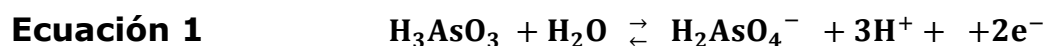
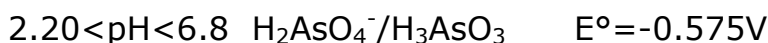
Con estos porcentajes obtenidos de As(III) se consideró de manera general que el 30% del As total de las muestras corresponde al As(III) y a partir de ese dato se calculan los reactivos necesarios para el proceso de oxidación.

5.2 ESTABILIZACIÓN DE AS

La estabilización del As se planteó mediante dos etapas, la oxidación del As(III) a As(V) y la precipitación formando $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ mediante la adición Ca^{2+} y aumento del pH.

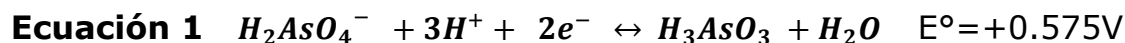


En la oxidación del As de acuerdo a los valores de pKa de As(III) y As(V) los pares oxidante/reductor involucrados son: (FIGURA III-2).

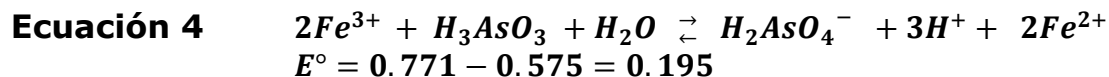


Los oxidantes del As(III) propuestos se escogieron a partir de sus potenciales (FIGURA V-1 y V-2) Se observa que el Fe puede ser oxidante en un intervalo de trabajo de pH restringido, $\text{pH} < 2$ para garantizar que la oxidación se lleve a cabo. En el caso del ClO^- se observa que es muy oxidante, de hecho reacciona con el H_2O y a pH menor a 4.5 forma $\text{Cl}_{2(\text{g})}$.

Para el Fe las reacciones involucradas son:



Reacción global:



$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-][\text{H}^+]^3[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{Fe}^{3+}]^2} = 10^{(2 \times 0.196) / (0.05916)} = 10^{6.63}$$

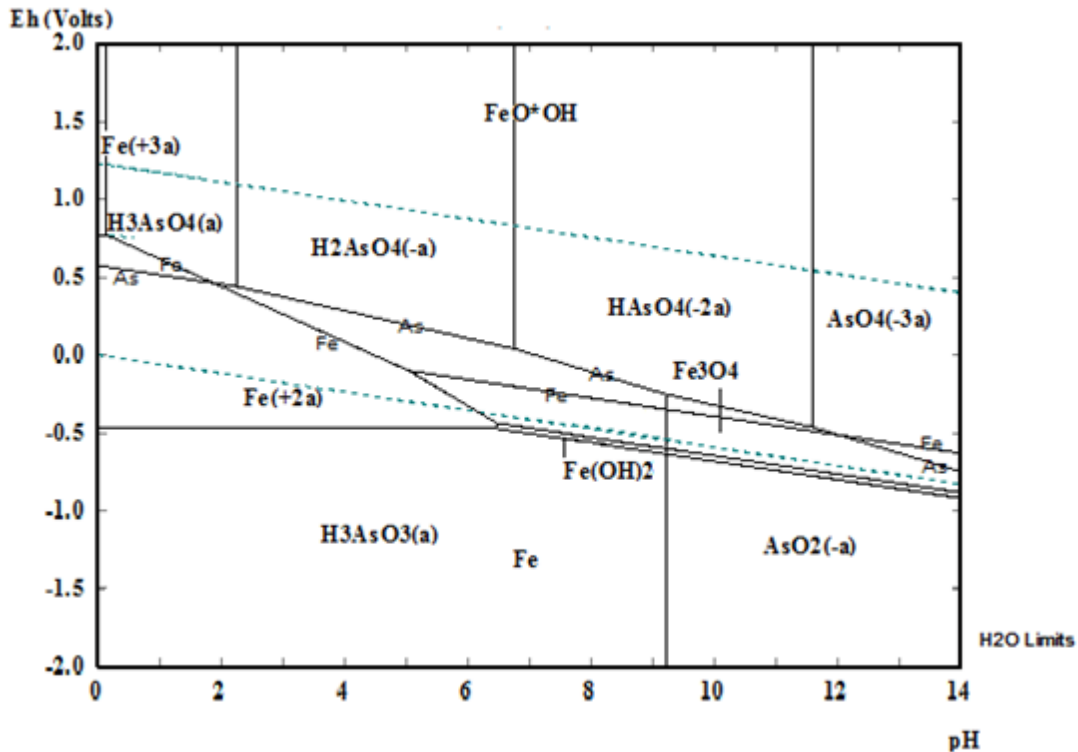
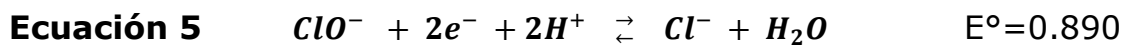
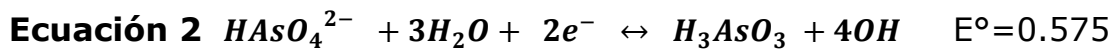


