



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**Instituto de Geología**

**TESIS**

**“Condiciones de formación de arseniatos de plomo, durante el transporte  
y almacenamiento de arsénico en jales básicos ricos en arsenopirita”**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**PRESENTA:**

**Raquel Domínguez Martínez**

**Directora de tesis**

**Dra. Margarita E. Gutiérrez Ruiz**  
Facultad de química, UNAM



**México, D. F. marzo 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## **MIEMBROS DEL JURADO**

### **Presidente**

**Dr. Arturo Aguirre Gómez**

FES-Cuautitlán, UNAM

### **Vocal**

**Dra. Ofelia Morton Bermea**

Instituto de Geofísica, UNAM

### **Secretario**

**Dra. Margarita E. Gutiérrez Ruiz**

Facultad de química, UNAM

### **Suplente**

**Dra. Elizabeth Solleiro Rebolledo**

Instituto de Geología, UNAM

### **Suplente**

**Dr. Francisco Martín Romero**

Instituto de Geología, UNAM

**Directora de tesis:**

Dra. Margarita E. Gutiérrez Ruiz

**Sustentante:**

Raquel Domínguez Martínez

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

A la Dra. Margarita E. Gutiérrez por su asesoría, sus consejos, su guía, su paciencia y su apoyo brindado hasta el día de hoy tanto en la realización de esta investigación como en mi vida personal. Gracias también por permitirme formar parte de su equipo de trabajo y por la beca otorgada para concluir este proyecto.

A los miembros del Jurado por su disposición para leer mi trabajo, por su interés, por su tiempo, por sus observaciones y sugerencias.

Al Dr. Aguirre por su tiempo, su disposición, por las correcciones y el enriquecimiento que le dió a este trabajo.

Al Dr. Jose Luz González por su valiosa colaboración en la revisión de este trabajo, por los consejos, por su paciencia, por su tiempo y por las facilidades que me brindó para realizar análisis en su laboratorio.

A la Dra. Teresa Pi Puig por brindarme su apoyo para la realización de análisis en su laboratorio de DRX, por su tiempo y asesoría.

A la Dra. Ruth López y a la Dra. Agueda Ceniceros por brindarme su amistad, su interés, su confianza y su colaboración para terminar esta etapa de mi vida, han sido un apoyo muy fuerte para mí, muchas gracias.

## **Dedicatorias**

Por estar siempre a mi lado, por su apoyo incondicional, por su amor por sus enseñanzas, por su paciencia y por su confianza. Los amo infinitamente

A mis hermanas: Adriana, Miriam y Maira, por el tiempo compartido con cada una y en conjunto, por las aventuras compartidas, por su amor, por su comprensión y porque aún a la distancia estamos juntas y siempre las llevo en mi corazón. Las amo

A mis sobrinos: Adrián, Denisse, Omar, Febe, Naty y Danna, por su cariño, por sus sonrisas, por la confianza que depositan en mí y por las enseñanzas compartidas. Siempre podrán contar conmigo, los amo con todo mi corazón.

A Alondra y a Flor por formar parte importante de mi vida, por siempre estar dispuestas a sonreír o a llorar conmigo, gracias por el infinito apoyo que me han brindado y sobre todo por esta hermosa amistad.

A Ivancito por su amistad incondicional, por ser mi hermanito favorito y por estar siempre en los momentos que más lo necesito.

A Tania por brindarme siempre un abrazo que me ayuda a recordar que la amistad es un gran tesoro en esta vida. Gracias por compartirlo conmigo.

A Ricardo por confiar y creer en mí durante todo el tiempo compartido, por su apoyo incondicional y su valiosa amistad.

A Elizabeth por su amistad, por ser mi confidente y mostrarme que los sueños son lo más importante de seguir.

A Zak y por los momentos que hemos compartido y que han agrandado nuestra amistad.

Al equipo ICP: Astrid, Andrés, Jesús, Oscar, Diego, Erick y Milton, por su apoyo y amistad, sin su colaboración no hubiera sido posible terminar este proyecto. Gracias por los momentos tan agradables que hemos compartido.

A mis amigos de LABQA: Zoila, Guillermo, Daniel, Thalía y Reyna, por su apoyo y el tiempo compartido.



A mis padres,  
a Denisse y a Febe

RESUMEN .....	16
INTRODUCCIÓN.....	18
CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES ..... 22
1.1 Minería en México .....	22
1.2 Procesos de flotación.....	23
1.3 Oxidación de minerales de azufre de interés.....	26
1.4 Generalidades del arsénico (As) y plomo (Pb) .....	33
<b>1.4.1 Propiedades físicas y químicas del As y Pb</b> .....	33
<b>1.4.2 Distribución y fuentes de arsénico y plomo en el ambiente</b> .....	37
<b>1.4.3 Toxicidad del arsénico y plomo</b> .....	39
<b>1.4.4 Usos del arsénico y del plomo</b> .....	41
1.5 Impacto ambiental de las operaciones mineras .....	42
1.6 Procesos de atenuación natural.....	44
CAPÍTULO 2	MATERIALES Y MÉTODOS..... 50
2.1 Reactivos .....	50
2.2 Materiales y Equipos .....	50
2.3 Preparación y caracterización general de las muestras .....	51
2.4 Experimentos preliminares de disolución y oxidación de M1 y M2 para diferentes valores pH.....	52
2.5 Modelación termodinámica con MINEQL+4.5 .....	53
2.6 Experimentos de precipitación de arseniatos de plomo.....	54
<b>2.6.1 Serie de experimentos 1</b> .....	55
<b>2.6.2 Serie de experimentos 2</b> .....	55
<b>2.6.3 Experimentos oxidación-precipitación, etapa 3</b> .....	56
<b>2.6.4 Experimentos oxidación-precipitación, etapa 4</b> .....	57



CAPÍTULO 3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	58
3.1	Caracterización de muestras.....	58
3.2	Experimentos preliminares de oxidación de M1 y M2 para diferentes valores pH .....	64
3.3	Modelación termodinámica del comportamiento de la muestra M2 en el intervalo de pH de 0 a 14 .....	76
3.4.	Experimentos de precipitación de arseniatos de plomo.....	77
<b>3.4.1</b>	<b><i>Serie de experimentos 1</i></b> .....	78
<b>3.4.2</b>	<b><i>Etapas de experimentos 2</i></b> .....	82
<b>3.3.3</b>	<b><i>Serie de experimentos 3</i></b> .....	88
3.3.4	Etapas de experimentos 4 .....	95
CAPÍTULO 4.	CONCLUSIONES .....	100
BIBLIOGRAFIA .....		101
ANEXOS.....		107

## Lista de Figuras

Figura 1 Diagrama de procesos de flotación .....	25
Figura 2 Diagrama de Pourbaix para la galena (PbS).....	27
Figura 3 Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-As a 25°C. ....	29
Figura 4 Diagrama Eh-pH-pe para el sistema As-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 25°C y 1 bar de presión (Modificado de Smedly & Kinninburgh, 2002) .....	35
Figura 5 Diagrama Eh-pH para el sistema Pb-H <sub>2</sub> O (Takeno, 2005).....	36
Figura 6 Distribución de arsénico en México .....	37
Figura 7 Diagrama de experimentos preliminares de oxidación, con aireación y agitación magnética constante .....	53
Figura 8 Imagen por MEB de la muestra M1 con datos de los elementos identificados por EDS .....	60
Figura 9 Imagen por MEB de la muestra M2 con datos de los elementos identificados por EDS .....	60
Figura 10 Difractograma de rayos X de la muestra M1 .....	62
Figura 11 Difractograma de rayos X de la muestra M2 .....	63
Figura 12 Carga superficial de la muestra M2 antes de los procesos de disolución y oxidación, en el intervalo de pH de 5 a 12 .....	64
Figura 13 Comparación de DRX de M1 sin oxidar (línea verde) y después de la oxidación (línea roja), pH=14 .....	66
Figura 14 Cinética de disolución y oxidación de de la muestra M1, para diferentes valores de pH, con base en la concentración de As en solución. ....	67
Figura 15 Cinética de la oxidación de la arsenopirita en la muestra M2, medida a 3 diferentes valores de pH, con base en la concentración de As en solución .	70

Figura 16 Cinética de disolución y oxidación de la muestra M2, durante las primeras 50 horas para los experimentos a valores de pH 11 y 12.5 y para las primeras 150 h del experimento a pH 14 .....	71
Figura 17 Comparación de DRX de M1 sin oxidar (línea verde) y después de la oxidación (línea roja), pH=14 .....	73
Figura 18 Imagen por MEB muestra M1 después de la oxidación a pH 14, con datos de los elementos identificados por EDS .....	74
Figura 19 Imagen por MEB muestra M2 después de la oxidación a pH 14, con datos de los elementos identificados por EDS .....	74
Figura 20 Carga superficial de la muestra M2 oxidada y no oxidada en el intervalo de pH de 5 a 12.....	75
Figura 21 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico a M2 alimentada con las siguientes concentraciones: [As] = 0.012 mol L <sup>-1</sup> , [Fe] = 0.011 mol L <sup>-1</sup> ; [S] = 0.016 mol L <sup>-1</sup> .....	77
Figura 22 Punto de carga cero (PCC) de partículas de Pb <sup>2+</sup> .....	78
Figura 23 Aspecto de las soluciones a pH 9 después de agregar Pb <sup>2+</sup> , manteniendo agitación y aireación constante.....	79
Figura 24 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Serie 1, As=0.74 mmol L <sup>-1</sup> , Pb =1.24mmol L <sup>-1</sup> .....	81
Figura 25 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Serie de experimentos 1, As=0.74 mmol L <sup>-1</sup> , Pb =2.48 mmol L <sup>-1</sup> , .....	82
Figura 26 Análisis por DRX del sólido obtenido a partir de la solución A.....	83
Figura 27 Análisis por DRX del sólido obtenido a partir de la solución B.....	85
Figura 28 Imagen por MEB del sólido obtenido a partir de la Solución A con datos de los elementos identificados por EDS .....	86

Figura 29 Imagen por MEB del sólido obtenido a partir de la Solución B con datos de los elementos identificados por EDS .....	86
Figura 30 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Serie 2, 88	
Figura 31 Cinética de oxidación a pH=14 .....	90
Figura 32 Difractograma del Experimento A (relación 3As/5Pb) disminuyendo el pH con aireación.....	91
Figura 33 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Experimento A en una relación 3As/5Pb pH=14, As=6.3 mmol L <sup>-1</sup> , Pb =10.5 mmol L <sup>-1</sup> .....	91
Figura 34 Difractograma del Experimento B (relación 5As/10Pb)) disminuyendo el pH con aireación.....	92
Figura 35 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Experimento B en una relación 3As/10Pb pH=14, As=5 mmol L <sup>-1</sup> , Pb =18 mmol L <sup>-1</sup> .....	92
Figura 36 Difractograma del Experimento C (relación 5As/3Pb) disminuyendo el pH con aireación.....	93
Figura 37 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Experimento C, en una relación 3As/5Pb pH=14, As=6.5 mmol L <sup>-1</sup> , Pb =3.3 mmol L <sup>-1</sup> .....	93
Figura 38 DRX Etapa 4 Oxidación y precipitación.....	97
Figura 39 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Serie 4 pH=14, reducción del pH con CO <sub>2</sub> .....	98
Figura 40 Imagen por MEB del sólido obtenido a partir del experimento realizado en la etapa 4 con datos de los elementos identificados por EDS.....	98

Figura 41 Esquema del proceso de análisis por la técnica de Absorción Atómica ..... 107

Figura 42 Diagrama de la técnica Generador de Hidruros..... 108

## Lista de Cuadros

Cuadro 1 Minerales de interés económico en México .....	23
Cuadro 2 Reactivos empleados en el desarrollo experimental .....	50
Cuadro 3 Constantes de formación actualizadas en la base de datos MINEQL+4 .....	54
Cuadro 4 Caracterización de FRX de la muestra M1 y M2.....	59
Cuadro 5 Fórmula empírica de la FeAsS en M2.....	60
Cuadro 6 Picos con sus intensidades de los minerales identificados en las muestras M1 y M2 (Base de datos del Difractómetro Shimadzu XRD 6000).....	61
Cuadro 7 Concentraciones obtenidas después de la oxidación de la muestra M1, a tres valores de pH. ....	65
Cuadro 8 Parámetros de las reacciones de disolución y oxidación de la muestra M1 .....	68
Cuadro 9 Análisis de FRX de la muestra M1 y del residuo de oxidación a pH 14	69
Cuadro 10 Concentraciones obtenidas después de la oxidación de la muestra M2, a diferentes valores de pH .....	69
Cuadro 11 Parámetros de las reacciones de disolución y oxidación de la muestra M1 .....	71
Cuadro 12 Análisis de FRX del residuo de oxidación de M2 a pH 14 por FRX....	72
Cuadro 13 Serie de Experimentos 1: Remoción de As(V) soluble a pH=9, obtenido de la oxidación de M2 a pH= 11 y 12.5 en una relación 3As/5Pb.....	79
Cuadro 14 Experimentos 1: Remoción de As(V) soluble a pH=9, obtenido de la oxidación de M2 a pH= 11 y 12.5 3As/10Pb .....	80

Cuadro 15 Concentraciones de As y Pb determinadas por FRX en el sólido obtenido de la solución A, comparándolas con la relación teórica molar de la mimetita .....	84
Cuadro 16 Concentraciones de As y Pb determinadas por FRX en el sólido obtenido de la solución B, comparándolas con las relación teórica molar de la $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ .....	84
Cuadro 17 Serie 2: Remoción de As(V) soluble a pH=9, obtenido de la oxidación de arsenopirita con aire y agitación constante a pH=14, con y sin adición de $H_2O_2$ , en relación As/Pb (3/5).....	87
Cuadro 18 Serie 3: Resultados de análisis elemental por FRX.....	94
Cuadro 19 Análisis imágenes MEB-EDS Etapa 3 .....	95
Cuadro 20 Concentración de As y Pb en la solución antes y después de la oxidación.....	96
Cuadro 21 Resultados de composición elemental por FRX correspondiente a la serie 4 .....	99

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Análisis de Biogeoquímica Ambiental (LABQA), en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de la Dra. Margarita E. Gutierréz Ruíz.

Los resultados de este trabajo se presentaron en

48° Congreso Mexicano de Química y 32° Congreso Nacional de Educación Química y Expo Química. "Mecanismos de disponibilidad y atenuación del arsénico en jales **mineros**" (**Química Ambiental**), Guanajuato, 2013



## **RESUMEN**

La minería y la metalurgia, han sido actividades de gran importancia para la económica en México, sin embargo estas actividades generan grandes cantidades de residuos que se denominan colas o relaves, los cuales contienen minerales sulfurosos con cantidades variables de piritas, arsenopirita, calcopirita, entre otros, y por procesos de intemperismo estos minerales pueden liberar elementos potencialmente tóxicos al ambiente y causar daños a la biota en general.

Estudiar los procesos geoquímicos que ocurren en los residuos mineros es de suma importancia ya que permite entender el comportamiento y la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos en el ambiente, así como los procesos de atenuación natural que pueden ocurrir.

Se reportó recientemente que en suelos de México que han sido afectados por residuos minero-metalúrgicos, elementos potencialmente tóxicos como el arsénico y el plomo han formado especies minerales con alta estabilidad, lo cual ha permitido la disminución de su movilidad en el ambiente. Para estudiar este fenómeno, se partió de la premisa de que durante los procesos de concentración ocurre la oxidación de la arsenopirita y la galena, lo cual permite que los arseniatos y las partículas de plomo estén disponibles en los residuos mineros, y que durante los procesos de almacenamiento estas partículas puedan alcanzar las condiciones para que ocurra la formación de los arseniatos de plomo, siendo este un mecanismo de atenuación natural.

La investigación de esta tesis muestra la oxidación de dos muestras con alto contenido de arsenopirita en medio básico a diferentes valores de pH y como producto de estas reacciones se obtiene al arsénico en solución, se encontró que conforme aumenta el pH aumenta la concentración de arsénico en solución. Posteriormente se realizaron simulaciones termodinámicas con la finalidad de determinar las condiciones geoquímicas que favorecen la formación de arseniatos de plomo y se encontró que de manera general su precipitación puede ocurrir a valores de pH entre 5 y 10, aunque para fines de esta investigación solo se estudió el intervalo de valores de pH entre 8 a 14, y se

observó que para las diferentes relaciones de As/Pb (3/5, 3/10 y 5/3) que se modelaron, a valores de pH menores a 10 se predice la precipitación de los arseniatos de plomo para todas las relaciones.

A partir de las modelaciones se realizaron los experimentos en química húmeda, donde se logró identificar la precipitación de los arseniatos de plomo ( $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$  y  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ) aún en presencia de oxi-hidróxidos de hierro. Sin embargo en algunos experimentos las fases principales que precipitaron fueron: el carbonato hidratado de plomo y sodio ( $\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$ ), y el carbonato de plomo ( $\text{PbCO}_3$ ) esto debido a que las condiciones experimentales favorecieron la precipitación de estas especies.

Los resultados de este estudio aportan información relevante sobre la formación de arseniatos de plomo como una alternativa de mecanismo de atenuación natural para el arsénico y no solo de referir su atenuación a procesos de sorción sobre partículas de oxi-hidróxidos de hierro como se reporta de manera general en la literatura.

## INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia, la minería y la metalurgia han sido actividades de gran relevancia para el desarrollo tecnológico del país. Se sabe que desde la época prehispánica la explotación de yacimientos ha sido una actividad constante solamente interrumpida por eventos de inestabilidad social.

En México, el desarrollo minero ha sido la base de la fundación de muchas ciudades y poblaciones, así como del crecimiento de regiones aledañas que generaban los bienes de consumo, e inclusive constituyó un gran impulso al desarrollo científico. Por ejemplo, la fundación de las ciudades de San Luis Potosí, Zacatecas y Taxco, entre otras, se debió a la presencia de importantes yacimientos mineros. Actualmente la industria minera es una de las actividades que más ingresos económicos generan para el país (Secretaría de Economía, 2015).

Sin embargo, la actividad minera-metalúrgica afecta de forma importante al ambiente, debido a que impacta desde el subsuelo hasta la estratosfera en diferentes magnitudes, dependiendo de las características del mineral, de los procesos empleados para su explotación y concentrado, y la vulnerabilidad del sitio en que funcionan las minas y las plantas metalúrgicas.

Una de las afectaciones más importantes al ambiente, es la generación de residuos durante los procesos de concentración de minerales. Dichos residuos son denominados colas o relaves, en México son conocidos como *jales*<sup>1</sup>, y generalmente son depositados en zanjas o presas. Los *jales* que provienen del procesamiento de yacimientos de sulfuros metálicos contienen cantidades variables de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), entre otros.

Los depósitos de *jales* son considerados la fuente principal de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) como son: el arsénico (As), el plomo (Pb), el zinc (Zn), el selenio (Se) y el mercurio (Hg) entre otros; los cuales cuando superan las concentraciones que el ecosistema puede "soportar" ocurren alteraciones al equilibrio ecológico que pueden afectar fuertemente al ecosistema.

No obstante, no todos los EPT´s presentes en los jales, se encuentran en formas químicas solubles y, por lo tanto, no son de alta peligrosidad, muchos forman sustancias insolubles, los cuales no son transportados fácilmente en el ambiente. De ahí la importancia de conocer y comprender los mecanismos de atenuación natural. Para el caso del arsénico (As) se han reportado diversos procesos, entre ellos la sorción en oxi-hidróxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al), y carbonatos de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (Asta et al. 2009; Foster, 1998; Fuller et al. 1993; Fernández et al. 1996, Lin and Puls 2003; McGuire et al. 2001, Villalobos et al. 2010; Gutiérrez et al. 2012).