FIGURA V-1 Diagrama de Pourbaix para el Fe y el As

Para el ClO^- las reacciones involucradas son:



Reacción global es:



$$E^\circ = 0.890 - 0.575 = 0.315$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{ClO}^-]} = 10^{(2 \times 0.315)/(0.05916)} = 10^{10.65}$$

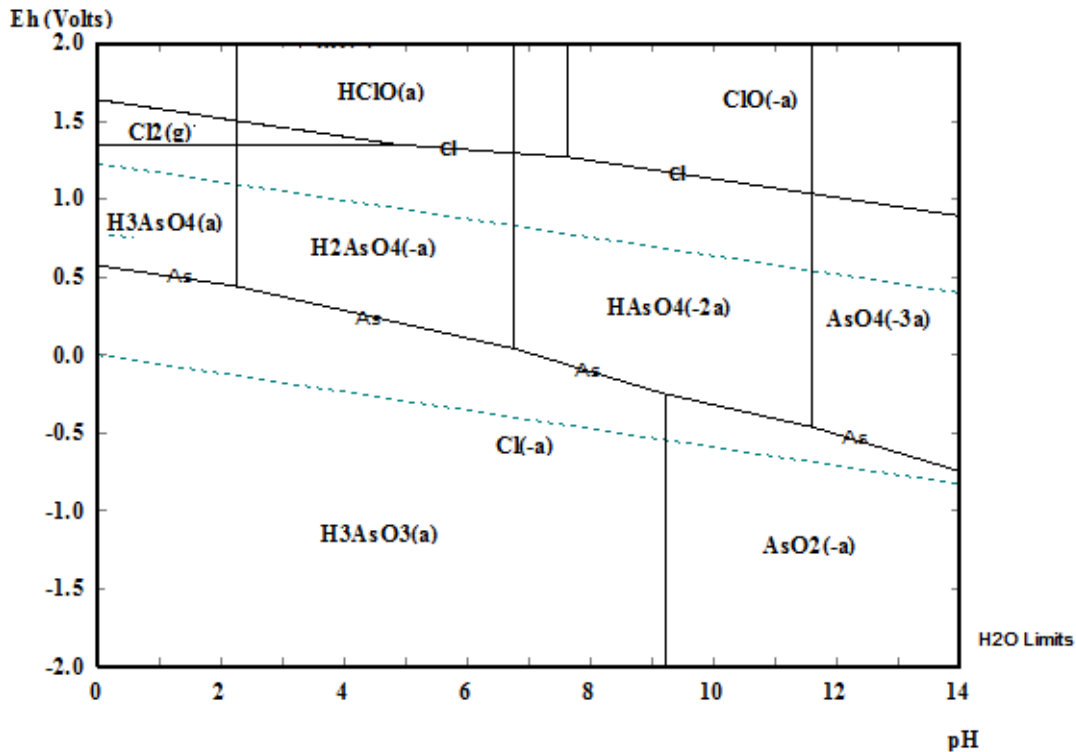


FIGURA V-2 Diagrama de Pourbaix para el Cl y el As

EXPERIMENTO 1

El objetivo del primer experimento era realizar un planteamiento general del método por lo que se utilizaron las 19 muestras del sitio de estudio (TABLA V-6). Se evaluaron ambos oxidantes Fe(III) y ClO^- y se realizaron las dos etapas de la estabilización, oxidación y precipitación, utilizando una relación molar para el Fe respecto al As de 4:1 ($[\text{FeCl}_3]=0.133\text{M}$) y para el ClO^- de 1.3:1 con respecto al As ($[\text{ClO}^-]=0.16\text{M}$). Después de la estabilización se cuantificó el As geodisponible y se obtuvo el porcentaje de eficiencia con respecto al As geodisponible antes del proceso de estabilización.



TABLA V-6 Resultados generales del método con los dos oxidantes Fe(III) y ClO⁻.

Muestra	pH	As soluble mg/L	FeCl ₃		ClO ⁻	
			As mg/L	% eficiencia	As mg/L	% eficiencia
1	4.22	9.2	12.7	-37.35	16.6	-79.45
2	5.00	27.9	8.9	68.04	27.2	2.54
3	3.70	14.4	9.1	36.86	16.8	-16.84
4	2.75	136.6	19.5	85.76	222.3	-62.70
5	5.16	12.7	7.5	40.67	11.3	10.83
6	5.73	15.9	9.4	40.56	16.4	-3.03
7	5.38	48.3	7.3	84.95	41.8	13.48
8	3.63	117.4	8.4	92.85	168.7	-43.68
9	5.90	2.5	5.4	-121.20	6.6	-169.54
10	4.65	38.7	5.6	85.55	46.4	-19.95
11	5.48	36.3	10.0	72.52	31.1	14.47
12	6.10	71.7	5.5	92.33	85.4	-19.18
13	6.68	39.5	5.8	85.44	15.6	60.52
14	7.79	30.3	8.2	73.07	8.9	70.46
15	4.23	30.3	7.1	76.63	31.5	-3.83
16	8.03	20.3	7.1	65.09	12.0	41.13
17	6.32	24.5	12.9	47.21	20.8	15.07
18	4.73	63.6	2.5	96.12	63.4	0.26
19	9.53	26.3	8.4	68.18	4.9	81.26
máximo	9.5	136.6	19.5	96.1	222.3	81.3
mínimo	2.8	2.5	2.5	-121.2	4.9	-169.5
Media	5.5	40.3	8.5	55.4	44.6	-5.7



En este experimento (TABLA V-6) se observa que se logró para el FeCl_3 una eficiencia máxima de 96% (muestra 18) que corresponde a una concentración geodisponible final de 2.5mg/L, la concentración máxima cuantificada después de la estabilización fue de 19.5 mg/L (muestra 4) sin embargo esta corresponde a una eficiencia del 85.76%. Los resultados muestran una dispersión amplia, de manera general se observa que los mejores resultados en % de eficiencia son en muestras con pH entre 3 y 5.5. En las muestras básicas se observó una eficiencia menor al 68%.

Utilizando el ClO^- como oxidante se logró una eficiencia máxima de 81.3% (muestra 19 pH=9.53) que corresponde a la concentración de As geodisponible mínima alcanzada de 4.9mg/L, la eficiencia mínima de -169.5% (muestra 9 pH=5.90) corresponde a una concentración de 6.6 mg/L y una concentración máxima de 222.3mg/L (muestra 4 pH =2.75) que corresponde a una eficiencia de -62.70%. En el caso del ClO^- la eficiencia depende del pH, se observa que en la muestra con pH mayor a 9 el ClO^- es buen oxidante, sin embargo a pH menores a 8 el comportamiento no es el esperado. Es importante mencionar que el ClO^- a pH menores de 5 se convierte en Cl_2 que se desprende del medio de reacción.

Las eficiencias negativas indican un aumento de As geodisponible, es decir, existió mayor liberación de As geodisponible en comparación con la encontrada antes de la estabilización.

De acuerdo a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-20004 el nivel de referencia para As geodisponible es de 0.5 mg/L. En estos experimentos no se alcanzó el nivel de referencia. Por lo que se plantea nuevamente



el experimento de oxidación fijando condiciones de pH para lograr alcanzar el nivel de referencia.