El grupo de investigación de Biogeoquímica Ambiental de la UNAM ha llevado a cabo diversos estudios en suelos afectados por residuos minero-metalúrgicos, en los que se determinó que la formación de arseniatos de metales transicionales, especialmente de  $\text{Pb}^{2+}$ , conforma un importante mecanismo alternativo de atenuación natural (Gutiérrez et al. 2005, Villalobos et al. 2010 y Gutiérrez et al. 2012). En estos estudios se reporta la identificación de arseniatos de plomo ( $(\text{Pb}_5\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ ) en sitios minero-metalúrgicos o se investiga su formación bajo condiciones de laboratorio, en los cuales se aplican modelos de equilibrio químico y se llevan a cabo experimentos bajo condiciones controladas.

Este estudio tiene como objetivo demostrar la formación de arseniatos de plomo ( $(\text{Pb}_5\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ ) bajo condiciones similares a las que predominan en los jales que provienen de los procesos de flotación que se llevan a cabo a un pH alcalino (aproximadamente de 12), y explicar si este mecanismo puede explicar la presencia de arseniatos de plomo en suelos afectados por procesos minero-metalúrgicos.

# OBJETIVOS

## Objetivo general:

Demostrar la formación de arseniatos de plomo ( $(\text{Pb}_5\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ ) en medio básico a partir de la oxidación de una muestra rica en arsenopirita.

## Objetivos particulares:

- Simular las condiciones de flotación en medio alcalino para evaluar el grado de oxidación de un mineral con alto contenido de arsenopirita.
- Determinar las condiciones en las que se favorece la oxidación de la arsenopirita, e identificar si las especies generadas son solubles.
- Estudiar el comportamiento del As(V) en presencia de  $\text{Pb}^{2+}$ , aplicando el programa de especiación química (MINEQL+), e identificar las regiones de pH en las que ocurre la precipitación del arseniato de plomo ( $(\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH})$ ).
- Corroborar en experimentos de química vía húmeda, que los arseniatos solubles que provienen de la oxidación de la arsenopirita, reaccionan con las partículas de  $\text{Pb}^{2+}$  forman arseniatos de plomo, en ausencia o presencia de óxidos de hierro a diferentes relaciones de As:Pb.

## HIPOTESIS

La arsenopirita se oxida durante los procesos de flotación que se llevan a cabo en medio básico. Los productos de la oxidación, pueden reaccionar por procesos de adsorción y/o precipitación para formar especies más estables dependiendo de las condiciones del medio en que encuentran.

La adsorción de As sobre superficies de oxi-hidróxidos de hierro, es el mecanismo de atenuación más reportado en la literatura, sin embargo, para el desarrollo de esta tesis se plantea la hipótesis de que si existen especies solubles de  $\text{Pb}^{2+}$  y As(V) en un medio alcalino, pueden reaccionar y precipitar los arseniatos de plomo, dando lugar a un mecanismo alternativo de atenuación natural. Las partículas de  $\text{Pb}^{2+}$  presentan carga superficial **positiva a  $\text{pH} \leq 11$** , mientras que las partículas de oxi-hidróxidos de hierro presentan carga superficial negativa  $\text{pH} > 9$ , por lo que las especies de

arsénico se unirán preferentemente a las partículas de  $Pb^{2+}$  en el intervalo de pH de 9 a 11 formando especies estables.

## **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

En este se presenta la revisión bibliográfica para el desarrollo de esta investigación. Se presenta la importancia de la actividad minera en México, su problemática ambiental y los principales procesos de atenuación natural además de las propiedades físicas y químicas de los elementos químicos en estudio (As y Pb).

### **1.1 Minería en México**

En la corteza terrestre existe una gran variedad de minerales, aunque sólo en algunos sitios se encuentran cantidades importantes formando depósitos denominados yacimientos; sus características dependen de las condiciones geológicas y tectónicas de la región donde se ubican.

La riqueza mineral que posee México se debe principalmente a la alta actividad volcánica e hidrotermal, ubicándose las principales zonas metalogénicas al norte y centro del país (Instituto Nacional de Ecología 2007; Coll et al. 2001). Los estados con mayor actividad minera son: Chihuahua, Sonora, Zacatecas, Coahuila, San Luis Potos, Zacatecas y Durango (INEGI, 2014), donde actualmente se producen las tres cuartas partes del valor total de la producción minera, especialmente de Ag, Bi, Pb, Zn, Au y Cu (Secretaría de Economía, 2014).

Los minerales de interés económico (menas) generalmente se encuentran asociados con minerales que poseen poco interés (gangas), por lo que se requiere realizar procesos de concentración que permitan la separación de estos minerales, para así obtener concentrados que después pueden ser procesados en fundiciones y refinerías para la obtención de metales o materiales de mayor pureza.

Durante los procesos de concentrado se consideran dos etapas principalmente, **en la primera se extrae el "mineral en bruto" y se trata mediante trituración y molienda**, lo cual permite disminuir y homogeneizar el tamaño de las partículas. En la segunda etapa se llevan a cabo procesos de concentración donde se separan las menas de las gangas, estos procesos pueden ser:

- Gravimetría, donde se aprovechan las diferencias en densidades de los materiales a separar,
- Separación magnética, se emplean las propiedades magnéticas del material, y
- Flotación, que utiliza procesos físicos y químicos mediante la adición de reactivos que permiten la separación de los materiales (SE, 2014).

Los procesos de flotación se utilizan comúnmente en la separación de minerales sulfurosos, sulfosales y óxidos de los metales de Cu, Pb, Zn, Au, Ag y Fe, que frecuentemente están asociados con piritas, piritas arsenicales, y arsenopiritas. En el Cuadro 1 se muestran algunos minerales que son concentrados por este método.

Cuadro 1 Minerales de interés económico en México

<b>Metal</b>	<b>Mineral</b>	<b>Fórmula química</b>
Hierro	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
	Siderita	$\text{FeCO}_3$
Aluminio	Boehmita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Gibbsita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Cobre	Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$
	Cubanita	$\text{CuFe}_2\text{S}_3$
	Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S}$
	Cuprita	$\text{Cu}_3\text{FeS}_4$
	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
	Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Plomo	Galena	$\text{PbS}$
	Anglesita	$\text{PbSO}_4$
	Cerusita	$\text{PbCO}_3$
Zinc	Esfalerita	$\text{ZnS}$
	Smithsonita	$\text{ZnCO}_3$

## 1.2 Procesos de flotación

La flotación es una técnica de separación, que se realiza mediante la adhesión selectiva de partículas de minerales valiosos, a burbujas de aire, y es controlada básicamente por la termodinámica, la cinética y la hidrodinámica del sistema. La termodinámica está controlada por las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de los minerales; la cinética por el tiempo que se requiere para la adhesión de la partícula hidrofóbica a la burbuja de aire; y finalmente la condición



hidrodinámica, que se rige por la estabilización de los agregados de las partículas a la burbuja bajo el flujo de la pulpa (Linares, 2013).

En los procesos de flotación, se presentan las tres fases de la materia: la sólida (mena), la líquida (solución de flotación, generalmente H<sub>2</sub>O) y, la gaseosa (aire), y sus respectivas interfases. En la Figura 1 se muestra un esquema de los procesos de flotación, donde se observa que la pulpa de flotación es inyectada con aire, la cual se mantiene en agitación constante con la finalidad de que las partículas minerales se adhieran a las burbujas de aire y éstas se vayan hacia la superficie, de donde se recolecta posteriormente la espuma enriquecida con los minerales de interés, mientras que la pulpa empobrecida pasa a una serie de tanques y celdas, con el objetivo de dar tiempo y oportunidad a las partículas para contactar con las burbujas de aire y así se recupere mayor cantidad de mineral, el residuo de este proceso es enviado a las presas de jales (Álvarez, 2012).

Para aumentar la efectividad de los procesos de flotación es necesario utilizar algunos reactivos, entre los que se pueden mencionar:

- Colectores, que aumentan las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas de las partículas de los minerales
- Activadores y depresores, que se agregan para impedir la adhesión del mineral no valioso a las burbujas de aire
- Modificadores de pH, que sirven para estabilizar el pH de la pulpa.

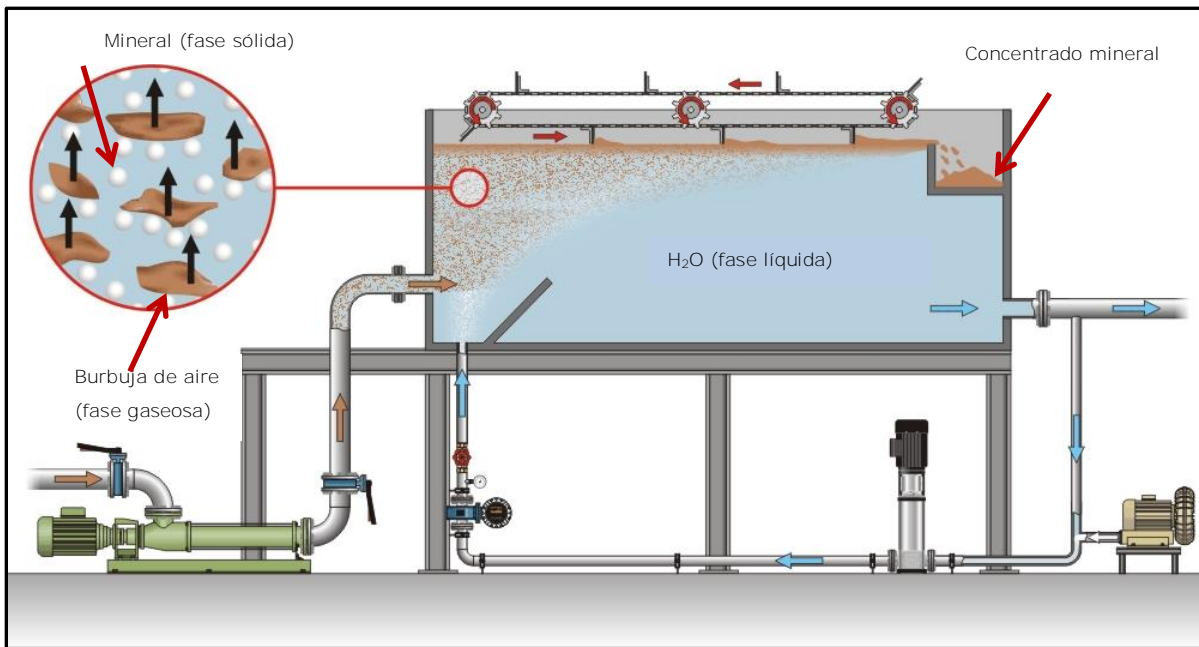


Figura 1 Diagrama de procesos de flotación  
Fuente: www.gunt2e.de, 2015

Después de concentrar el mineral, éste se modifica mecánica o químicamente a través de procesos industriales como:

- ✓ La hidrometalurgia consiste en extraer el metal, aplicando reacciones en un medio acuoso (electrodeposición).
- ✓ La pirometalurgia, donde se utiliza calor para la obtención de metales: por tostación, calcinación, fundición, refinación, etc.
- ✓ La biometalurgia, que es la obtención del metal mediante procesos bacteriológicos
- ✓ La electrometalurgia, que concentra los metales mediante el uso de corriente eléctrica (electrolítico o electrólisis)

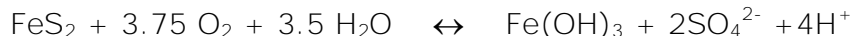
Los diferentes procesos de extracción y concentrado permiten la obtención de metales y metaloides, para abastecer de insumos a prácticamente todas las industrias, entre las que destacan la construcción, la metalúrgica, la siderúrgica, la química y la electrónica. El uso de metales se ve involucrado en casi cualquier actividad de la vida cotidiana, así como en la producción de una gran variedad de maquinaria y equipo (Instituto Nacional de Ecología, 2007). Sin embargo, a pesar de los beneficios que representa la minería, también es una actividad que afecta fuertemente al ambiente (Gutiérrez et al. 1995).

### 1.3 Oxidación de minerales de azufre de interés

Durante los procesos de extracción, concentración y refinado de metales, se **generan grandes volúmenes de residuos, como los denominados "jales"** que son materiales de granulometría variada (arenas y limos) que generalmente contienen sulfuros minerales, entre los que se encuentran la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), la pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), la galena ( $\text{PbS}$ ), la esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y que son fuentes de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) como el As, Cd, Pb, etc. (Romero et al., 2007).

Los sulfuros metálicos contenidos en los jales pueden oxidarse al estar expuestos a fenómenos de erosión e incluso durante los procesos de concentración. Diferentes autores han reportado las reacciones de oxidación de estos sulfuros (Faure et al. 1980; Bain et al. 2000; Jennings et al. 2000; Armienta et al. 2001; Costello et al. 2003), a continuación se presentan dichas reacciones:

#### *Pirita*



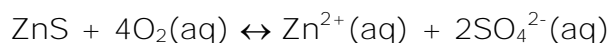
#### *Arsenopirita*



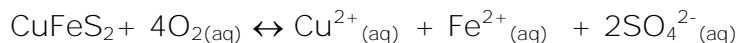
#### *Galena*



#### *Esfalerita*



#### *Calcopirita*



De acuerdo con las reacciones anteriores, la principal problemática ambiental está asociada con la liberación de  $\text{SO}_4^{2-}$ , protones ( $\text{H}^+$ ), arseniatos ( $\text{H}_n\text{AsO}_4^{3-n}$ ) y los metales pesados ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ ). Específicamente Fornasiero, et al. (1994a), informaron que bajo condiciones alcalinas, los principales

productos de la oxidación de la galena, son el óxido de plomo (II) (PbO) e hidróxido de plomo (Pb(OH)<sub>2</sub>), aunque también reportan que pueden formarse vestigios de sulfato de plomo (PbSO<sub>4</sub>) y carbonatos de plomo (PbCO<sub>3</sub>). En la Figura 2, se muestra el diagrama de Pourbaix para la galena.

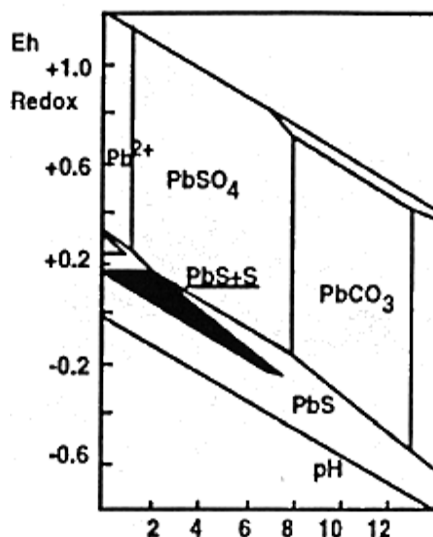
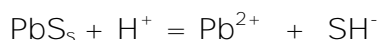


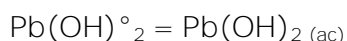
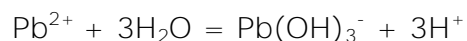
Figura 2 Diagrama de Pourbaix para la galena (PbS)

Las reacciones reportadas por Fornasiero et al. (1994a) son:

a) Adsorción de iones H<sup>+</sup> y la liberación de iones a la solución



b) Hidrólisis de los iones plomo y formación de especies cuyas concentraciones son dependientes del pH



Fornasiero et al. (1994a) señalaron que también pueden ocurrir reacciones de adsorción sobre la superficie de la galena, en las partículas de Pb<sup>2+</sup>, o en los iones hidrox-plomo, aunque también pueden ocurrir reacciones de precipitación del hidróxido de plomo (Pb(OH)<sub>2</sub>) cuando la concentración está por arriba del valor máximo de solubilidad. Asimismo, se forman especies más estables termodinámicamente como el óxido de plomo (II) (PbO<sub>(s)</sub>) o, bajo potenciales extremos de oxidación, óxido de plomo (IV) (PbO<sub>2(s)</sub>) y tetróxido de plomo

( $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$ ). Bajo potenciales de oxidación positivo se puede oxidar el ión  $\text{HS}^-$  y formar tiosulfatos o sulfatos que pueden unirse al plomo, y en presencia de aire, se puede formar carbonato de plomo (cerusita) ( $\text{PbCO}_3$ ) o carbonato hidratado de plomo (hidrocesita) ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ).

Por otro lado, bajo condiciones oxidantes la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) puede producir arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) y sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), dichas especies también pueden generar drenaje ácido de las minas y contribuir a aumentar la concentración de arsénico en acuíferos y suelos (Fernández, 1996; Koslides, 1992; McGuire, 2001; Richardson, 1989) (Nesbitt, 1997), (Richardson, 1989), (Sánchez, 1998), (Koslides, 1992).

La oxidación de la arsenopirita es de suma importancia para esta investigación, a continuación se describen algunos aspectos que se consideraron relevantes para el desarrollo de la misma.

La composición ideal de la  $\text{FeAsS}$ , es donde el Fe tiene carga positiva (2+) y el As y S forman un grupo de carga negativa (2-), según los estudios realizados por Nesbitt (1995), el Fe está presente como  $\text{Fe}(2+)$ -(As-S) y tal vez existan enlaces de  $\text{Fe}(3+)$ -(As-S), donde el S está como monosulfuro, polisulfuro, y predominantemente, como disulfuro ( $\text{AsS}^{2-}$ ), mientras que el As está presente como  $\text{As}^0$  y  $\text{As}^{1-}$  (como  $\text{AsS}^{2-}$ ).

En la Figura 3 se muestra el diagrama de Pourbaix propuesto por Ojeda, et al (2001) para el sistema Fe-As-S a  $25^\circ\text{C}$ , donde se puede observar el predominio de especies de acuerdo con las condiciones de pH y Eh, por ejemplo la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), es estable en condiciones reductoras, mientras que en condiciones oxidantes se forman las especies de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , de As(III) y de As(V).

Se han realizado diversos estudios bajo diferentes condiciones experimentales para tratar de explicar los procesos involucrados en el mecanismo y la velocidad de disolución y oxidación de los elementos composicionales de la  $\text{FeAsS}$ , con el objetivo de entender y proponer alternativas de tratamiento de residuos que contienen este mineral.

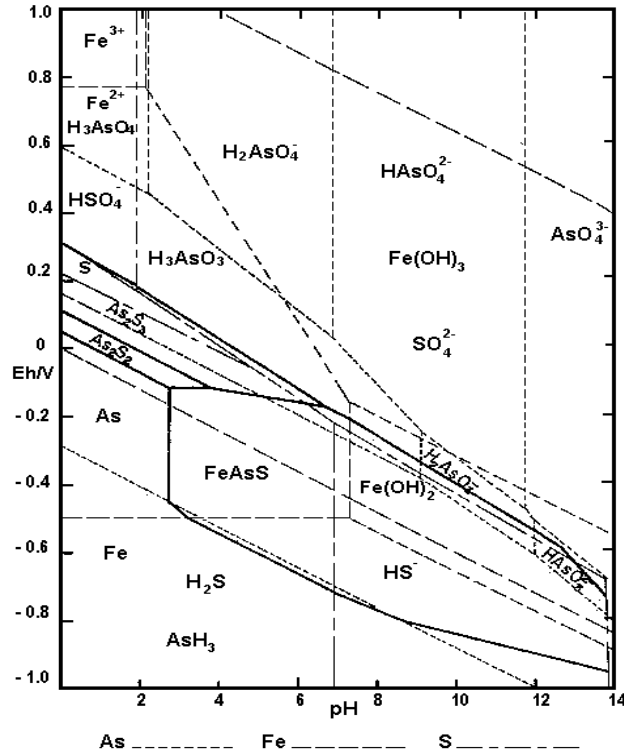
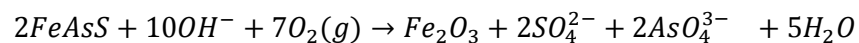


Figura 3 Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-As a 25°C.  
Fuente: Ojela et al., (2001).