EXPERIMENTO 2

Después de los resultados del primer experimento se realizó un ajuste inicial al pH de acuerdo a las características de cada oxidante según el diagrama de Pourbaix. Para el FeCl_3 el pH se fijó a 3 y para ClO^- a 9. Se mantuvo la relación molar 4:1 (Fe(III):As), sin embargo la concentración aumento para que el volumen adicionado del oxidante disminuyera ($[\text{FeCl}_3]=0.27\text{M}$).

Para el ClO^- se aumentó la relación molar a 1.45:1 ($[\text{ClO}^-]=0.16\text{M}$) respecto al As soluble, ya que en 8 de las muestras del experimento 1 se obtuvieron porcentajes de eficiencias negativas. Estos resultados se muestran en la TABLA V-7

TABLA V-7 Optimización de las condiciones de reacción imponiendo pH ácido de 3 para Fe^{3+} y pH básico de 9 para ClO^- .

Muestra	As mg/L soluble	FeCl_3		ClO^-	
		As mg/L	% eficiencia	As mg/L	% eficiencia
4	136.6	>30	<78	>30	<78
11	36.3	3.3	90.96	>30	<18
13	39.5	6.0	84.74	>30	<24
14	30.3	3.5	88.34	>30	<1



En estos experimentos se obtuvo para el FeCl_3 un incremento en la eficiencia y una disminución en la concentración soluble de As, sin embargo en la muestra 4 sucedió lo contrario, ya que existió un incremento en la fracción soluble de As y por lo tanto una disminución en la eficiencia de la estabilización. Esto se puede asociar a que es la muestra más ácida y para fijar el pH a 3 por el contrario de las otras muestras no se adicionó ácido para disminuir el pH.

En el caso del ClO^- , el ajuste del pH y el incremento en la relación molar (oxidante:As) fue desfavorable, ya que la concentración que se obtuvo después de la estabilización fue $>30\text{mg/L}$, este valor es mayor al obtenido en el primer experimento para 2 de las muestras (11 y 14).

La disminución del volumen adicionado, mediante el aumento de concentración de la disolución de FeCl_3 favoreció la eficiencia en la estabilización, sin embargo para el caso del ClO^- , fue desfavorable. Por lo que se planteó la evaluación de cada etapa para identificar la eficiencia de la oxidación y de la precipitación e identificar en que parte del procedimiento aumenta la liberación de As geodisponible.

EXPERIMENTO 3

Por los resultados obtenidos se planteó el experimento de la oxidación para evaluar su eficiencia ya que teóricamente se esperaban % de eficiencia mayores. Para el FeCl_3 se mantuvo la relación 4:1 y se fijó el pH en 3.0, sin embargo, se aumentó la concentración a $[\text{FeCl}_3]=0.81\text{M}$ para disminuir el volumen del oxidante adicionado en la etapa de



oxidación. Para el ClO^- se volvió a utilizar la relación molar a (1.3:1) y el pH en 9.0. Los resultados se presentan en la TABLA V-8.

TABLA V-8 Evaluación de la eficiencia de la etapa de oxidación.

Muestra	pH	As total mg/Kg	OXIDACIÓN			
			FeCl_3		ClO^-	
			As III mg/L	% eficiencia	As III mg/L	% eficiencia
4	2.75	56 756	11.7	99.31	329.16	80.67
13	6.68	31 368	1.6	99.82	85.33	90.53
19	9.53	4 738	9.5	93.35	49.33	65.30

En la evaluación de la etapa de oxidación (TABLA V-8), considerando que el 30% del As total es As(III), se lograron eficiencias para el Fe(III) >99.30%. En valores de concentración de As(III) se obtuvieron para la muestra 4 (pH=2.75) 11.7mg/L de As(III), para la muestra 19 (pH=9.53) 9.5mg/L y para la muestra 13 (pH=6.68) 1.6mg/L.

Para el ClO^- se lograron eficiencias >65.3%, la mejor eficiencia se obtuvo para la muestra 13 (pH=6.68), sin embargo la mínima concentración 49.33mg/L se obtuvo para la muestra 19 (pH=9.53).

Para ambos oxidantes se obtuvieron mejores eficiencias para la muestra cuyo pH es ligeramente ácido, sin embargo es mejor para el Fe(III) que para el ClO^- .