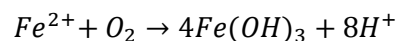
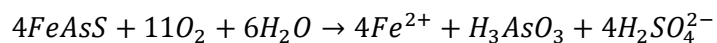
Se han realizado diversos estudios bajo diferentes condiciones experimentales para tratar de explicar los procesos involucrados en el mecanismo y la velocidad de disolución y oxidación de los elementos composicionales de la FeAsS, con el objetivo de entender y proponer alternativas de tratamiento de residuos que contienen este mineral.

Para fines de esta investigación se presentan las reacciones de disolución y oxidación en medio alcalino, en presencia de O<sub>2</sub>, propuestas por algunos autores (Asta et al., 2010; Walker et al., 2006; Craw et al. 2003; Lengke & Tempel, 2002; Feng et al., 1993; Koslides & Ciminelli, 1992):

a) Medio alcalino:



b) En presencia de O<sub>2</sub> disuelto:



El As(III) en presencia de O<sub>2</sub> se oxida a As(V), para formar las especies HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> en concentraciones aproximadamente iguales:



En ambos casos se presenta la formación de óxidos e hidróxidos de Fe, además de la formación de As(V) y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> como productos de la oxidación de la arsenopirita (FeAsS), lo que es congruente con el diagrama de Pourbaix que se muestra en la Figura 4, donde se indica que los productos de la oxidación son los mismos que se mencionan anteriormente.

En los estudios realizados por Walker et al. (2006), se reportó que la concentración de O<sub>2</sub> disuelto no mostró dependencia con la velocidad de oxidación de la FeAsS en pH cercano al neutro (6.3-6.7). Sin embargo, los estudios realizados por Yunmei et al. (2007) mostraron que la velocidad de oxidación fue mayor para valores menores de pH (5.9), aunque la velocidad de liberación del As disminuyó a valores de pH menores a 6.5. Por otro lado, Feng et al. (1993) y Craw et al. (2003) encontraron que la velocidad de oxidación pasa por un mínimo a valores de pH de 6.9 aproximadamente, y es considerablemente más rápida a valores de pH entre 9.2 y 11. Koslides & Ciminelli en 1992, también encontraron que conforme aumentaba el pH aumentaba la velocidad de oxidación de la FeAsS.

Koslides en 1992, realizó experimentos a diferentes valores de pH, y encontró que a valores de pH de 10 y de 11.5, la reacción era lenta. Sin embargo, cuando se incrementaba el pH a valores por arriba de 12, la velocidad de reacción aumentaba. También se encuentra reportado que la oxidación de la arsenopirita (FeAsS) es independiente de la presión parcial del O<sub>2</sub> en un intervalo de 132.7 a 1061.6 kPa.

Roussel et al., (2000); Koslides & Ciminelli (1992), reportaron que la velocidad de oxidación de la arsenopirita aumentaba conforme disminuía el tamaño de las partículas, debido a que aumentaba el área superficial, y con ello su reactividad; también, reportaron que la velocidad de oxidación aumentaba conforme aumentaba la temperatura y la velocidad de agitación.

En pH ácidos, la velocidad de oxidación se ve favorecida por la presencia de los microorganismos que se encuentran en el drenaje ácido de las minas, como el grupo de *Thiobacillus thiooxidans* y el *Acidithiobacillus Ferrooxidans* (Olson et al. 2003; y Rawlings & Johnson 2007). En los estudios realizados con estos microorganismos, se encontró que la superficie se enriquecía el azufre y se abatían el arsénico y el hierro, e incluso que la oxidación de la arsenopirita era más rápida y ocurría a una mayor profundidad en la presencia de estas bacterias.

De acuerdo con los diferentes estudios que se han realizado, también se han reportado diferentes especies de formación durante la oxidación, Richardson & Vaughan (1989) encontraron que la superficie de la FeAsS después de la oxidación a la intemperie, se enriqueció con Fe y As, mientras que Corkhill et al. (2008), reportaron la presencia de Fe(III)-OH, As(III)-O y As(V)-O, además de reportar tiosulfatos y sulfatos, lo cual coincide con los resultados encontrados por Nesbitt & Muir (1998), quienes realizaron la oxidación en agua.

Buckley & Walker (1988) investigaron la oxidación de la arsenopirita en soluciones alcalinas, a valores de pH aproximadamente de 11 en una solución de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH). Estos resultados no mostraron evidencia de la presencia de sulfatos en la superficie del mineral, aunque mencionaron que puede haber sulfatos en la superficie del mineral después de varios días bajo las mismas condiciones experimentales. Estos investigadores observaron que el oxígeno formó principalmente óxidos y no hidróxidos, además constataron la presencia de As (III). Las concentraciones de las especies de hierro y de arsénico fueron más altas en las soluciones alcalinas que en la oxidación que se llevó a cabo la intemperie, dando evidencia de que la oxidación fue mayor en medio básico que en condiciones ambientales. Dichos resultados coinciden con los reportados por Richardson & Vaughan (1989), quienes observaron que la arsenopirita se oxidaba más rápido en una solución de NH<sub>4</sub>OH 10 M que cuando se exponía solamente al aire, y reportaron la formación de As(III), Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, S<sup>0</sup>, S(II) y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> como productos de oxidación.



También es importante mencionar que Buckley & Walker (1988), sugirieron que la velocidad de oxidación de los componentes de la FeAsS era la misma, sin embargo, años más tarde Nesbitt et al. (1995) encontraron que para cada uno de los componentes había una velocidad de disolución diferente, así pues, el As se oxida más rápido que Fe (II), y éste a su vez se oxida más rápido que S(-2). Nesbitt & Muir (1998) describieron que la mitad del hierro y del arsénico se transformó a óxidos, y menos del 20% formó S elemental, sin embargo, éste se oxidó a tiosulfato o sulfato, indicando que el hierro y el arsénico se oxidaban más rápido que el azufre. Costa et al. (2002) también reportaron diferentes velocidades de oxidación para el Fe (II) y el As (III) en presencia de aire.

Las diferencias en las velocidades de oxidación observadas por diferentes autores, se han atribuido a los elementos que se encuentran en solución los cuales lentamente forman películas que recubren el mineral, disminuyendo los procesos de transferencia de masa. Nesbitt et al. (1995) fueron los primeros en identificar químicamente el desarrollo de una película sobre la superficie del mineral, la composición de la capa correspondió con la de un óxido de hierro rico en arsénico. Nesbitt & Muir (1998) reportaron que la película estaba compuesta por sulfato férrico, arseniato férrico y goethita. Schaufuss et al. (2000), también observaron la presencia de una película compuesta por  $Fe_xAs_yO$  cuando trabajaron bajo atmósferas ricas en  $O_2$ , y bajo atmósferas ricas en aire, se formó una película de FeOOH. Buckley & Walker (1988) reportan que la velocidad de oxidación del mineral disminuía luego de la formación de películas o capas sobre la superficie del mineral.

El mecanismo de oxidación del arsénico también ha causado mucho interés. Nesbitt et al. (1995), durante la oxidación con aire observaron que la oxidación del arsénico, iba de sus formas reducidas (As(I) y As(0)) hasta la más oxidada, As(V) produciendo las especies intermedias como As(I), As(III).

La velocidad de oxidación es diferente para todas las especies y depende del medio en que se encuentran (Nesbitt et al. 1995; Costa et al. 2002; Buckley y Walker, 1988).

Se han reportado diferentes productos de oxidación de la FeAsS; en algunos estudios realizados por Nesbitt et al. (1995), Cruz et al. (1997), Costa et al., (2002) se propuso que se formaban capas de oxi-hidróxidos de hierro sobre la superficie de las partículas de la arsenopirita, y esto provocaba que la oxidación de la arsenopirita se pasive. La precipitación de oxi-hidróxidos de hierro (III) como el FeOOH, es más común que los óxidos de Fe (III), aunque esta última fase es más estable por lo que se esperaría que los óxidos de hierro (III) sean la fase mayoritaria de Fe (III) que se formó sobre la superficie oxidada de la FeAsS (Richardson et al. (1989) y de acuerdo con los análisis realizados por Ciminelli (2003) quien llevó a cabo la oxidación de la arsenopirita en una solución de hidróxido de sodio, reportó que las principales especies formadas fueron la ferrihidrita, la hematita y la goethita ( $\delta$ -FeOOH), además observó que los hidróxidos de hierro aparecen como precipitados o reprecipitados, principalmente como partículas finas que permanecen en suspensión por algunos días sin mostrar sedimentaciones significativas.

#### **1.4 Generalidades del arsénico (As) y plomo (Pb)**

En esta sección se describen las propiedades físicas y químicas del As y Pb, así como su distribución en el ambiente, como un panorama general de los elementos de interés para esta investigación.

##### **1.4.1 *Propiedades físicas y químicas del As y Pb***

El arsénico cuyo símbolo es As, es un elemento que pertenece al grupo 15 (antes V-A) de la tabla periódica, su número atómico es 33 y su masa atómica es 74.92 uma. De acuerdo con la posición que ocupa en la tabla periódica, muestra propiedades intermedias entre los metales y los no metales, aunque por su electronegatividad (2.1) y energía de ionización (10.08 eV) predominan las características de no metal y forma más fácilmente aniones que cationes. Su comportamiento es similar al resto de los elementos de su grupo (fósforo, antimonio y bismuto). Generalmente, se encuentra presente en minerales como la arsenopirita (FeAsS) y como trióxido de arsénico (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y puede obtenerse del procesamiento de minerales que contienen cobre (Cu), plomo (Pb), zinc (Zn), plata (Ag) y oro (Au).

El As suele unirse covalentemente con la mayoría de los metales y los no metales, y puede formar parte de moléculas orgánicas estables. Presenta los siguientes estados de oxidación -3, 0, +3 y +5 (Bissen & Frimmel, 2003). En su estado de oxidación -3, se encuentra en las arseninas y las metilarsinas, compuestos que únicamente existen en ambientes fuertemente reductores. El arsénico elemental [As<sup>0</sup>] se forma por reducción de los óxidos de arsénico (Leonard, 1991) y es inestable en ambientes oxidantes. Cuando su estado de oxidación es +3, forma el trióxido de arsénico (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mientras que en ambientes oxidantes su estado de oxidación es +5 y forma el pentóxido de arsénico (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), o sus respectivos arseniatos (Asta et al, 2010; O'Day, 2006; Roussel., 2000; Carbonelli, et al., 1996).

En medio acuoso, la química del arsénico es compleja y la estabilidad de las especies que se generan depende de varios factores, como el pH, y el potencial redox expresado como Eh. (Henke & Hutchison, 2009). En la Figura 4 se muestra el diagrama en el que en función del potencial redox (Eh) y del pH se indican las condiciones en las que predomina cada una de estas especies. Por ejemplo, para valores de pH de 2.3 a 6.9 bajo condiciones oxidantes, la especie que predomina es el H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, mientras que a valores de pH de 6.9 a 11.5 predomina el HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Roussel, 2000; Pourbaix, 1966).

Los suelos casi siempre presentan un valor de pH entre 4 y 8.5 (Alloway, 1995), condiciones en las cuales, si el suelo está aireado, las principales especies inorgánicas del As son H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> y HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Cuando las condiciones son reductoras se forma H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> cuyo primer pKa de disociación es de 9.29, por lo que no presenta carga y, en consecuencia, presenta una baja capacidad para asociarse con fases sólidas del suelo como los minerales de arcilla o los oxi-hidróxidos metálicos, por lo que es una especie más móvil en el ambiente que los compuestos de As(V) (Wilson et al., 2010).

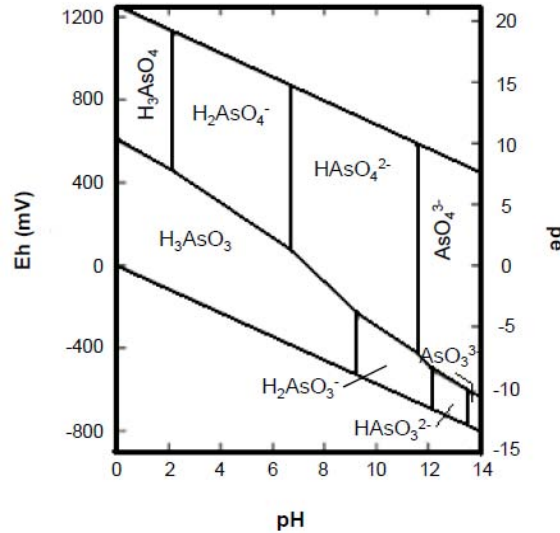


Figura 4 Diagrama Eh-pH-pe para el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C y 1 bar de presión (Modificado de Smedly & Kinniburgh, 2002)

El plomo (Pb) es un metal que pertenece al grupo 14 de la tabla periódica de los elementos (antes IV A). Su número atómico es 82 y su masa atómica de 207.19 uma, presenta una electronegatividad de 1.9 y su primera energía de ionización es de 7.46 (eV). Tiene una densidad de 11.85 g\*cm<sup>-3</sup>, 11 veces más alta que la del agua. Es muy resistente a la corrosión y un conductor pobre de la electricidad (Alloway, 1995).

Debido a su carácter calcófilico, el plomo suele asociarse con los sulfuros, formando galena (PbS), que es la forma más abundante y estable de este elemento en la naturaleza, y se encuentra generalmente asociado con diversos minerales de Zn, y en pequeñas cantidades con Cu, Cd y Fe, entre otros.

El plomo presenta dos estados de oxidación, Pb(+2) y Pb(+4), sin embargo, en condiciones ambientales se encuentra principalmente como galena (PbS) en estado de oxidación +2 (Adriano, 1986), que es el mineral del cual se extrae el elemento.

Las propiedades y el comportamiento de cualquier material puede verse altamente afectada por la carga en su superficie. El potencial zeta, es un importante indicador de la carga superficial y su medición proporciona información para el entendimiento y control de los fenómenos relacionados con dicha carga. Los fenómenos de adsorción están estrechamente relacionados con la carga superficial que presentan las partículas o iones, aunque también es

importante conocer su estructura química y su concentración en solución (Hunter, 1993).

Los coloides presentan cargas en su superficie debido principalmente a dos tipos de fenómenos: a) sustituciones isomórficas de un elemento por otro de diferente tamaño, carga (carga permanente), y b) hidrólisis de los metales que forman parte de la estructura del mineral en su superficie, principalmente hierro y aluminio (carga variable que depende del pH). En este último caso, existe un valor de pH en el que la partícula no presenta carga superficial, debido a que no hay exceso ni falta de protones. A este punto se le denomina punto isoeléctrico o punto de carga cero, arriba del cual la partícula será negativa y podrá atraer cationes, y a valores menores presentará carga positiva y atraerá aniones.

El catión  $Pb^{2+}$  es relativamente estable en medio acuoso, pero cuando aumenta el pH se hidroliza fácilmente, predominando entre pH 6 y 11.5 la especie  $PbOH^+$ , mientras que a pH mayores la especie acuosa dominante es el anión plumbito,  $HPbO_2^-$  (Adriano, 1986), en la Figura 5 se observa el Diagrama pH-Eh para el sistema Pb-H<sub>2</sub>O (Fornasiero 1994a y 1994b).

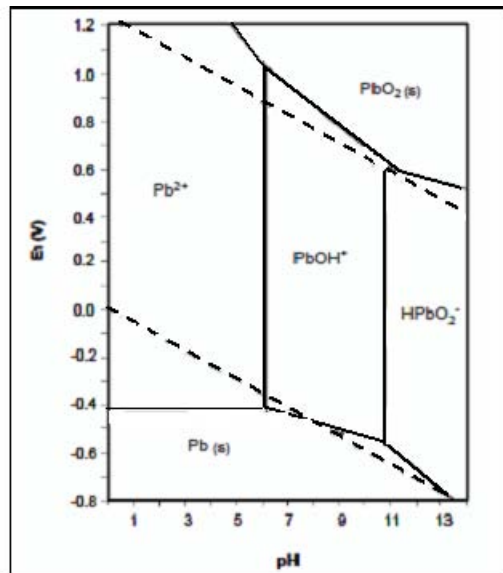


Figura 5 Diagrama Eh-pH para el sistema Pb-H<sub>2</sub>O (Takeno, 2005)

### 1.4.2 Distribución y fuentes de arsénico y plomo en el ambiente

El As se presenta en forma natural en rocas sedimentarias, rocas volcánicas, y en sistemas de aguas termales, ya que su abundancia en el material parental, está estrechamente relacionada con la actividad tectónica y con los sistemas hidrotermales, condiciones geológicas que prevalecen en varias regiones de México (Boyle y Jonasson, 1973). En la Figura 6 se muestran las regiones ricas en este elemento, donde se puede observar que las más altas concentraciones se encuentran en la zona centro y norte del país.

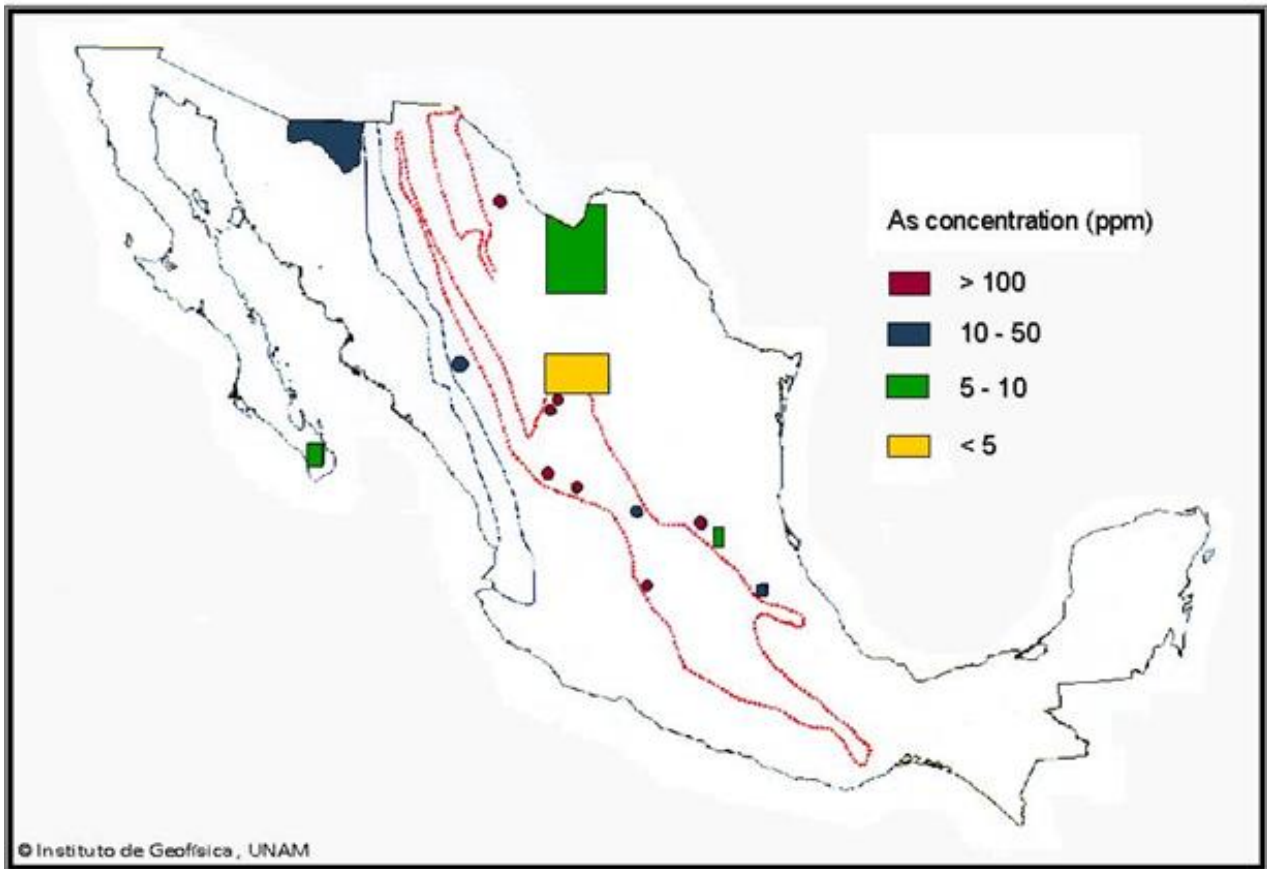


Figura 6 Distribución de arsénico en México

El arsénico, ocupa el lugar 52 en abundancia en la corteza terrestre, y su concentración promedio es de  $1.5$  a  $2 \text{ mgkg}^{-1}$  (Adriano. et al., 2001), aunque las cantidades y sus estados de oxidación varían en función de las condiciones de pH y redox que prevalecen en los diferentes compartimentos naturales (suelos, agua y aire). Este elemento se encuentra en más de 200 minerales naturales, generalmente como arseniatos (60 %), arsenosulfuros y sulfo-sales (20 %). El

20 % restante corresponde a arseniuros, arsenitos, óxidos y As elemental (Bissen & Frimmel, 2003, Rouseel, 2000; Nesbitt, 1995).