Posteriormente a las muestras, se les llevó a cabo el proceso de precipitación los resultados se presentan en la TABLA V-9

TABLA V-9 Evaluación de la eficiencia de la etapa de precipitación y geodisponibilidad.

Muestra	As total mg/Kg	As mg/L soluble	PRECIPITACIÓN			
			FeCl ₃		ClO ⁻	
			As mg/L	% eficiencia	As mg/L	% eficiencia
4	56756	136.6	3.0	98.34	227.16	-27.09
13	31368	39.5	<0.5	> 98.94	58.27	-30.09
19	4738	26.3	10.3	54.86	42.13	-68.30

Para la etapa de precipitación con Fe(III) (TABLA V-9) se logró una eficiencia de 98.34% y una concentración de 3 mg/L, para la muestra 4, que es la que mayor concentración de As presentaba; una eficiencia >98.94% y una concentración <0.5mg/L para la muestra 13, en la cual se logró lo establecido en la NOM-147 SEMARNAT/SSA1-2004, sin embargo, para la muestra 19 el porcentaje de eficiencia disminuyó y la concentración de As soluble es mayor que en el experimento 1. La muestra 19 es básica por lo que se concluye que el uso de Fe(III) no es eficiente.

En la etapa de precipitación del ClO⁻ la eficiencia es negativa y las concentraciones cuantificadas son mayores que las solubles antes de la estabilización, por lo que con este experimento se confirma que en lugar de estabilizarse, se libera más As geo-disponible. Se descartó el ClO⁻ como oxidante.



Al descartar el ClO^- como oxidante se propuso un nuevo oxidante, el Mn (IV) que para una primer aproximación se obtuvo usando un residuo minero rico en MnO_2 que se encuentra en las instalaciones de la planta metalúrgica.

EXPERIMENTO 4

Se escogió el Mn(IV) ya que como se observa en la FIGURA V-3 en todo el intervalo de pH el potencial del Mn(IV)/Mn(II) es mayor al del As(V)/As(III), es decir, puede ser oxidante en todo el intervalo de pH. Sin embargo la mayor diferencia de potencial es a pH ácido.

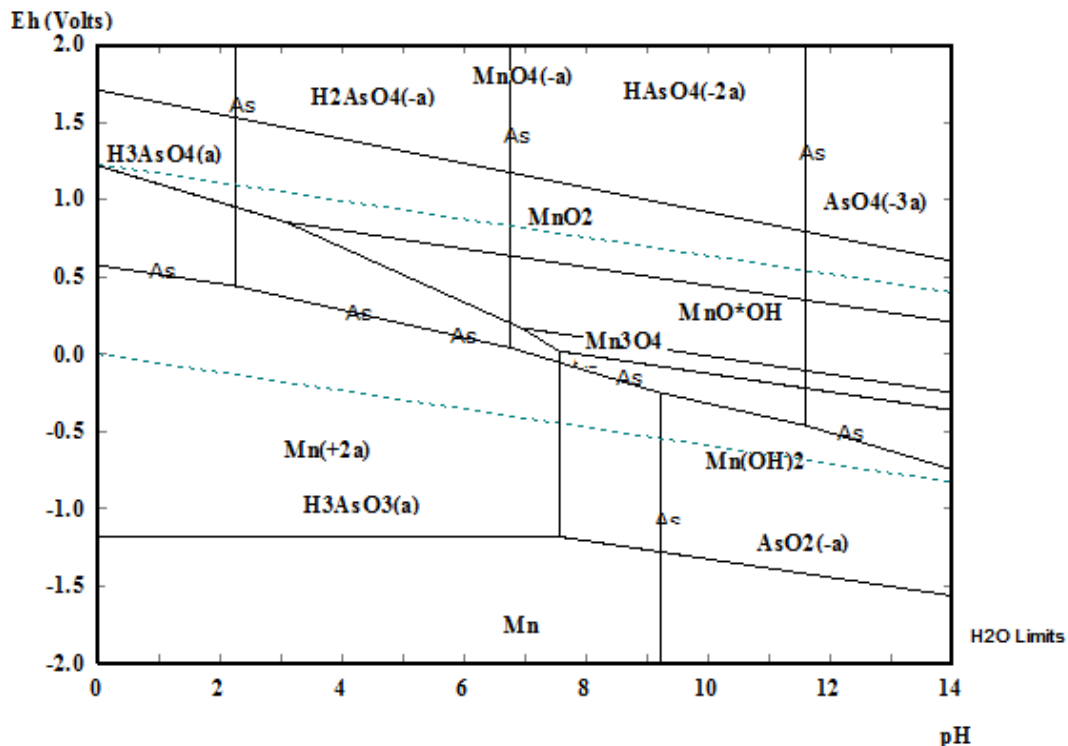
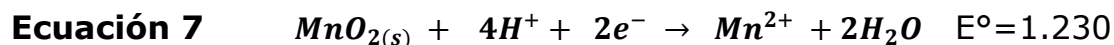
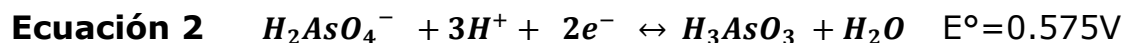