Los principales minerales de arsénico son el As elemental, la niquelina (NiAs), el realgar (AsS), el oropimente (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), la cobaltita (CoAsS), la tenanita (Cu,Fe)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, la escorodita (FeAsO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), la arsenolita (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y la arsenopirita (FeAsS) este último mineral siendo el más abundante (Asta et al, 2010; Craw, 2003; Fernández, 1996 y McGuire, 2001), y por lo tanto, el que domina la química del arsénico en los yacimientos polimetálicos. También puede encontrarse como componente minoritario en diversos minerales, por ejemplo, asociado a pirita, calcopirita, galena y a oxi-hidróxidos, generalmente de Fe y en menor proporción de Mn y Al. Los minerales de fósforo también pueden contener concentraciones considerablemente altas de arsénico, ya que forman oxianiones muy similares.

Las concentraciones naturales de arsénico son muy variables, en los suelos que se encuentran cerca de las zonas mineralizadas o en los sitios donde el material parental es rico en arsenopirita u otros sulfuros que contienen As, los valores de este elemento pueden ser mucho mayores que los promedio (Smedley & Kinniburgh, 2002) y en aguas superficiales y subterráneas, el As proviene de la disolución y erosión de minerales que contienen a este elemento. En aguas superficiales predominan las formas oxidadas As(V) y en el agua subterránea, en las que la concentración de oxígeno es limitada, las formas reducidas As(III), o sus mezclas con el As(V). Bajo condiciones naturales, las concentraciones más altas de As se han determinado en aguas subterráneas, ya que las condiciones físicas y geoquímicas son favorables para la movilización y acumulación de este elemento (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Las principales fuentes de arsénico en la atmósfera se deben a la erosión eólica y a las emisiones volcánicas, algunas actividades como la fundición y la refinería pueden emitir este elemento en forma de vapor en concentraciones elevadas si no se cuenta con sistemas de control eficientes. Si bien la minería, la metalurgia y la agricultura, contribuyen de manera considerable a elevar las concentraciones naturales de arsénico en el ambiente, los acuíferos son los más

afectados por estas actividades (Adriano, 2001; Cullen and Reimer, 1989; Fritz y Wenzel, 2002; Lin and Puls, 2002; Wang et. al. 2006). En muchos sitios donde se ha detectado la presencia de arsénico en agua utilizada por la población, se ha descubierto que su presencia es natural.

La concentración de Pb en la corteza terrestre es baja, de alrededor de 15 mgkg<sup>-1</sup>. El Pb rara vez se encuentra en estado elemental, y los minerales más comunes son la galena (PbS), la cerusita (PbCO<sub>3</sub>), y la anglesita (PbSO<sub>4</sub>).

Las principales fuentes naturales de plomo en el ambiente se deben principalmente a los depósitos de galena, y en menor magnitud a las erupciones volcánicas. En ambos casos se producen gran cantidad de partículas y aerosoles que afectan principalmente las zonas aledañas (WHO, 2015).

Entre las fuentes antropogénicas de plomo se encuentran las actividades minero-metalúrgicas, el procesamiento y producción secundaria de metales, las plantas geotérmicas, la manufactura de baterías de plomo, y la de pigmentos químicos, sin olvidar que hasta hace algunos años la contaminación atmosférica por el uso de gasolinas con plomo fue de gran importancia (Bryant, 2004).

La mayor parte del plomo liberado al ambiente es estabilizado por procesos de adsorción, de intercambio iónico, de precipitación y de complejamiento con materia orgánica. Por ejemplo, cuando el plomo se encuentra disponible en el ambiente pueden formar complejos con ligandos orgánicos (ácidos húmicos y fúlvicos), y se forman compuestos que son poco solubles, e incluso formar compuestos inorgánicos dependiendo de las especies que se encuentren disponibles (Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, S<sup>2-</sup>); por ejemplo el PbCO<sub>3</sub> y PbS son las formas sólidas más estables (Evanko y Dzombak 1997).

### ***1.4.3 Toxicidad del arsénico y plomo***

La toxicidad del arsénico para el organismo humano depende de la especie química y de la geodisponibilidad de la especie en el ambiente que incide sobre las rutas de dispersión, las vías de exposición, el tiempo de exposición, entre otros factores. Sin embargo, se sabe que las especies inorgánicas son más



tóxicas que las orgánicas (Bissen, et al. 2001) y que el As(III) es hasta 10 veces más tóxico que el de As(V) (Yang et al., 1999).

Los siguientes datos sobre la toxicidad de arsénico se encuentran informados en la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades, ASTDR, 2005 (Draft toxicological profile for arsenic):

- Exposición oral: La ingesta de altas dosis de As ( $LD_{50}$   $34.5 \text{ mgkg}^{-1}$ ) puede causar la muerte, los efectos inmediatos incluyen la diarrea, vómito y hemorragias gastrointestinales, y en algunos casos puede dañar a órganos internos. Los efectos en la piel incluyen la hiperqueratosis, verrugas, principalmente en las palmas de las manos y plantas de los pies, acompañados de áreas de hiperpigmentación intercaladas con áreas de hipopigmentación en cara, cuello y espalda.
- Exposición dérmica. Los efectos principales son dermatitis de contacto, enrojecimiento e hinchazón con pápulas y vesículas en los casos más severos.
- Inhalación. se ha observado que a niveles bajos de exposición ( $1 - 100 \text{ mg m}^{-3}$ ), se presenta irritación en las membranas mucosas de la nariz y garganta. Es común que las personas expuestas a altas concentraciones ( $1-1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) sufran dermatitis, pigmentación, y conjuntivitis, entre otros síntomas. En algunos artículos, se ha reportado que aumenta el riesgo de padecer cáncer pulmonar.

El plomo es uno de los cuatro metales que tienen un mayor efecto dañino sobre la salud humana, es tóxico para el sistema nervioso y se asocia con la depresión de muchas funciones endócrinas, aunque no hay evidencia de efectos teratogénicos-carcinogénicos (Lenntech, 2015).

El plomo puede entrar en el cuerpo humano a través de la ingesta de alimentos y agua, e inclusive accidentalmente de suelo, y de la inhalación de partículas o sustancias volátiles presentes en el aire. Entre los principales efectos a la salud, se encuentran (Lenntech, 2005):

- La perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y anemia
- El incremento de la presión sanguínea

- El daño a los riñones
- La perturbación del sistema nervioso
- El daño al cerebro
- La disminución de las habilidades de aprendizaje de los niños
- La perturbación en el comportamiento de los niños, como es agresión, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad.

#### **1.4.4 Usos del arsénico y del plomo**

El arsénico elemental se utiliza principalmente como semiconductor y catalizador, o como decolorante del vidrio (trióxido de arsénico) y para preservar a la madera (arseniato de Cu y Pb), y en la agricultura. A continuación se enumeran ejemplos más específicos de sus usos más comunes, aunque en general su uso cada vez es menor, dado los problemas ambientales asociados:

1. El arseniuro de galio como semiconductor, en la construcción de diodos laser y LED´s
2. Fabricación de vidrio, textiles, papeles, etc.
3. Aditivo en aleaciones de plomo y latones
4. Insecticida(arseniato de plomo), herbicida (arseniato de sodio) y venenos
5. El disulfuro de arsénico se usa como pigmento, y en pirotecnia

Los compuestos orgánicos de As (III) sulfarsenol, amebarsone, etc; y sus formas inorgánicas de arseniato de sodio y de potasio, son usados para la elaboración de productos farmacéuticos

El uso más amplio del plomo (Pb) es la fabricación de baterías de plomo-ácido para vehículos de motor. También se utiliza en la fabricación de muchos otros productos como pigmentos, pinturas, material de soldadura, vidrieras, vajillas de cristal, municiones, esmaltes cerámicos, artículos de joyería y juguetes, así como en algunos productos cosméticos, en la pirotecnia y en medicamentos tradicionales.

En la actualidad, buena parte del plomo comercializado en los mercados mundiales se obtiene por medio del reciclaje. (WHO 2015; Volke et al., 2005).

En síntesis, el 40 % es usado como metal, un 25 % como aleaciones y un 35 % en compuestos químicos, ya sean de naturaleza orgánica o inorgánica.

### **1.5 Impacto ambiental de las operaciones mineras**

La actividad minera afecta en forma importante su entorno, entre los impactos negativos más importantes se pueden mencionar:

- La modificación de las propiedades físicas y químicas del suelo, así como del sub-suelo y acuíferos
- La pérdida de flora y fauna
- La emisión de polvos y humos de las chimeneas de las fundiciones
- La dispersión de contaminantes en suelo, cuerpos de agua y atmosfera

El impacto ambiental que se puede ocasionar, depende en gran medida de la composición del mineral, del tipo de explotación, del proceso de beneficio, de los procesos de obtención de los metales, de los procesos de refinado, de los procesos de control de las operaciones, y sobre todo de las condiciones geográficas del entorno. En el caso donde los procesos de concentración son físicos, por ejemplo, la separación de minerales por magnetismo, el impacto ambiental que causan es mucho menor que cuando se utilizan procesos físico-químicos como la flotación, donde los relaves y las colas de estos procesos son almacenados en presas de jales, los cuales pueden causar afectación a las zonas aledañas y a la biota en general.

Los residuos que se generan durante los procesos de minería y metalurgia son muy abundantes, entre los cuales se pueden mencionar: terreros, tepetates, residuos de beneficio físico (gravas, gravillas, etc.), jales que contienen sulfuros minerales; escorias vitrificadas, escorias carbonatadas, lodos de tratamiento del ácido débil, lodos de lixiviación, etc. De estos, los residuos que se generan en mayor volumen son los jales, de los cuales se estima que en promedio anual se generan 100 millones de toneladas, mismos que son almacenados en sitios especiales según la normatividad que aplique. Los jales se encuentran como lodos o como mezcla líquida de materiales finos (aproximadamente de 2  $\mu\text{m}$  a 0.2 mm), formados de partículas de composición química y mineralógica muy

diversa, por lo que la concentración de los EPT's en los jales es variable (Sánchez & Hiskey 1995; Gutiérrez et al. 2003).

El efecto de los EPT's depende de su geo y biodisponibilidad, que a su vez están relacionadas con su concentración, su solubilidad, su estado de oxidación, los mecanismos de retención, porosidad del suelo, y la temperatura del ambiente.

Hay estudios que indican que en México, en algunos casos los depósitos de jales mineros han causado la contaminación de suelos y aguas (Gutiérrez et al. 2007; Ogura et al. 2003; Castro et al. 2001; Razo et al. 2004; Azcue et al. 1994; Cruz, 2013; Carrillo et al. 2000), por ejemplo:

- En Zimapán, Hidalgo, se efectuaron diversos estudios para determinar la procedencia del As de las aguas subterráneas (Armienta et al., 1997a y Armienta et al., 1997b);
- En San Luis Potosí se determinó que las concentraciones de As y metales pesados en suelos y vegetales aledaños a depósitos de jales son mayores que los valores máximos permisibles por lo menos para suelos;
- En Baja California, Castro et al. (1997), evaluaron la afectación generada por As y por desechos mineros procedentes de minas de oro y plata, en agua subterránea;
- En Taxco, Guerrero, Carrillo y Drever (1998), evaluaron el drenaje ácido generado en las presas de jales, así como el impacto ambiental. Romero et al. (2007) realizó diferentes investigaciones para la evaluación y control del drenaje ácido.

Se sabe que los drenajes ácidos de minas son una de las principales fuentes de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, de ahí la necesidad de realizar estudios para evaluar las condiciones de los depósitos de jales y zonas aledañas con el propósito de prevenir la formación de drenaje ácido y en algunos casos aplicar tratamientos adecuados para su atenuación.

Durante la oxidación de los sulfuros metálicos ocurre la liberación de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), protones ( $\text{H}^+$ ), arseniatos ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) y cationes de los EPT's, lo que podría propiciar la generación de drenaje ácido de mina (DAM), sin embargo, no siempre se genera DAM, ya que la tendencia de los jales para generarlo es una

función del balance entre minerales productores de ácido (sulfuros) y los minerales consumidores de ácido (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos). El ácido sulfúrico que es el producto de la oxidación de los sulfuros reacciona con los materiales básicos y forma sulfatos de metales insolubles y de esta manera no quedan disponibles en el ambiente. Las soluciones presentan un pH cercano al neutro y, generalmente, alta conductividad eléctrica que representan un nivel de peligro mucho menor y más localizado que el drenaje ácido. En cambio cuando la generación de protones excede la capacidad de neutralización de los minerales básicos, el ácido producido representa un alto riesgo potencial para el ambiente, en especial los cuerpos de agua (Lin, 1997; Johnson et al., 2000; Moncur et al., 2005) (Bain et al., 2000; Armienta et al., 2001; Jung, 2001). Cuando los minerales consumidores de ácido son agotados, ocurre la disolución de algunos minerales que contienen EPT's y por procesos de escurrimiento y esorrentía pueden afectar los suelos aledaños y la biota en general.

## **1.6 Procesos de atenuación natural**

En los últimos años se ha desarrollado un campo de las ciencias ambientales para estudiar los impactos causados por las actividades de minaría, la cual se denomina *Biogeoquímica Ambiental*, y se encarga del estudio de los efectos de los procesos químicos naturales o "antrópicos" sobre el ambiente, apoyándose en la geoquímica, la cual es la ciencia que estudia la composición química de la corteza terrestre, los procesos y reacciones químicas que rigen la composición de las rocas y suelos, así como el transporte de especies químicas en el tiempo y el espacio, las interacciones de estas especies en la hidrósfera y la atmósfera, incluyendo las reacciones que reducen o aumentan la movilidad de los elementos en el ecosistema, ya sea mediante procesos abióticos o bióticos.

Los procesos de atenuación natural son el resultado de la tendencia de los ecosistemas a recuperar su equilibrio natural una vez que se ha ocasionado una alteración de alguno o varios de los elementos de los medios abióticos y bióticos (US-EPA, 1999). Estos mecanismos, se llevan a cabo *in situ* bajo condiciones favorables, que actúan para transformar, reducir o inmovilizar la concentración de los contaminantes presentes en el ambiente (US-EPA, 1999), los mecanismos

de atenuación más conocidos son: los procesos de biodegradación, de dilución, de sorción, de estabilización química o biológica (Gutiérrez, 2008, Sarkar et al., 2005).

Para dilucidar el riesgo que representan los EPT´s procedentes de los procesos de minería que son liberados al ambiente, es importante estudiar los mecanismos de atenuación natural, los más conocidos consisten en cambiar las condiciones de Eh y pH de los residuos de minería, de tal forma que se favorezca la formación de especies insolubles que precipiten, entre los que se encuentran: los oxi-hidróxidos metálicos y los compuestos de baja solubilidad.

Uno de los procesos típicos de atenuación que ocurre en los residuos de minería, son de oxidación y neutralización. Los residuos contienen minerales sulfurosos como la pirita, la galena, la esfalerita, etc., que como ya se mencionó cuando se oxidan liberan al ambiente especies como  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$  y libran EPT´s, sin embargo los residuos también contienen minerales con capacidad de neutralización por ejemplo los carbonatos (la calcita ( $CaCO_3$ ), la aragonita [ $CaCO_3$ ] y la dolomita [ $CaMg(CO_3)_2$ ]) los cuales permiten formar especies de menor solubilidad que los carbonatos (Lin 1997). En el caso de los aluminosilicatos de metales alcalinotérreos se pueden citar como ejemplos la microclina ( $KAlSi_3O_8$ ) y la anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), cuando estos minerales quedan expuestos al intemperismo se liberan los cationes básicos (K y Ca), y se transforman en otras arcillas (montmorillonita, illita, caolinita) que a su vez, pueden sorber a EPT´s (Romero, 2004).

La sorción es otro proceso de atenuación natural muy importante, el cual es un proceso fisicoquímico que permite retener a iones con carga contraria a la de la superficie de los coloides, ya sea que se forman complejos de esfera externa, de esfera interna, que se formen coprecipitados, precipitados o que se absorban en el interior de la partícula.

Por ejemplo, los óxi-hidróxidos hierro coloidales presentan cargas superficiales positivas y pueden retener aniones como los arseniatos. Por lo tanto, la precipitación de minerales secundarios de Fe(III), como la schwertmanita ( $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4) \cdot nH_2O$ ), la goethita ( $FeOOH$ ), la jarosita [ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ], la

lepidocrita ( $\beta$ -FeOOH), y la ferrihidrita [Fe(OH)<sub>3</sub>], contribuye a controlar la movilidad del arsénico y de otros EPT's, principalmente por procesos de adsorción (Berger et al. 2000, Fukushi et al. 2003, Bigham et al. 1994; Fukushi et al. 2003 y Acero et al. 2006, (Roussel, 2000), incluso se ha reportado que en presencia de materia orgánica, se incrementa significativamente la adsorción de los arseniatos.

En 1999 el grupo de Biogeoquímica Ambiental de la UNAM propuso que la formación de los arseniatos de plomo o hidroximemita (Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH) es un mecanismo de atenuación natural. Mientras que Romero et al., (2004) y Romero et al. (2006) reportaron que la formación de arseniatos sólidos de Pb, Pb-Cu, también es un proceso de retención natural del As sobre calizas por adsorción o co-precipitación. La precipitación de los arseniatos de calcio Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y CaHAsO<sub>4</sub> también ha sido reportada por Navarro et al. (2004) como un posible mecanismo de atenuación natural en ambientes alcalinos.

La precipitación de minerales secundarios en ambientes oxidantes y alcalinos como la anglesita (PbSO<sub>4</sub>), la cerusita (PbCO<sub>3</sub>), la hidrocerusita (Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), la beudantita [Pb(Fe<sup>3+</sup>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>] y la escorodita [Fe<sup>3+</sup>AsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O] conforman un control importante en la movilidad de los EPT's, que se liberan durante la oxidación de los minerales sulfurosos (Foster et al. 1998, Roussel et al. 2000, Courtin-Nomade et al. 2002, Paktunc et al. 2004, Romero et al. 2007).

De lo que se concluye que los principales fenómenos de atenuación natural para el arsénico en sitios afectados por residuos mineros son la adsorción sobre superficies de oxi-hidroxidos de hierro y la precipitación de los arseniatos asociados a metales, como los arseniatos de calcio y de plomo.

Vaca et al. (2012) y Vaca et al. (2015) desarrollaron un modelo de adsorción-precipitación para predecir las condiciones donde prevalece la precipitación de los arseniatos de plomo o la adsorción del As sobre superficies de oxi-hidroxidos de hierro, y reportó que a partir de una relación molar muy baja de As(V)/Fe(III) (mayor a 0.02 a pH=7), el mecanismo de precipitación influye significativamente en la atenuación de As(V), y se convierte rápidamente en el

proceso dominante sobre el mecanismo de adsorción. Cuando se incrementa el pH hasta 9.5 se observó un pequeño incremento en la región en la que predomina el proceso de adsorción pero, en general, prevaleció la precipitación.