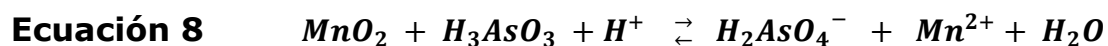
FIGURA V-3 Diagrama de para el Mn y el As.



Las reacciones involucradas son:



Reacción global:



$$E^\circ = 1.230 - 0.575 = 0.655$$

$$K_{eq} = \frac{[HAsO_4^{2-}][H^+]^2[Cl^-]}{[H_3AsO_3][ClO^-]} = 10^{(2 \times 0.655)/(0.05916)} = 10^{22.14}$$

Se evaluó la capacidad oxidativa del residuo de Mn utilizando 5 muestras con un pH<4.2 ya que como se ve en la Figura V-3 la oxidación, es más favorable a un pH ácido. En la TABLA V-10 se muestran los resultados obtenidos de la oxidación.

TABLA V-10 Evaluación de la etapa de oxidación con Mn

Muestra	As total mg/Kg	As mg/L soluble	Mn IV	
			As III mg/L	% eficiencia
1	2482	9.2	3.4	99.56
3	2445	14.4	4.0	99.45
4	56756	136.6	723.8	95.75
8	28699	117.4	192.5	98.20
15	14972	30.3	3.9	99.99



En la evaluación de la oxidación se observa que al considerar que el 30% del As total corresponde a As(III), se logra oxidar más del 99.20%, los valores que se obtuvieron en concentración en 3 muestras fueron <4mg/L, sin embargo al comparar la concentración de la muestra 4 que fue de 723.8mg/L y la que se obtuvo de la oxidación con FeCl_3 , es más eficiente la realizada con el FeCl_3 .

Con estos resultados en los que se ven que es un buen oxidante y observando que de acuerdo a diagrama de Pourbaix el Mn es buen oxidante en todo el intervalo de pH, se propuso realizar todo el proceso de estabilización, con las muestras básicas

EXPERIMENTO 5

Se realizó todo el experimento de estabilización, oxidación y precipitación para las muestras con un $\text{pH} < 4.2$ y con las muestras que presentan un pH básico (muestras 16 y 19) Estos resultados se presentan en la TABLA V-11

TABLA V-11 Estabilización del As con Mn como oxidante.

Muestra	As mg/L soluble	Mn IV	
		<i>As mg/L</i>	<i>% eficiencia</i>
1	9.2	16.80	-81.78
3	14.4	25.79	-79.42
4	136.6	>50	<63
8	117.4	>50	<63
15	30.3	24.86	17.94
16	20.32	25.4	-24.82
19	26.30	23.3	11.67



Se encontró que el MnO_2 a pesar de ser un buen oxidante, en las siguientes etapas no es favorable ya que la eficiencia es menor del 63% respecto al As soluble presente antes de la estabilización e incluso llega a ser negativa lo que significa que se libera más As del que era soluble antes del proceso de estabilización.