El objetivo de esta investigación es demostrar la formación de arseniatos de plomo a partir de la oxidación de la arsenopirita y partículas de  $Pb^{2+}$ , tomando en consideración que son especies que se encuentran comúnmente en los residuos mineros.

Esta propuesta de investigación surge a partir de los resultados encontrados en un estudio realizado en 1999 por el grupo de Biogeoquímica Ambiental de la UNAM, el cual consistió en determinar los factores que se relacionaban con el impacto ambiental generado por los jales mineros sobre los suelos. Con la finalidad de establecer los alcances de la dispersión de polvos provenientes de la presa de jales sobre los suelos superficiales circundantes, se utilizó al As y al Pb como trazadores de la dispersión, ya que estos elementos se encontraban en mayor concentración en los jales, que en los suelos. Sin embargo en este estudio se encontró que las concentraciones de As y Pb eran mayores en los suelos aledaños que la presa de jales.

La mina era de explotación a cielo abierto de la que extraían plomo, plata y zinc. A través del proceso de trituración y molienda se obtenían partículas de alrededor de 340  $\mu m$ , las cuales se sujetan a un proceso de flotación. Una vez que se extraían los concentrados de valor comercial, los desechos mineros eran transportados mediante un sistema de bombeo a través de tuberías a una de confinamiento (presa de jales) ubicada a 6km al norte de la mina. Los desechos mineros, según informes internos de la empresa minera (1997), contenían 0.4% de As y 0.1% de Pb. La presa de jales está expuesta a factores como viento y lluvia, por lo que pudo observar la dispersión de polvos en sitios cercanos a la misma.

En las muestras de jales, se evaluó el contenido de As, Pb y Cd, (CE), pH, sulfatos, fosfatos, carbonatos y textura, lo que permitió evaluar la variabilidad espacial de la dispersión de polvos provenientes de la presa después de 15 años de operación.



Se seleccionaron como trazadores de la dispersión al As y Pb, ya que se encontraban concentraciones mayores en los suelos y presentaban dos tipos de reactividad química importantes: a) los sulfuros de As se oxidan en contacto con la atmósfera y agua, pudiendo liberar este elemento metálico a la solución, y b) los sulfuros de plomo son muy insolubles y se oxidan formando sulfatos o carbonatos muy insolubles. Además en los jales húmedos se presentaban **valores de pH básicos (pH  $\approx$ 12), y según pasaba el tiempo, los valores disminuían a valores de pH  $\approx$ 8.2, por efecto del CO<sub>2</sub>**, lo cual coincide con la reducción del pH observado en otras presas de jales (Craw, 1999).

Estas observaciones llevaron a plantear las siguientes premisas para explicar que la concentración de As en suelos era mayor que en los relaves:

- La arsenopirita se puede oxidar desde la flotación formando arseniatos
- Los arseniatos se sorbían o precipitaban en minerales de EPT's de muy pequeño tamaño (coloides)
- Los coloides de As y las especies solubles se pudieron mover con el agua; concentrándose por efecto de la evapotranspiración como polvo fino en la superficie de la presa.
- El Pb bajo condiciones básicas forma plumbatos que están disueltos o acumulados en la superficie de las partículas de sulfato de plomo, y bajo condiciones básicas, adquirirían un papel preponderante para la remoción del As.
- Cuando bajo el pH en la presa de jales, las partículas de Pb formaban PbO<sup>+</sup> que atraían arseniatos formando pares iónicos o complejos de adsorción
- La desecación y/o las condiciones de los suelos favorecieron la precipitación de los arseniatos de plomo.

Y a partir de estas premisas explicar la presencia de arseniatos de plomo (hidroximetita (Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH)) en muestras de suelo, la cual fue identificada vía Microscopía Electrónica de Transmisión acoplada a un Detector de Rayos X de energía Dispersa (TEM-EDX, por sus siglas en inglés) y podría representar una alternativa de mecanismo de atenuación natural. A pesar de

que en la literatura internacional se informa que es el hierro y los carbonatos los agentes que sorben al As, en ese estudio se encontró que metales anfóteros como el Pb, bajo condiciones básicas, adquieren un papel preponderante para la remoción del As.

Para cumplir el objetivo de esta investigación, se retomaron algunas premisas de ese estudio para demostrar la formación de arseniatos de plomo a partir de la oxidación de la arsenopirita y las partículas de Pb.

Se desarrollaron experimentos de disolución y oxidación de dos muestras con alto contenido de arsenopirita en diferentes valores de pH (11, 12.5 y 14), las cuales se mantuvieron en aireación y agitación constante con la finalidad de comprobar que la arsenopirita puede oxidarse desde los procesos de flotación que se llevan a cabo en condiciones similares.

Se realizaron simulaciones termodinámicas para determinar el intervalo de pH en el que ocurre preferentemente la precipitación de los arseniatos de plomo ( $(Pb_5AsO_4)_3OH$ ). El programa de simulación fue alimentado con las concentraciones de arsénico que se obtuvieron a partir de la disolución y oxidación de la arsenopirita, y la concentración de  $Pb^{2+}$  fue alimentada en una relación 3As: 5Pb, con respecto a la concentración de arsénico.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las simulaciones termodinámicas se plantearon los experimentos de precipitación de arsenitos de plomo, esperando su precipitación a valores de pH aproximadamente de 9. Se realizaron cuatro series de experimentos a diferentes condiciones para comprobar la precipitación de los arseniatos de plomo y demostrar que pueden representar un mecanismo de atenuación natural para inmovilizar al arsénico en presencia o en ausencia de oxi-hidróxidos de hierro.

## CAPÍTULO 2

## MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación se describen los reactivos, los materiales y los equipos que se utilizaron, así como los experimentos que se plantearon para el desarrollo de esta investigación.

### 2.1 Reactivos

En el Cuadro 2 se muestran los reactivos que se utilizaron para desarrollar el trabajo experimental

Cuadro 2 Reactivos empleados en el desarrollo experimental

Reactivo	Formula química	Casa Comercial	Características
Hidróxido de sodio	NaOH	J. T. Baker	0.988
Arseniato monoácido de sodio heptahidratado	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Merck	0.985
Nitrato de plomo	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	J. T. Baker	0.993
Yoduro de potasio	KI	J. T. Baker	1
Borohidruro de sodio	NaBH <sub>4</sub>	J. T. Baker	0.98
Trióxido de arsénico	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	J. T. Baker	0.9995
Ácido clorhídrico	HCl	J. T. Baker	0.36
Sulfato de hierro heptahidratado	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	J. T. Baker	0.99
Agua de alta pureza	H <sub>2</sub> O	Nanopura	<b>Conductividad: 17.3 MΩ·cm</b>
solución estandar de pH4	pH 4	J. T. Baker	Biftalato de potasio
solución estandar de pH7	pH 7	J. T. Baker	Fosfato de sodio y potasio
solución estandar pH10	pH 10	J. T. Baker	Borato de potasio

### 2.2 Materiales y Equipos

Los materiales que se emplearon se describen a continuación:

- Frascos de polipropileno de 250 mL de capacidad (Nalgene 3140-0250) conectados a un sistema de aireación constante utilizados como reactores de oxidación y precipitación.
- Sistemas de filtración y membranas de nitrocelulosa de 0.05µm.
- Papel filtro Whatman #42.
- Barras de agitación cubiertas de teflón.
- Material volumétrico.

Los equipos que se utilizaron en esta investigación se mencionan a continuación:

- Molino de discos concéntricos
- Tamiz de malla #60
- Parrilla de agitación magnética
- Microscopio electrónico de barrido con detector de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (MEB-EDS) marca.
- Equipo de Fluorescencia de rayos X (FRX) marca Siemens SRS 3000
- Equipo de Difracción de Rayos X (DRX) marca Shimadzu XRD
- Espectrómetro de Absorción Atómica marca VARIAN SpectrAA (AA) y Generador de Hidruros (GH).
- Equipo Zmeter 3.0+ marca Zeta meter
- Equipo para la determinación de azufre por combustión marca LECO
- pHmetro marca **Beckham Φ720**, con un electrodo combinado de vidrio (Orion, Ross Combination pH Electrode, 0-14, glass body).

### **2.3 Preparación y caracterización general de las muestras**

Para el desarrollo de esta investigación se utilizaron dos muestras ricas en arsenopirita (FeAsS), que se denominaron M1 proveniente de Coahuila y M2 proveniente de Baja California Sur.

Las muestras fueron molidas y tamizadas por malla #60 para obtener partículas con tamaño inferior a 250  $\mu\text{m}$ , el cual es comparable con las partículas que están presentes en los jales (arenas finas, limos y arcillas).

Se realizaron análisis de MEB-EDS para obtener imágenes y la composición elemental semicuantitativa de las muestras.

Se realizaron análisis de FRX para obtener la composición elemental de las muestras.

Se realizaron análisis de DRX para obtener la composición mineralógica de las muestras.

Se determinó azufre (S) mediante combustión para a muestra M2.

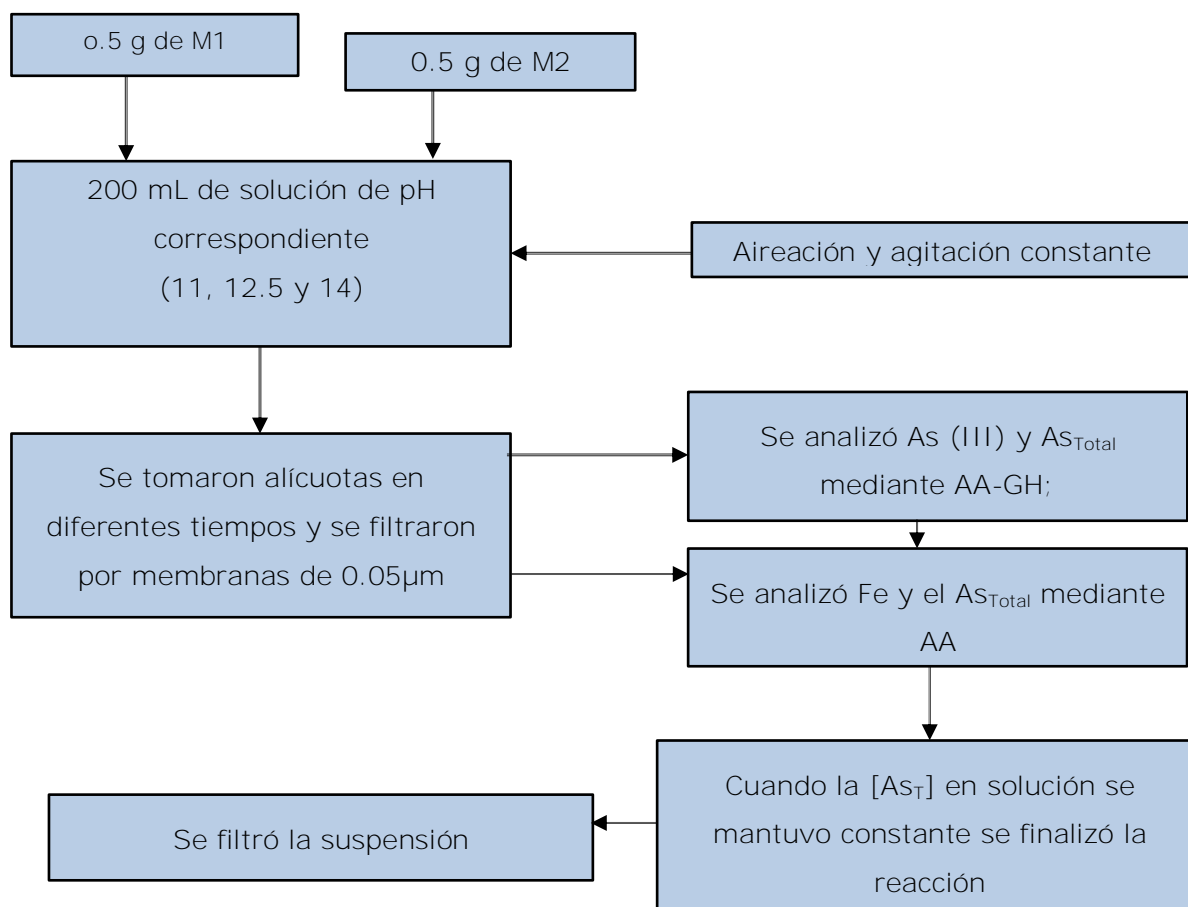
Se determinó la carga superficial antes y después de la oxidación de la muestra M2, preparando 8 disoluciones a fuerza iónica constante a diferentes valores de pH, de 5 a 12, utilizando HCl (0.01 M) y NaOH (1 M, 0.1 y 0.01 M), se

prepararon suspensiones y se determinó mediante el equipo Zmeter 3.0+ aplicando una diferencia de potencial de 100 V.

## 2.4 Experimentos preliminares de disolución y oxidación de M1 y M2 para diferentes valores pH

Para realizar los experimentos preliminares de oxidación, se prepararon suspensiones de las muestras M1 y M2, colocando 0.5 g de la muestra en un reactor y se adicionaron 200 mL de una solución de NaOH a diferentes valores de pH (11, 12.5 y 14). Los experimentos se mantuvieron en agitación y aireación constante.

En el siguiente diagrama se muestra el procedimiento que se siguió para estos experimentos:



Los residuos sólidos de la disolución y oxidación de los experimentos que se llevaron a cabo a pH 14 se caracterizaron mediante MEB-EDS, FRX y DRX.

En la Figura 7 se muestra el reactor de oxidación utilizado en los experimentos:



Figura 7 Diagrama de experimentos preliminares de oxidación, con aireación y agitación magnética constante

El pH de las suspensiones se midió con un **equipo Beckham  $\Phi$ 720**.

El Fe en solución se analizó por AA a una longitud de onda de 259.9 nm, con una curva de calibración de 5 mgL<sup>-1</sup> a 100 mgL<sup>-1</sup> preparada a partir de la solución estándar de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

El As en solución se analizó por AA a una longitud de onda de 193.7 nm., con una curva de calibración de 5 mgL<sup>-1</sup> a 100 mgL<sup>-1</sup> preparada a partir de la solución estándar de Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

Se utilizó AA para las muestras con concentraciones mayores a 5 mgL<sup>-1</sup> y para las muestras con concentraciones menores a 5 mgL<sup>-1</sup>, se utilizó AA-GH.

Para realizar la determinación de las especies As(III) y As(V), se determinó la concentración del As<sub>total</sub> con adición de borohidruro de sodio en una parte de las muestras para reducir el As(V) a As(III); se determinó la concentración de As(III) también por AA-HG, pero sin adicionar el agente reductor, utilizando una **curva de 1 a 60  $\mu$ gL<sup>-1</sup>** de As(III). El As(V) se obtuvo por la diferencia del As<sub>total</sub> con el As(III) determinados bajo las mismas condiciones. La curva de calibración se preparó a partir de diluciones sucesivas de una solución estándar de 100 mgL<sup>-1</sup> de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## **2.5 Modelación termodinámica con MINEQL+4.5**

Una vez que se comprobó la disolución y oxidación de la arsenopirita, y se identificó al As(V) en solución como producto de estas reacciones, se llevaron a cabo las modelaciones termodinámicas para predecir si el As(V) reaccionaría con

las partículas de  $Pb^{2+}$ , para formar los arseniatos de plomo en medio básico, para lo cual se empleó el programa MINEQL, + versión 4.5 (Schecher y McAvoy, 2003), cuya base de datos fue actualizada con las constantes de formación de arseniatos por Villalobos et al., 2010. En el cuadro 3 se muestran las constantes actualizadas para modelar el sistema de estudio.

Cuadro 3 Constantes de formación actualizadas en la base de datos MINEQL+4

Compuesto	log k
$As_2O_5$	34.69
$Pb_{10}(OH)_6O(CO_3)_6$	8.76
$Pb_2OCO_3$	0.55
Hidrocerusita	18.77
Cerusita	13.13
Anglesita	7.79
$PbHASO_4$	23.97
$Pb_5(AsO_4)_3OH$	62.11
Hematita	1.41
Na-Jarosita	11.2
H-jarosita	12.1
$FeAsO_5 \cdot 2H_2O$	25.83
Termonacrita	-0.63
Natrón	1.31

## 2.6 Experimentos de precipitación de arseniatos de plomo

Para comprobar los resultados que se obtuvieron en las simulaciones, se consideró necesario determinar el Punto de Carga Cero (PCC) de las partículas de plomo que se formar en los valores de pH's de estudio, para ello se prepararon 8 disoluciones de  $Pb(NO_3)_2$  0.1 M, a diferentes valores de pH, de 5 a 12 y se aplicó una diferencia de potencial de 100 mV.

Una vez que se demostró que las partículas de  $Pb^{2+}$  presentan carga superficial positiva a valores de  $pH < 10.5$ , se plantearon los experimentos de precipitación de los arseniatos de plomo, los cuales se llevaron a cabo en cuatro series.

Es importante mencionar que:

- Las soluciones de As para los experimentos de las series 1, 2 y 3 se obtuvieron a partir de las reacciones de disolución y oxidación de la muestra M2, de acuerdo a la sección 2.4.

- Para seguir las reacciones de los experimentos se tomaron alícuotas en diferentes tiempos y se filtraron por membranas 0.05 para analizar As y Pb por AA.
  - La determinación de plomo en solución se realizó mediante AA a una longitud de onda de 202.2 nm, utilizando una curva de calibración  $1 \text{ mgL}^{-1}$  a  $100 \text{ mgL}^{-1}$  a partir de la solución estándar de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .
  - La determinación de As en solución se analizó por AA a una longitud de onda de 193.7 nm., utilizando una curva de calibración de  $5 \text{ mgL}^{-1}$  a  $100 \text{ mgL}^{-1}$  preparada a partir de la solución estándar de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

A continuación se describen las series de experimentales:

### **2.6.1 Serie de experimentos 1**

Se llevaron a cabo las reacciones de disolución y oxidación para valores de pH 11 y de 12.5 de la muestra M2, cuando las reacciones llegaron al equilibrio se detuvo la reacción y se filtró la suspensión.

A las soluciones recuperadas se les determinó la concentración de As y se les disminuyó el pH a un valor de 9 y se adicionó la concentración estequiométrica necesaria para la precipitación de arseniato de plomo (hidroximetita  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ ) en una relación 3/5, As/Pb, manteniendo agitación y aireación constantes durante 24 horas. Al término de este tiempo se determinó que las concentraciones de As y  $\text{Pb}^{2+}$ , y se adicionó nuevamente  $\text{Pb}^{2+}$  obteniendo una relación final As/Pb 3/10, se tomaron alícuotas inmediatamente después de que se adicionó el  $\text{Pb}^{2+}$  y se determinaron las concentraciones de As y Pb. Se detuvieron las reacciones y se filtraron para recuperar las fracciones sólidas que se formaron para su posible caracterización.

### **2.6.2 Serie de experimentos 2**

La disolución y oxidación se llevó a cabo a pH14, esto con el objeto de aumentar, en un tiempo razonable, la cantidad de As(V) en solución. Cuando la reacción llegó al equilibrio se detuvo la reacción y se filtró la suspensión. Al



filtrado recuperado, se le disminuyó el pH a 9 con HCl 0.1 M y se dividió en dos partes, denominadas "Disolución A" y "Disolución B", para llevar a cabo las pruebas que se describen a continuación:

"Disolución A". Se determinó la concentración de As y a partir de esta concentración, se adicionó la concentración estequiométrica necesaria para la precipitación de arseniato de plomo (hidroximetita  $Pb_5(AsO_4)_3OH$ ) en una relación 3/5, As/Pb. Se mantuvo la agitación y la aireación constante durante 24 h. Al término de este tiempo, se detuvo la reacción y se tomó una alícuota, para determinar las concentraciones de As y Pb en solución. Se filtró la suspensión y se analizó el sólido recuperado por FRX, DRX y MEB-EDS.

"Disolución B". Se repitió el experimento anterior ("Disolución A") pero en este caso, después de las 24h de agitación y aireación constante, se adicionó  $H_2O_2$  para reducir el tiempo de oxidación, se filtró la suspensión y se analizó el sólido recuperado por FRX, DRX y MEB-EDS.

### ***2.6.3 Experimentos oxidación-precipitación, etapa 3***

Se llevaron a cabo 3 experimentos de la disolución y oxidación a pH 14 de manera independiente. Cuando ya no se observaron cambios en la concentración de As en las soluciones de los tres experimentos, se detuvieron las reacciones y se filtraron las suspensiones.

A los filtrados que se recuperaron se les determinó la concentración de As y a partir de esta concentración, se les adicionó diferentes relaciones de As/Pb, que para diferenciarlos se les denominó Experimento 1 a la relación As/Pb 3/5, Experimento 2 a la relación 3: 10 y Experimento C a la relación de As/Pb de 5/3.

A diferencia de los experimentos de la serie anterior no se disminuyó el pH con HCl 0.1M, sino que se mantuvo la aireación constante hasta que el pH disminuyó a valores de 9.

Para seguir el avance de las reacciones, se monitoreó constantemente el pH de los experimentos, así como la concentración de As y Pb mediante la toma de alícuotas de las suspensiones en diferentes tiempos. Cuando ya no hubo cambios en los valores de concentración de As y Pb y el pH de los experimentos

llegó a valores aproximados a 9, se filtraron las suspensiones que se formaron y se analizaron los sólidos recuperados por FRX, DRX y MEB-EDS.

#### ***2.6.4 Experimentos oxidación-precipitación, etapa 4***

Se llevó a cabo la oxidación y precipitación de la arsenopirita a pH 14, adicionando desde el inicio de la reacción al  $Pb^{2+}$  en relación As/Pb de 3/5. El cálculo del  $Pb^{2+}$  se llevó a cabo utilizando de la máxima concentración de As que se obtuvo en los experimentos de disolución y oxidación.

Para seguir el avance de la reacción, se monitoreó constantemente el pH de los experimentos, así como la concentración de As y Pb mediante la toma de alícuotas de las suspensiones en diferentes tiempos. Cuando ya no hubo cambios en los valores de concentración de As y Pb, y el pH llegó a valores aproximados a 9, se filtraron las suspensiones y se analizaron los sólidos recuperados por FRX, DRX y MEB-EDS.

## **CAPÍTULO 3.**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se discuten los resultados que se obtuvieron durante la caracterización de las muestras y los experimentos que se llevaron a cabo.

### **3.1 Caracterización de muestras**

En la preparación de las muestras se determinó que el tamaño de las partículas fue menor a  $250\mu\text{m}$ , este tamaño de partículas es comparable con el que presentan las partículas contenidas en los jales, lo que es muy importante para el desarrollo de esta investigación, ya que se buscó simular las condiciones que prevalecen en los jales.

La composición elemental de las muestras realizada por FRX se muestra en el Cuadro 4, donde se observa que la muestra M1 presentó los siguientes elementos mayores cuyas concentraciones disminuyen en el orden que sigue:  $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{As} > \text{S} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Pb}$ , mientras que la muestra M2 presentó principalmente  $\text{As} > \text{Fe} > \text{S}$  en orden de mayor a menor concentración, y menor concentración de Ca, Mn, Cu, Pb y el Zn fue menor a  $5\text{mgkg}^{-1}$ ; también se puede observar que la muestra M2 contiene mayor concentración de As, Fe, S que la muestra M1. Los elementos composicionales de la arsenopirita son As, Fe y S, por lo que se puede esperar que las muestras M1 y M2 contengan este mineral, y según las concentraciones de estos elementos la muestra M2 podría contener una concentración mayor.

Por otro lado, se obtuvieron 5 imágenes por MEB-EDS de partículas de cada una de las dos muestras, así como sus composiciones elementales semicuantitativas las cuales presentaron baja variabilidad.

En la Figura 8 se muestra la imagen superficial de una partícula de la muestra M1, de aproximadamente  $100\mu\text{m}$  de diámetro, compuesta principalmente por As, Fe y S, elementos que componen la arsenopirita, aunque también se identificó la presencia de Al. Cabe señalar que las concentraciones de azufre determinadas por FRX y MEB-EDS no son confiables por ser un elemento de relativamente baja masa atómica.

En la Figura 9 se muestra la imagen de una partícula de la muestra M2 obtenida por MEB, de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , cuya composición elemental fue similar a la del M1 ya que se determinaron básicamente los elementos de la arsenopirita. Sin embargo, al igual que para la muestra M1, los porcentajes no tuvieron los esperados para la arsenopirita (34:46:20, %Fe:%As:%S), lo cual puede explicarse por que las concentraciones obtenidas son de naturaleza semi-cuantitativos.

Las partículas de arsenopirita suelen presentar caras planas definidas y asociarse para formar grupos denominados "agujillas" o formar maclas en forma de "puntas de lanza", este comportamiento puede observarse ligeramente en las imágenes que se obtuvieron en la Figura 8 y la Figura 9, dando evidencia de que las partículas analizadas pueden pertenecer a cristales de arsenopirita

Cuadro 4 Caracterización de FRX de la muestra M1 y M2

Elemento	M1	M2
	mgkg <sup>-1</sup>	
<b>As</b>	123,465	362,130
<b>Fe</b>	159,125	245,283
<b>S</b>	55,019	73,230
<b>Ca</b>	166,915	3,300
<b>Cu</b>	5,505	110
<b>Mn</b>	2,804	1,127
<b>Pb</b>	306	80
<b>Zn</b>	11,531	<LD

<LD, menor del límite de detección, LD<sub>Zn</sub> = 5mgkg<sup>-1</sup>

La concentración de S determinada para muestra M2, fue de 25.63% en masa, con este valor y los obtenidos por FRX para As y Fe, se calculó la fórmula empírica del mineral, obteniendo la siguiente fórmula: Fe<sub>1.0</sub>As<sub>1.1</sub>S<sub>1.5</sub>, en el Cuadro 5, se muestran los resultados correspondientes, donde se puede observar que el % en masa obtenido para cada elemento es relativamente comparable con el % en masa teórico.

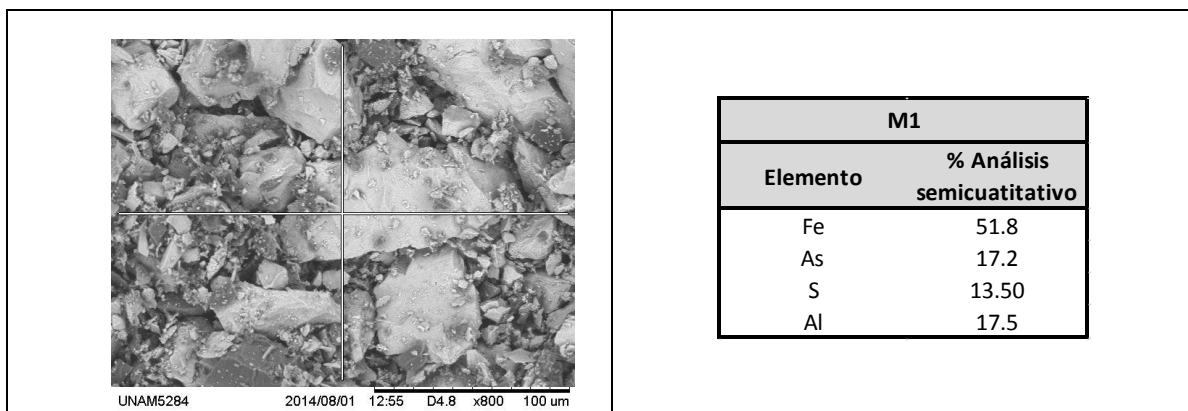


Figura 8 Imagen por MEB de la muestra M1 con datos de los elementos identificados por EDS

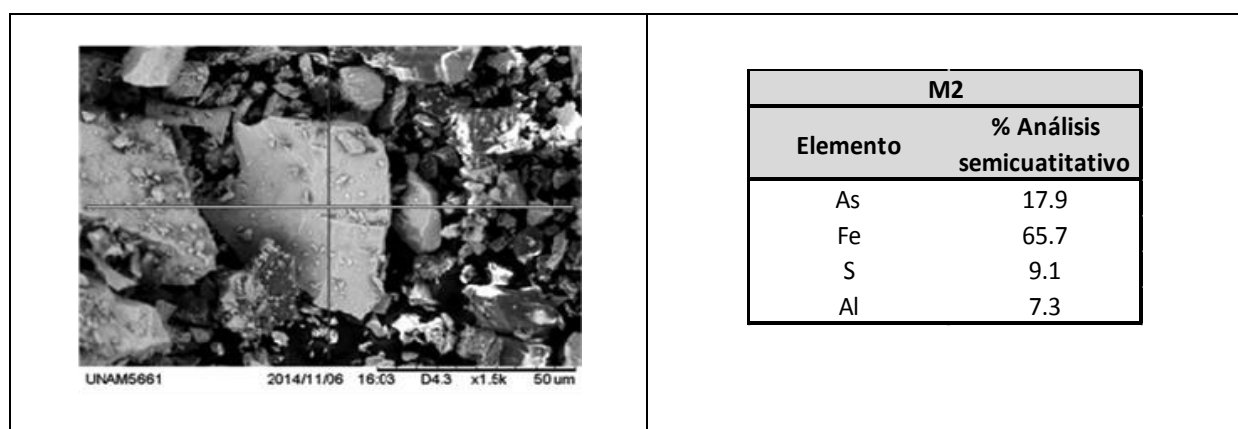


Figura 9 Imagen por MEB de la muestra M2 con datos de los elementos identificados por EDS

Cuadro 5 Fórmula empírica de la FeAsS en M2

Elemento	% masa (teórica)	% masa (obtenida)	moles	Fórmula empírica
Fe	34	30.03	0.54	1.0
As	46	44.34	0.59	1.1
S	20	26	0.80	1.5

En los resultados obtenidos por DRX, se identificaron los picos más importantes y en el Cuadro 6 se muestran las fichas correspondientes a los minerales que se encontraron en ambas muestras. En la Figura 10, se muestra el difractograma de la muestra M1, donde se encontró que los picos con mayor intensidad correspondieron a la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y al cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), y menor intensidad los correspondientes a la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), a la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) y la esfarelita ( $\text{ZnS}$ ). Los elementos composicionales de estos minerales (Ca, Fe, As, S, Zn) corresponden a los obtenidos por FRX los cuales se muestran en el Cuadro 4.

Por otro lado en la muestra M2, se encontró que prácticamente en su totalidad los picos corresponden al mineral de arsenopirita (FeAsS) y se muestra en la Figura 11, que comparado con la muestra M1, se observa que la M2, presenta una mayor concentración de arsenopirita.

Cuadro 6 Picos con sus intensidades de los minerales identificados en las muestras M1 y M2 (Base de datos del Difractómetro Shimadzu XRD 6000)

<b>Mineral</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Ficha PDF</b>	<b>Picos principales 2θ (Intensidad %)</b>
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	5-586	29.41(100), 39.40 (18), 43.15 (18)
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	46-1045	26.64 (100), 20.86 (16), 50.14 (13)
Arsenopirita	FeAsS	42-1320	33.63(100), 36.84 (90), 33.48 (80)
Fluorita	CaF <sub>2</sub>	35-0816	47 (100), 28.27 (92), 55.76 (33)
Esfarelita	ZnS	5-566	28.56 (100), 47.52 (51), 56.29 (30)

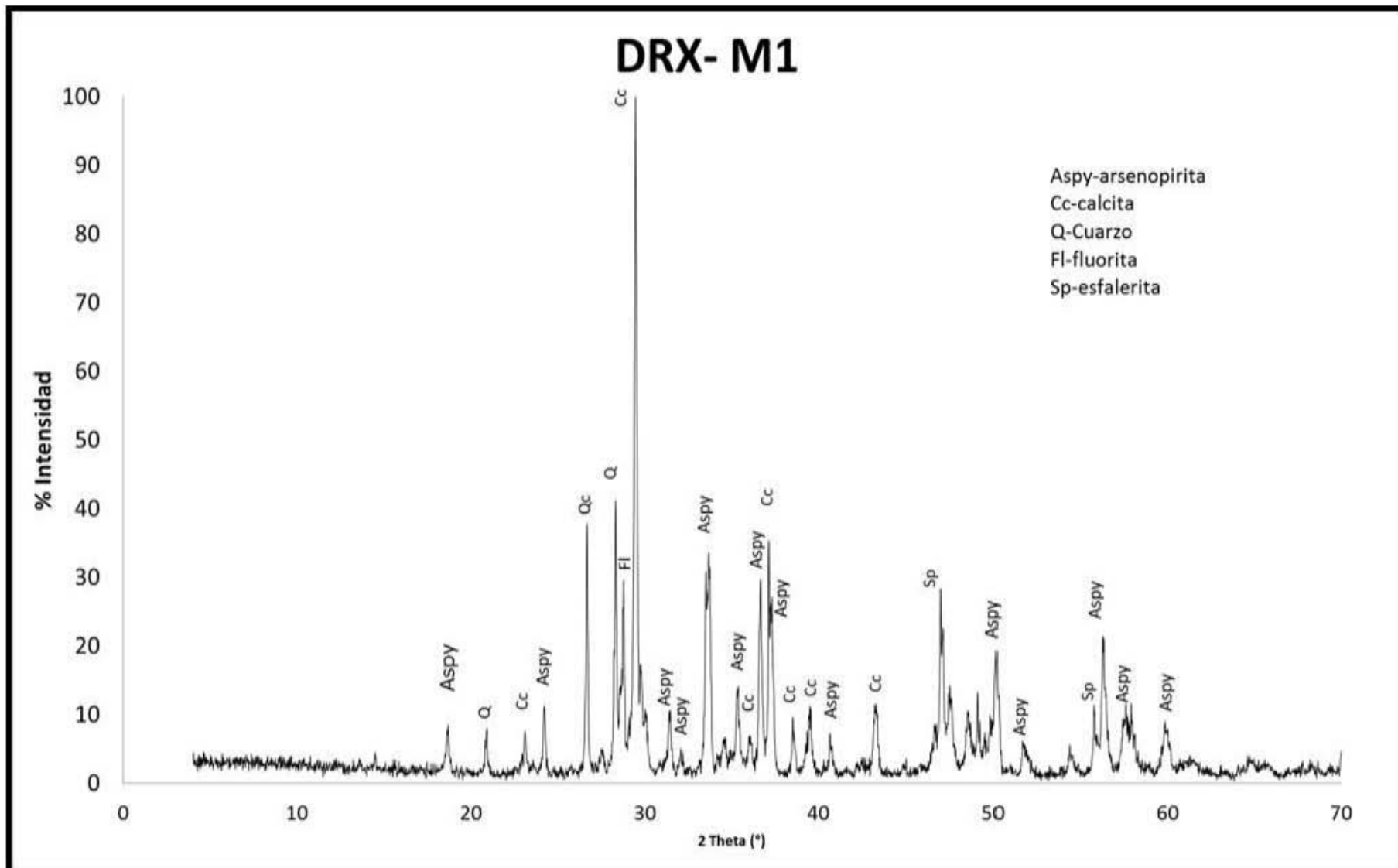


Figura 10 Difractograma de rayos X de la muestra M1

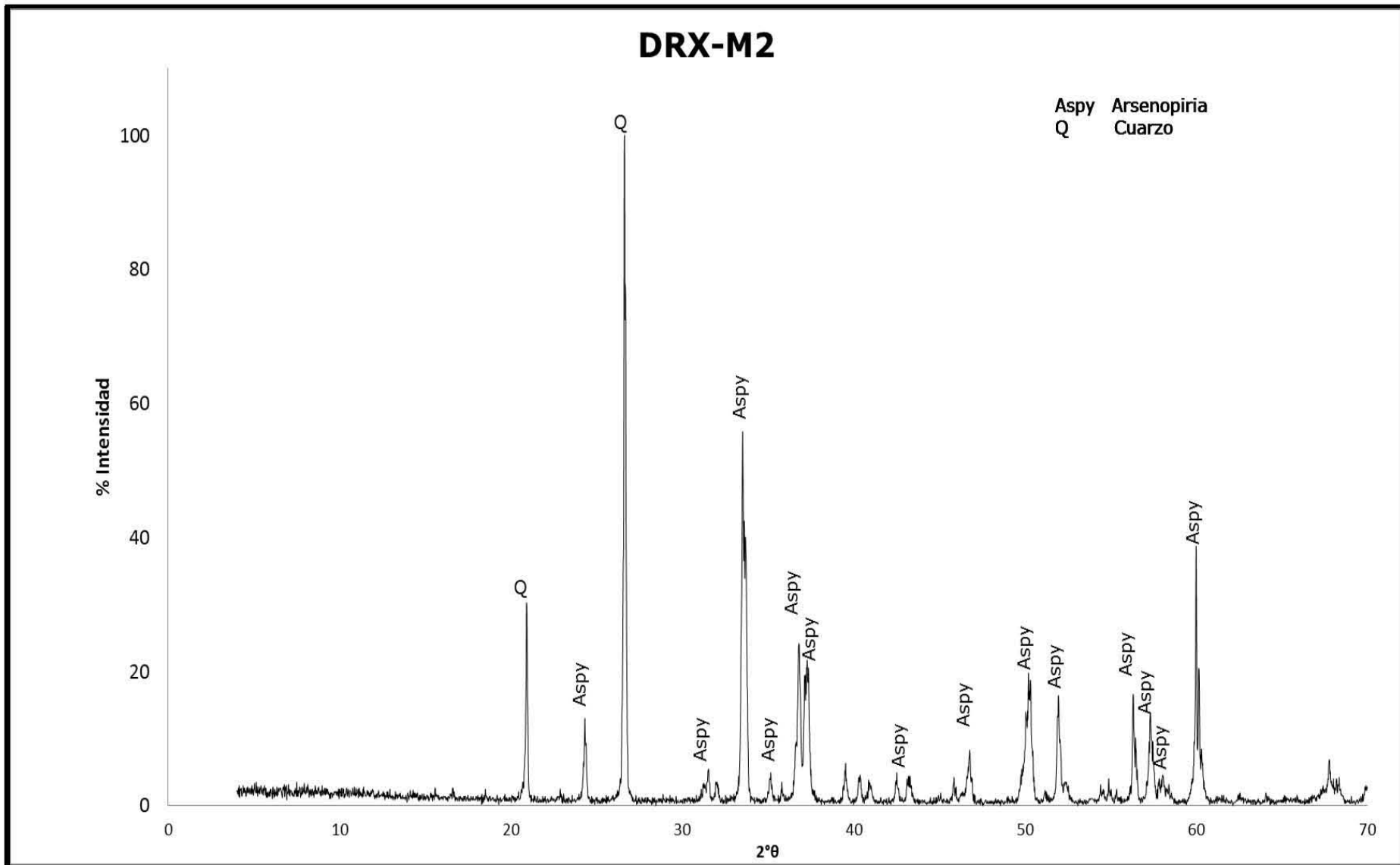


Figura 11 Difractograma de rayos X de la muestra M2



Con respecto a la determinación de la carga superficial de la muestra M2 fue negativo en el intervalo de pH de 5 a 12. En la Figura 12 se puede observar dicho comportamiento, estos resultados son congruentes con los que obtuvo González en 1984, quien determinó que la carga superficial de la FeAsS fue negativa en un intervalo de trabajo muy similar al estudiado.