VI. CONCLUSIONES

- ▶ El sitio de estudio está contaminado principalmente con As, Pb y Cd, presenta pH, conductividades, concentraciones totales y geodisponibles variables lo que indica lo heterogéneo del sitio.
- ▶ El EPT que se encuentra en una forma geodisponible y que representa un riesgo a la biota y a la población es el As, por lo que se propone su estabilización.
- ▶ El método de estabilización seleccionado es en primer lugar la oxidación del As(III) a As(V) y posteriormente la precipitación del As(V).
- ▶ Se estudiaron 3 oxidantes para la oxidación del As(III) el FeCl_3 (Fe^{3+}), NaClO (ClO^-) y MnO_2 (Mn IV).
- ▶ El pH del suelo es un factor determinante para la eficiencia en la oxidación. La oxidación con Fe^{3+} se debe realizar en valores de pH entre 4-7, la de ClO^- en $\text{pH} > 9.0$ y la de Mn(IV) $\text{pH} < 4.0$.



- ▶ En la oxidación del As(III), los tres oxidantes lograron una eficiencia mayor al 65%. El oxidante con mejores eficiencias fue el FeCl_3 , las cuales fueron $>99.3\%$, seguido de Mn(IV) con una eficiencia $>95\%$. En el caso de ClO^- solamente se lograron eficiencias $>65\%$ pero $<90\%$.

- ▶ El Mn(IV) a pesar de ser buen oxidante en el proceso de precipitación los resultados no fueron favorables ya que se solubiliza As.

- ▶ En la segunda etapa, la precipitación, presentó buenos resultados en el uso de FeCl_3 , donde se logró en 1 muestra la concentración establecida en la NOM-147 SEMARNAT/SSA1-2004 (0.5 mg/L) y un valor promedio de 4.6 mg/L de As geodisponible.

- ▶ Por lo que se propone el siguiente método de estabilización para los suelos contaminados con As:

Fijar el pH del suelo a 4.0, agregar el Fe(III) en una relación molar 4:1 [Fe(III):As], homogeneizar los reactivos. Adicionar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hasta alcanzar un pH final de 9.0

- ▶ Se debe realizar una optimización del método propuesto, debido a que a pesar de que se conserva la relación molar entre Fe(III):As se observó que el cambio de concentración mejora la eficiencia y disminuye la concentración de As geodisponible.



- ▶ Este trabajo sirve como referencia para el desarrollo de un método de estabilización de As para suelos procedentes de una zona minero-metalúrgica, el cuál puede ser aplicado *in-situ*.



VII. BIBLIOGRAFÍA

- Abumaizar, R., & Smith, E. (1999). Heavy metal contaminants removal by soil washing. *Journal of Hazardous Materials* 70, 71-86.
- ASTDR. (Octubre de 2013). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Recuperado el 7 de abril de 2014, de http://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/Arsenic_CSEM_Spanish.pdf
- ATSDR, A. f. (Agosto de 2007). *Toxicological profile for Arsenic*. Recuperado el 7 de Abril de 2014, de <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>
- Ayres, G. (1970). *Análisis Químico Cuantitativo*. España: Ediciones del Castillo S.A.
- C. Ng, J., Wang, J., & Shraim, A. (2003). A global health problem caused by arsenic. *Chemosphere* 52, 1353–1359.
- C.N., M., R.N, Y., & Gibbs, B. (2001). Remediation Technologies for metal-contaminated soils and groundwater:an evaluation. *Engineering Geology* 60, 193-207.
- Carbonell Barrachina, A., Burló Carbonell, F. M., & Mataix Beneyto, J. (1995). *Arsénico en el sistema suelo-planta*. España: Espagrafic.
- Conner, J. R., & Hoeffner, S. L. (1998). A Critical Review of Stabilization/Solidification Technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(4), 28(4), 397-462.
- Cotton, F. A. (1986). *Química Inorganica Descriptiva*. México D.F.: Limusa.
- Doran, J. W. (1996). Methods for assessing soil quality. En *J.W. Doran and Alice J. Jones (ed.). SSSA Special Publ. 49*. Soil Science Society of America Inc. Madison, WI.
- Economía, S. d. (2014). *Secretaría de Economía*. Recuperado el 24 de MARZO de 2014, de <http://www.economia.gob.mx/comunidad-negocios/mineria>
- EPA. (Septiembre de 2007). *Treatment Technologies for Sities Cleanup: Anual Status Report*. Recuperado el 23 de Abril de 2014, de http://www.epa.gov/tio/download/remed/asr/12/asr12_full_document.pdf



- Gorby, M. (1988). Arsenic poisoning. *West J Med*, 149:308-315.
- Guha, M. D., & Dasgupta, U. (2011). Chronic arsenic toxicity: Studies in West Bengal, India. *Kaohsiung Journal of Medical Sciences* 27, 360-370.
- Gutiérrez, M., & Moreno, M. (1997). *INE México*. Recuperado el 23 de Abril de 2014, de Los residuos en la minería mexicana.: http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/35/los_residuos.html?id_pub=35.
- Harris, Daniel C., (2007) *Análisis Químico Cuantitativo*. España: Reverte.
- Hodson, M., & Valsami-Jonesé. (2000). Bonemeal additions as a remediation treatment for metal contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 34 (16), 3501-3507.
- INECC. (24 de Marzo de 2014). *Instituto Nacional de Ecología*. Recuperado el 14 de Marzo de 2014, de http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/16/parte3_12.html
- Lee, M., Paik, I., & Do, W. (2007). Soil washing of As-contaminated stream sediments in the vicinity of an abandoned mine in Korea. *Environmental Geochemistry and Health* 29, 319-329.
- Li, Z., Ji-Weiyu, & Neretnieks, I. (1998). Electroremediation: Removal of heavy metals from soils by using cation selective membrane. *Environ. Sci. Technol.* 32, 394-397.
- Lillo, J. (2008). *Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas*. Recuperado el 9 de Julio de 2014, de http://www.aulados.net/GEMM/Documentos/Peligros_geoquimicos_As/Peligros_As_2.pdf
- Mackenzie, F., Lantzy, R., & Paterson, V. (1979). Global trace metal cycles and predictions. *Journal Mathematical Geology*, 11(2), 99-142.
- Mallen V., M. (s.f.). *UIA*. Recuperado el 28 de Mayo de 2014, de Manual de Química Analítica: <http://www.uia.mx/campus/publicaciones/quimanal/pdf/tablasconstantes.pdf>
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58, 201–235.
- Merck. (2014). *Tabla Periodica de los Elementos*. Recuperado el 21 de mayo de 2014, de <http://pse.merck.de/merck.php?lang=ES>
- Ramirez, A. V. (2013). Exposición ocupacional y ambiental al arsénico. *An Fac med.* 74 (3), 237-247.
- SEMARNAT. (s.f.). *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 Que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos comtaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, niquel, plata, plomo, selenio, talio y vanadio*.



SEMARNAT (S.f.) *NMX-AA-132-SCFI-2006 Muestreo de suelos para la identificación y cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra*

Smith, E., Naidu, R., & Alston, A. M. (1998). In *Advances in Agronomy*. Sparks, D. L, 64, 149-195.

Tarazona, J. (2014). *Encyclopedia of Toxicology*. En *Pollution soil* (Tercera ed., págs. 1019-1023). Vicky Dyer, Erin Hill-Parks.

USGS. (February de 2014). *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*. Recuperado el 28 de Mayo de 2014, de <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/mcs-2014-lead.pdf>

USGS. (Febrero de 2014). *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*. Recuperado el 28 de Mayo de 2014, de <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2014-coppe.pdf>

USGS. (Febrero de 2014). *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2014*. Recuperado el 30 de Marzo de 2014, de <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/mcs-2014-arsen.pdf>

Van Deuren, J., Z. Wang, Z., & Ledbetter, J. (1997). *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide*. Recuperado el 25 de Julio de 2014, de EPA: <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>

Volke Sepúlveda, T., & Velasco, J. A. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. MEXICO: INE SEMARNAT.

Volke Sepúlveda, T., Velasco Trejo, J., & de la Rosa Pérez, D. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación*. México: Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología.

WHO. (2001). *Environmental levels and human exposure*. Recuperado el 18 de julio de 2014, de [http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_224_\(part2\).pdf](http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_224_(part2).pdf)

WHO. (2001). *WHO*. Recuperado el 31 de Marzo de 2014

WHO. (2014). *World Health Organization*. Recuperado el 29 de Marzo de 2014, de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>

Wong, M. (2003). Ecological restoration of mine degraded soils, with. *Chemosphere* 50, 775-780.

Yaoa, Z., Lib, J., Xiec, H., & Yuc, C. (2012). Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences* 16 , 722-729.