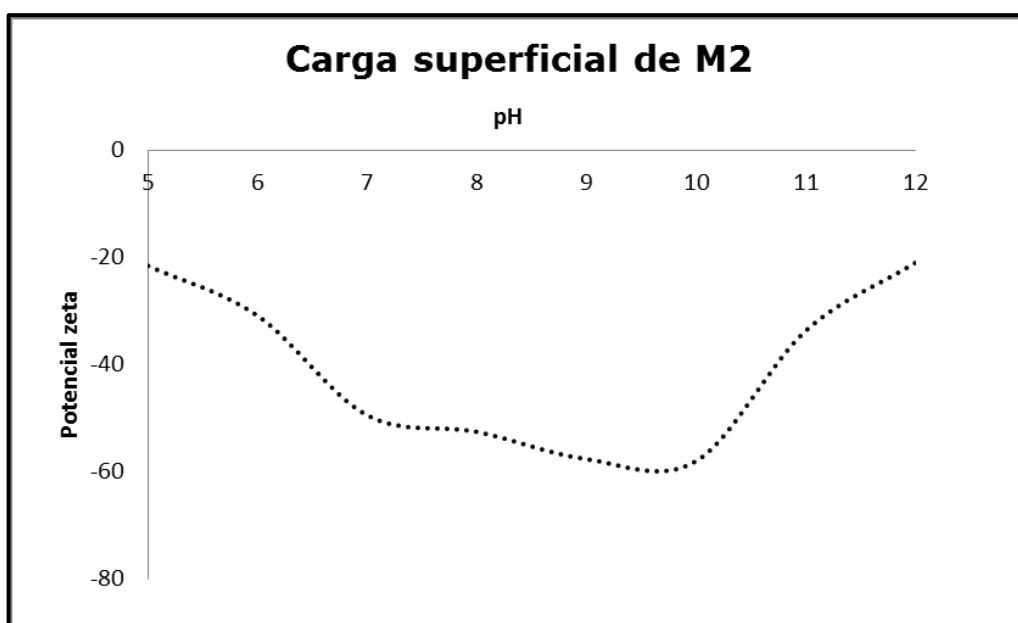


Figura 12 Carga superficial de la muestra M2 antes de los procesos de disolución y oxidación, en el intervalo de pH de 5 a 12

### 3.2 Experimentos preliminares de oxidación de M1 y M2 para diferentes valores pH

En los experimentos preliminares de la disolución y oxidación la muestra M1, las concentraciones liberadas de  $As_{Total}$  en solución en  $mg L^{-1}$ , fueron de 41.3 a  $pH = 11$ , 57.2 a  $pH = 12.5$  y 318.9 a  $pH = 14$ , en el Cuadro 7 se observan los resultados. El aumento del grado de oxidación con el pH concuerda con los resultados de Koslides & Ciminelli, (1992) quienes señalaron que cuando el pH de la disolución fue de 10 a 11.5, la reacción de oxidación fue lenta, sin embargo, se favoreció cuando el pH fue mayor a 13. Yu et al. (2007) y González (1984), también señalaron que la oxidación se favoreció cuando el pH aumentó.

El total del As en solución correspondió con la especie pentavalente (Cuadro 7), lo cual era esperado ya que cuando la condición de  $pH+Eh$  fue superior a 8,

donde predomina el As(V) (Sadiq et al. 1983) lo que se puede observar en la Figura 3. Por su parte las concentraciones de  $Fe_{soluble}$  fueron menores al límite de detección ( $0.5\text{mg L}^{-1}$ ) lo cual es lo esperado pues el Fe precipita como óxidos e hidróxidos muy insolubles y queda en la fracción sólida junto con la arsenopirita no oxidada.

Cuadro 7 Concentraciones obtenidas después de la oxidación de la muestra M1, a tres valores de pH.

pH	Concentraciones finales después de la disolución y oxidación de M1		
	[As] <sub>T</sub> = As(V)	As(III)	Fe soluble
	mg L <sup>-1</sup>		
11.0	41.3	<LD	<LD
12.5	57.2	<LD	<LD
14.0	318.9	<LD	<LD

LD As(III)= $1\ \mu\text{g L}^{-1}$ , LD  $Fe_{soluble}$ = $0.5\ \text{mg L}^{-1}$

A pesar de que el sólido remanente tras la oxidación de la muestra M1, presentaba baja cristalinidad, fue posible identificar los minerales que se encontraban antes de oxidación, como fue el cuarzo, la esfarelita, la fluorita, la calcita y, especialmente, la FeAsS, lo cual indicó que la oxidación de la muestra no fue total. En la Figura 13, se muestra una comparación de los análisis de DRX de la muestra M1 antes y después de la oxidación, donde se observa que los picos correspondientes a la calcita y a la arsenopirita disminuyen considerablemente después de la oxidación, lo que indicó la disolución de este mineral. Por otro lado los picos correspondientes al cuarzo y la calcita aumentaron, lo que mostró que estos mineral no se disolvieron durante la reacción.

La identificación de posibles óxidos de hierro en el residuo de oxidación se dificultó debido a la presencia de fases con mayor cristalinidad, sin embargo, en la Figura 13 se observaron señales débiles de lepidolita [FeO(OH)], pirrotita ( $Fe_{1-x}S$ ) y trazas de hematita ( $Fe_2O_3$ ). Estos óxidos de hierro han sido reportados como productos de la oxidación de la FeAsS por otros autores Koslides, (1992), Nesbitt et al., (1995), Walker et al., (2006) y Yu et al., (2007).

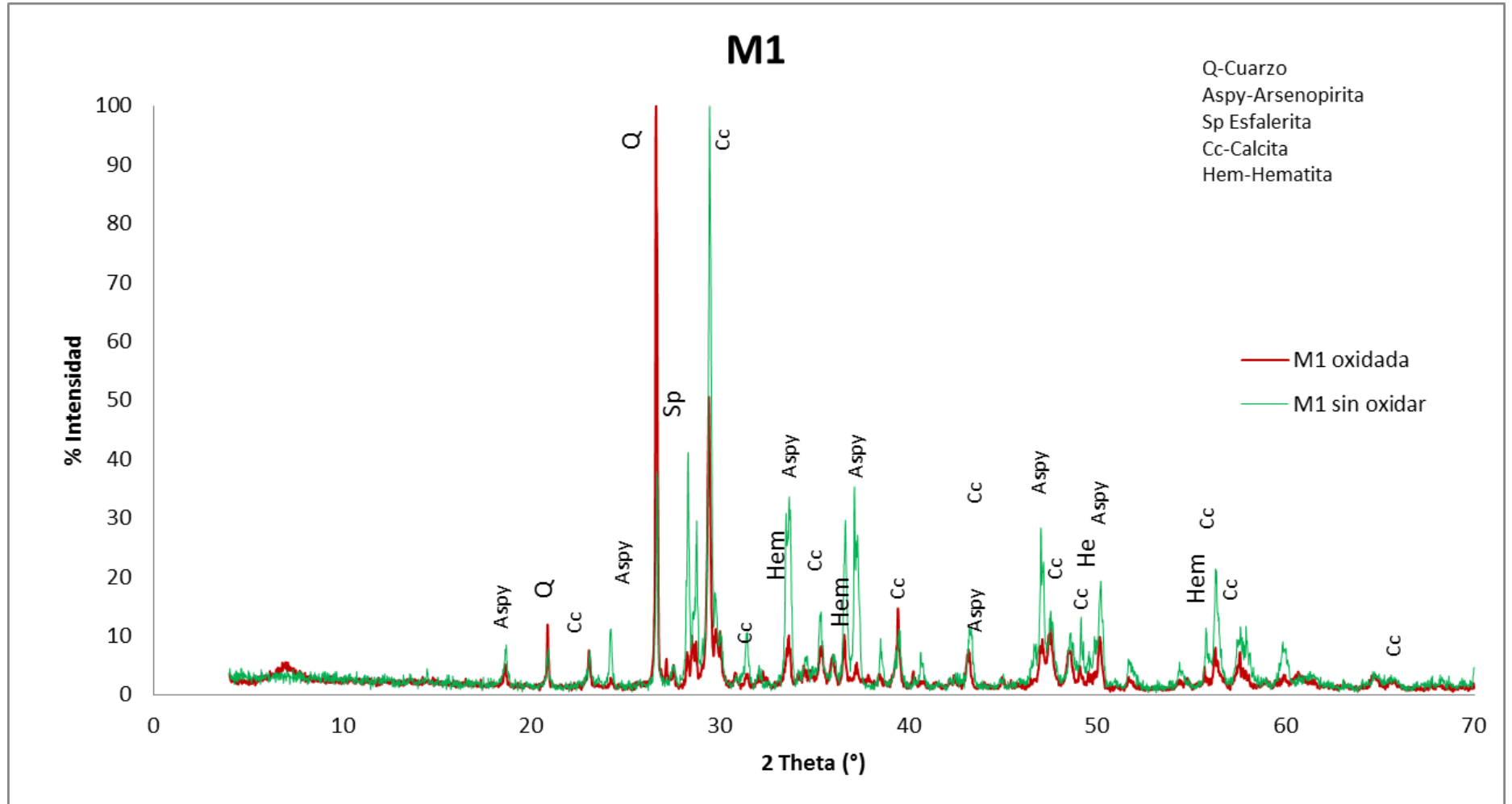


Figura 13 Comparación de DRX de M1 sin oxidar (línea verde) y después de la oxidación (línea roja), pH=14

En la Figura 14 se presentan las curvas de la cinética de oxidación de la muestra M1 con base a la concentración de As en solución, donde se observa que para los valores de pH de 11 y 12.5, la reacción de disolución y oxidación más importante ocurrió en las primeras 24 h, aunque se siguieron observando aumentos de menor importancia hasta más allá de 150 horas. Para la reacción de oxidación que se llevó a cabo a pH=14 la concentración de As en solución fue significativamente mayor, se observaron aumentos importantes en las primeras 150 horas de reacción, se siguió la reacción por más tiempo (hasta 300 horas), y no se observaron cambios significativos en la concentración de As, por lo que se consideró que al término de este tiempo la reacción llegó a su equilibrio. El comportamiento de la reacción de disolución y oxidación para los tres experimentos es logarítmico, lo que indicó que conforme pasaba el tiempo la concentración de arsénico en solución sería constante, aunque para el experimento que se llevo a cabo a pH 12.5, el ajuste de la ecuación logarítmica no tiene un coeficiente de correlación es bajo con respecto a 1.

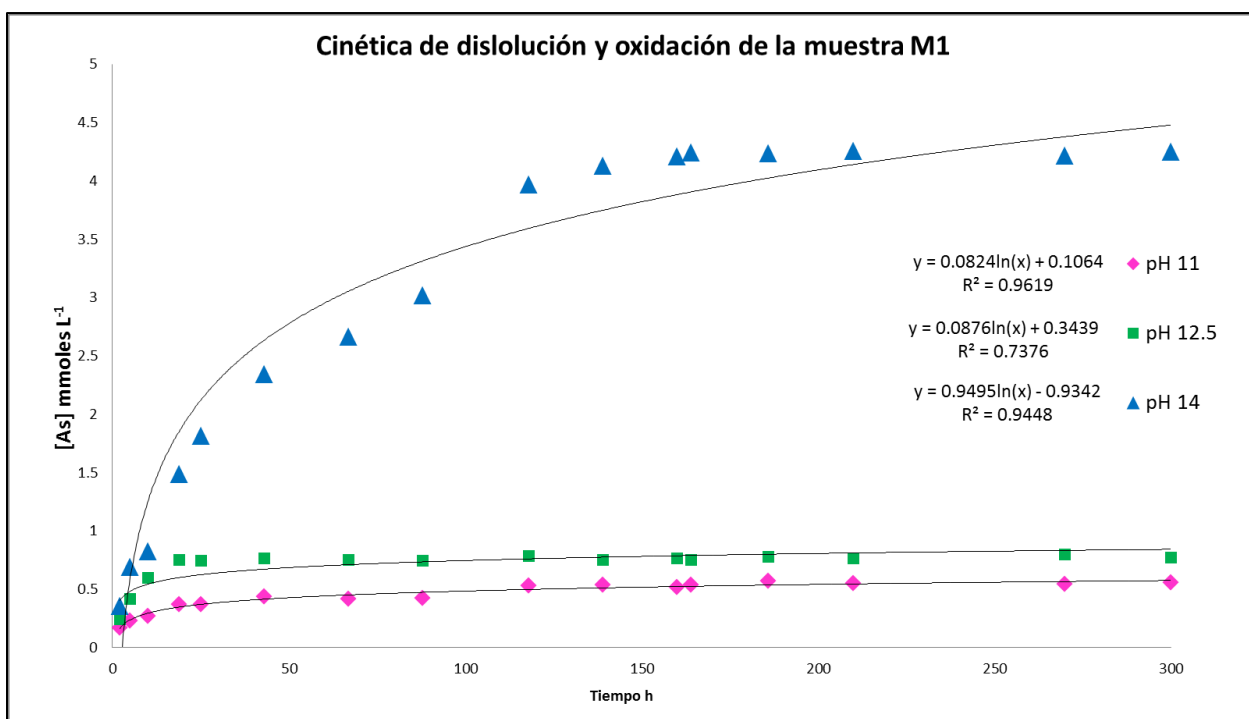


Figura 14 Cinética de disolución y oxidación de de la muestra M1, para diferentes valores de pH, con base en la concentración de As en solución.

En el Cuadro 8, se muestra la velocidad de reacción con respecto al As(V) en solución, donde se observa que fue ligeramente mayor a valores pH 14 que a valores de pH 11 y 12.5, lo que es congruente, ya que a valores de pH=14 se obtuvo una mayor concentración de As en solución. El orden de la reacción a valores de pH 11 fue de orden 0, lo que indicó que la velocidad de reacción fue independiente de las concentraciones, sin embargo para los experimentos a valores de pH 12,5 y 14, el orden de reacción fue de 1, donde la concentración si es un factor importante, a mayor concentración de mineral tendremos una mayor velocidad de reacción. Con respecto a la molecularidad se obtuvo que las moléculas que participan en la formación de arseniatos fue el As contenido en la arsenopirita y los iones OH<sup>-</sup>, de ahí que la molecularidad sea 2. Los modelos que representaron al comportamiento de las reacciones fueron similares y las constantes de velocidad fueron del mismo orden e indicaron que las reacciones se llevan a cabo de forma lenta.

Cuadro 8 Parámetros de las reacciones de disolución y oxidación de la muestra M1

Muestra M1						
pH	Velocidad de reacción	Orden parcial de la reacción con respecto al As en solución	Molecularidad	Modelo	coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	k
11	5.17836E-07	0	2	y= 0.0824ln(x)-05683	0.9619	5.1784E-07
12.5	7.37824E-07	1	2	y=0.092ln(x)-0.4255	0.7785	9.2593E-07
14	3.9363E-06	1	2	y=0.5104ln(x)-5.3886	0.9704	9.2593E-07

En el Cuadro 9 se presentan las concentraciones en % y moles kg<sup>-1</sup> de As, Fe y S de la muestra M1 y del residuo de la reacción de disolución y oxidación que se llevó a cabo a pH 14, los resultados muestran que se alcanzó hasta un 50 % de disolución, se observa la disminución de las concentraciones de As y S, debido a que estos elementos se liberaron y quedaron en solución, formando las especies de arseniatos (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) y sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), aunque en la literatura se menciona la probable formación de tiosulfatos (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>), polisulfuros(S<sub>n</sub><sup>2-</sup>), disulfuros (S<sub>2</sub><sup>2-</sup>) o sulfuros (S<sup>2-</sup>) (Buckley & Walker, (1988), Nesbitt et al., (1995), Nesbitt & Muir (1998), Costa et al., (2002)) en esta investigación no fueron identificados. Por otro lado se observa que el contenido de Fe fue mayor en el residuo, lo que comprueba que el Fe no se solubilizó y formó parte principalmete de la fase sólida,

como parte de la arsenopirita sin oxidar y de los oxi-hidróxidos que se formaron como producto de la oxidación y dsolución de la muestra M1. Cabe mencionar que la muestra contenía vestigios de otros elementos como Pb, Cu, Zn, Ni, Sb, entre otros, pero en cantidades muy bajas.

Cuadro 9 Análisis de FRX de la muetsra M1 y del residuo de oxidación a pH 14

Elemento	M1			
	Sin oxidar		Residuo de oxidación	
	%	moles	%	moles
As	12.2	1.65	7.6	1.01
Fe	15.9	2.85	29.28	5.24
S	5.5	1.72	0.78	0.24

El comportamiento del proceso de disolución y oxidación de la muestra M2 fue similar al de la muestra M1, en el Cuadro 10 se muestran las concentraciones que se determinaron para  $As_{Total}$ ,  $As(III)$ , y  $Fe_{soluble}$ , donde se observa que el  $As(III)$ , y el  $Fe_{soluble}$  fueron menores al límite de detección y el  $As(V)$  fue igual al  $As_{Total}$  en solución. Las concentraciones liberadas de  $As_{Total}$  en solución en  $mg L^{-1}$ , fueron de 55.7 a valores de  $pH = 11$ , 75 a valores de  $pH = 12.5$  y 390 a valores de  $pH = 14$ . Cabe mencionar que las concentraciones en solución para los diferentes experimentos de la muestra M2 fueron ligeramente superiores a los experimentos que se realizaron para la muestra M1.

Cuadro 10 Concentraciones obtenidas después de la oxidación de la muestra M2, a diferentes valores de pH

pH	Concentraciones finales después de la disolución y oxidación de M2		
	$[As]_T = As(V)$	$As(III)$	Fe soluble
	$mg L^{-1}$		
11.0	55.7	<LD	<LD
12.5	75.0	<LD	<LD
14.0	390.1	<LD	<LD

LD  $As(III)=1 \mu gL^{-1}$ , LD  $Fesoluble=5 mgL^{-1}$

En la Figura 15 se muestra el comportamiento de la cinética de oxidación, también se muestran los modelos que describen dicho comportamiento el cual también es logarítmico, durante las primeras horas de reacción se llevó a cabo de manera

rápida la disolución y oxidación de la arsenopirita y conforme pasó el tiempo esta reacción disminuyó considerablemente. Los experimentos de la muestra M2 que se realizaron a pH 11 y 12.5 la reacción disolución y oxidación más importante también ocurrió en las primeras 50 h, mientras que para la reacción de oxidación que se llevó a cabo a valores de pH=14, la concentración de As en solución fue significativamente mayor que para las reacciones que se llevaron a cabo a valores de pH 11 y 12.5, y se observaron aumentos importantes en las primeras 150 horas de reacción de igual manera que para la muestra M1.

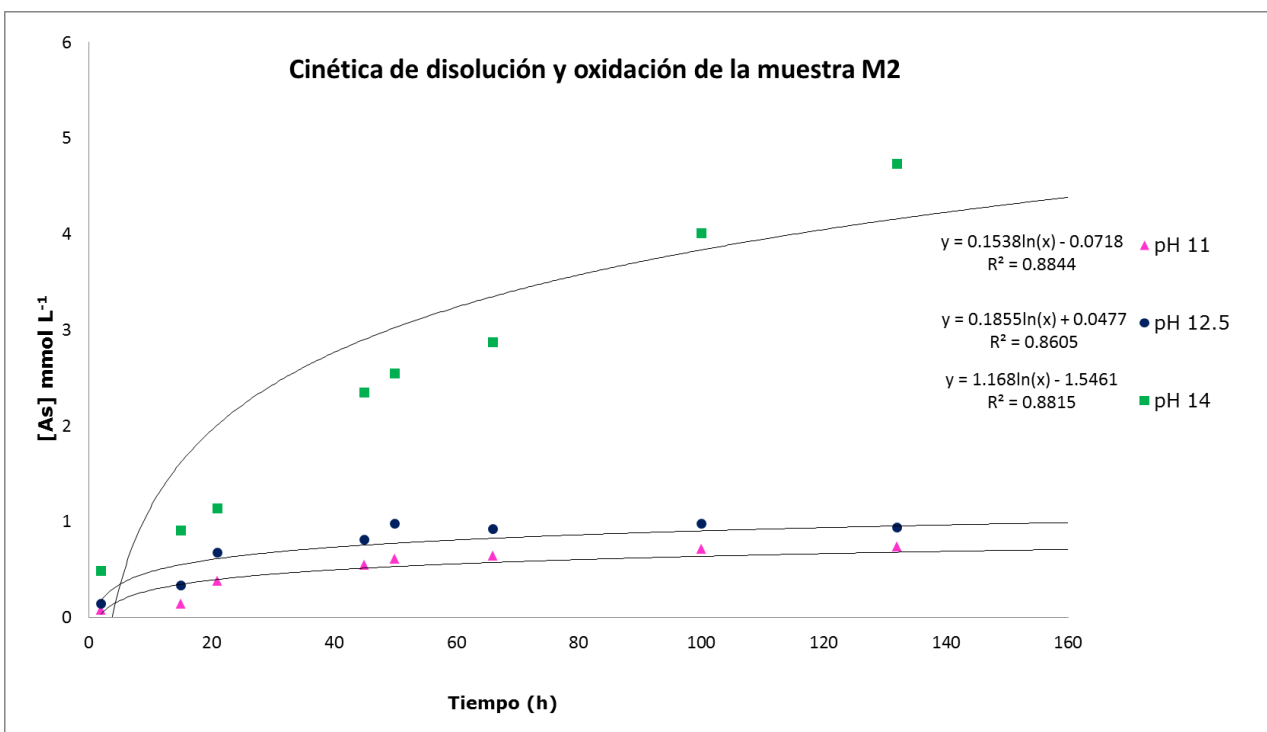


Figura 15 Cinética de la oxidación de la arsenopirita en la muestra M2, medida a 3 diferentes valores de pH, con base en la concentración de As en solución

En la Figura 16 se muestran las primeras horas de reacción de la muestra M2, las cuales son de mayor importancia para los experimentos, donde se observa que se obtuvo un comportamiento lineal en los tres, lo que indicó que la reacción de disolución y oxidación es directamente proporcional al tiempo, es decir conforme avanzó el tiempo aumentó la concentración de arsénico en solución.

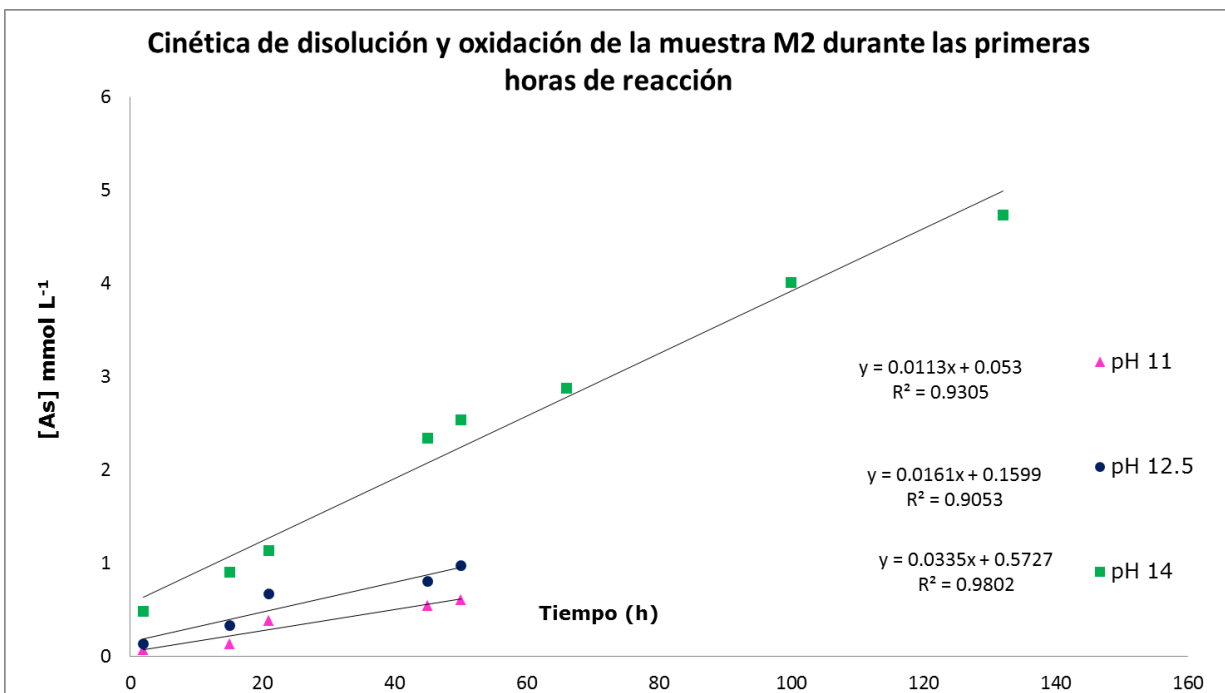


Figura 16 Cinética de disolución y oxidación de la muestra M2, durante las primeras 50 horas para los experimentos a valores de pH 11 y 12.5 y para las primeras 150 h del experimento a pH 14

En el Cuadro 11 se muestran los parámetros de la reacción para la muestra M2, donde se observa que la velocidad de reacción con respecto al As fue ligeramente mayor a valores de pH 14 que a pH 11 y 12.5, lo que es congruente, ya que para el valor de pH 14 se obtuvo una mayor concentración de As. El orden de la reacción a valores de pH 11 y 12.5 fue de orden 0, lo que indicó que la velocidad de reacción fue independiente de las concentraciones, sin embargo para los experimentos a valores de pH 14, el orden de reacción fue de 1, donde la concentración sí es un factor importante, a mayor concentración de mineral se tendría una mayor velocidad de reacción. Con respecto a la molecularidad es la misma que para la muestra M1, las moléculas que participan en la formación de arseniatos fue el As y los iones  $\text{OH}^-$ . Los modelos que representan el comportamiento de las reacciones son similares y las constantes de velocidad son del mismo orden e indicaron que las reacciones se llevaron a cabo a una velocidad lenta.

Cuadro 11 Parámetros de las reacciones de disolución y oxidación de la muestra M1



Muestra M2						
pH	Velocidad de reacción	Orden parcial de la reacción con respecto al As en solución	Molecularidad	Modelo	coeficiente de correlación $r^2$	k
11	6.88018E-07	0	2	$y=0.1538\ln(x)-1.331$	0.8844	6.8802E-07
12.5	9.27162E-07	0	2	$y=0.1855\ln(x)-1.4712$	0.8605	9.2716E-07
14	3.9363E-06	1	2	$y=0.5031\ln(x)-5.2835$	0.9405	9.2593E-07

Respecto a los análisis de FRX, que se muestran en el Cuadro 12, se observa en forma más marcada la disminución de la concentración de As y S después de la oxidación y un aumento en la concentración de Fe, que para la muestra M1, lo cual explica las mayores concentraciones de As determinadas en la solución, y el hecho de que en varios experimentos se lograran rendimientos de hasta el 70 %, a pesar de la precipitación del hierro.

Cuadro 12 Análisis de FRX del residuo de oxidación de M2 a pH 14 por FRX

Elemento	M2			
	Sin oxidar		Residuo de oxidación	
	%	moles	%	moles
As	36.2	4.80	5.05	0.67
Fe	24.5	4.40	35.9	6.42
S	7.3	2.30	0.56	0.17

En la Figura 17 se muestran los difractogramas antes y después de la oxidación de la M2, se observa una disminución de los picos característicos de la arsenopirita y un aumento en los picos de cuarzo, lo que supone una mayor disolución de la arsenopirita, además para este caso las señales de hematita se muestran más definidas que para la M1, esto debido a que la muestra M2 contiene menos fases minerales y por lo tanto hace más fácil la identificación de la hematita.

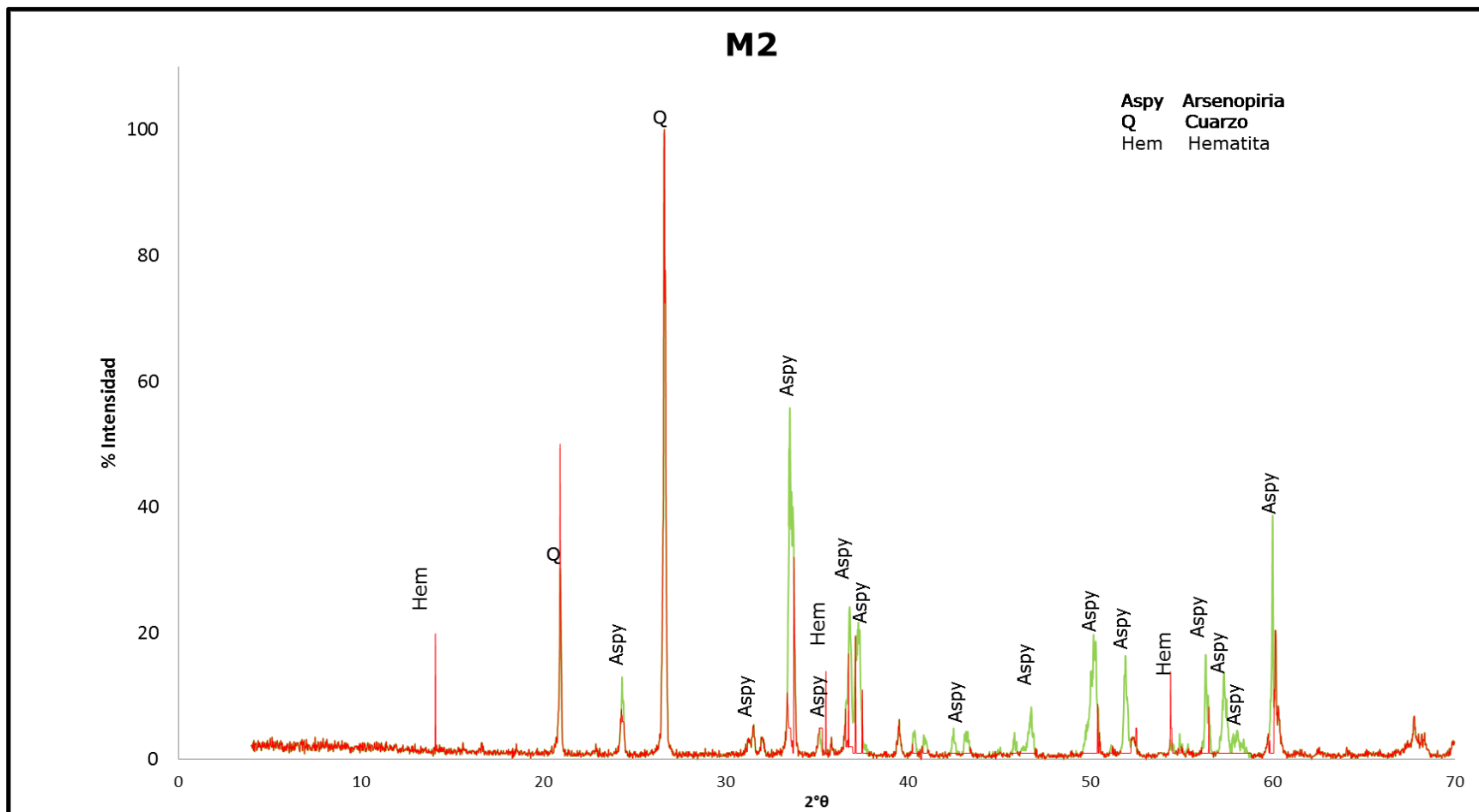


Figura 17 Comparación de DRX de M1 sin oxidar (línea verde) y después de la oxidación (línea roja), pH=14

Los resultados semicuantitativos de los análisis obtenidos por MEB-EDS para los residuos de oxidación de M1 y M2, se presentan en las Figuras 18 y 19, en los cuales se observa que las partículas analizadas no corresponden a la arsenopirita y su composición semicuantitativa corresponde al Fe y Al, las concentraciones de estos elementos para ambas son muy similares y además las partículas analizadas no presentaron morfología definida. Las partículas podrían corresponder a los oxi-hidróxidos de Fe que se formaron durante las reacciones de disolución y oxidación.

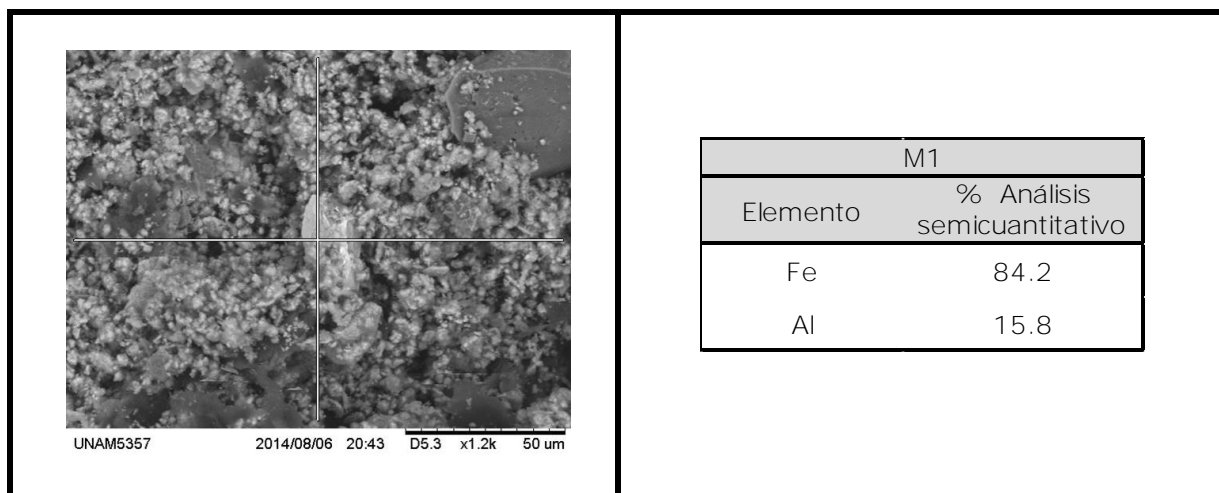


Figura 18 Imagen por MEB muestra M1 después de la oxidación a pH 14, con datos de los elementos identificados por EDS

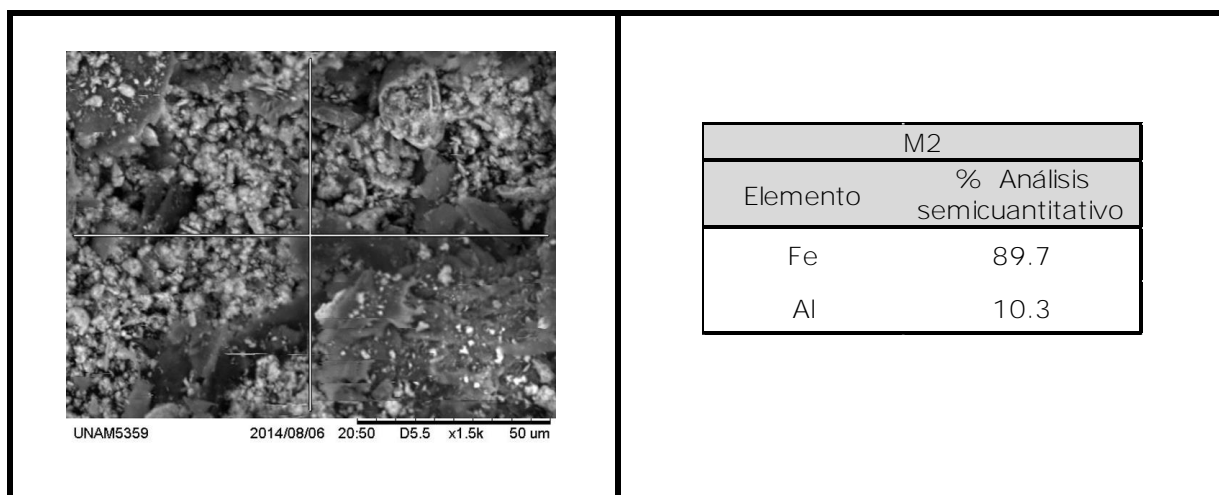


Figura 19 Imagen por MEB muestra M2 después de la oxidación a pH 14, con datos de los elementos identificados por EDS

La determinación del potencial zeta se llevó a cabo únicamente para la M2 antes y después de la oxidación que se llevó a cabo a pH=14, en el intervalo de

valores de pH de 5 a 12, debido a que esta muestra es la que se eligió para realizar los experimentos posteriores. En la Figura 20 se puede observar que existen cambios en la superficie del sólido durante la oxidación, con agitación y aireación continua, pero en ambos casos la superficie siempre fue negativa en todo el intervalo de pH, y no se observa un punto de carga cero definido.

La carga superficial negativa que presentan las partículas después de la reacción de disolución y oxidación, se puede explicar debido a que la composición del residuo contiene principalmente arsenopirita  $\text{FeAsS}$ , la cual como ya se definió presenta carga negativa en su superficie, además contiene minerales de cuarzo  $\text{SiO}_2$ , y de acuerdo a Kosmulski (2011), estas partículas presentan carga negativa cuando se encuentran a pH mayores a 3, lo cual pudo contribuir en la la carga superficial que presentó el residuo de oxidación de la muestra M2. En la Figura 20 también se observa que el máximo del potencial negativo se desplaza a valores menores de pH, este comportamiento no es el esperado para la arsenopirita, ya que en la literatura se reportan valores más negativos a mayor pH (González, 1983).

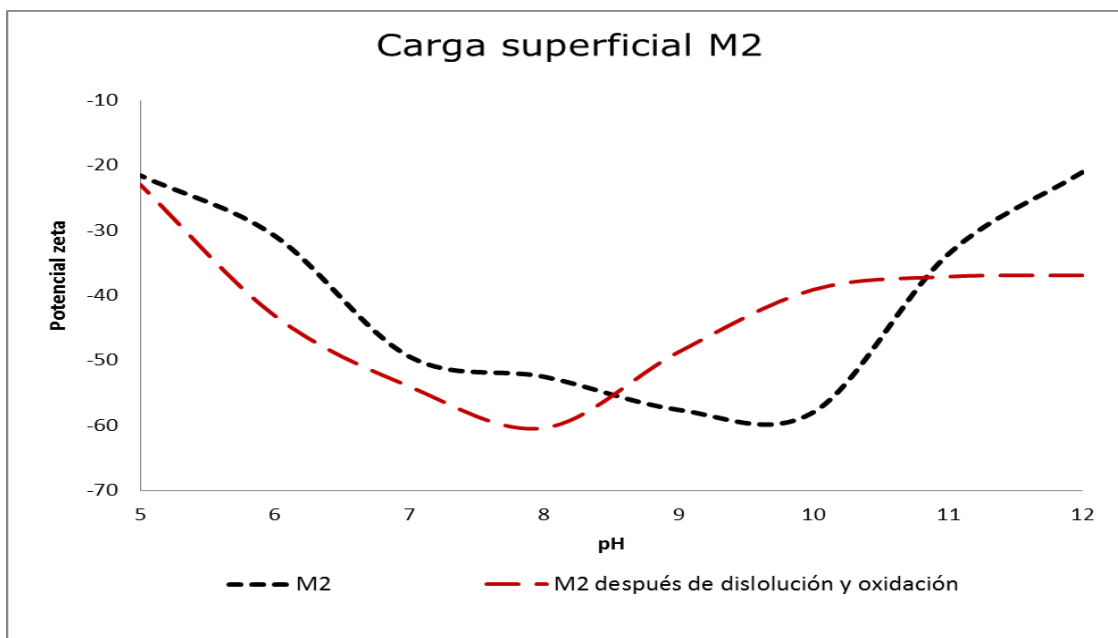


Figura 20 Carga superficial de la muestra M2 oxidada y no oxidada en el intervalo de pH de 5 a 12

### **3.3 Modelación termodinámica del comportamiento de la muestra M2 en el intervalo de pH de 0 a 14**

En la Figura 21 se presenta los resultados del modelo de equilibrio químico MINEQL+ versión 4.5 (Schecher y McAvoy, 2003), con las constantes de formación de arseniatos actualizada, para predecir los compuestos que puede formar la muestra M2. En este primer escenario se alimentó con las concentraciones totales de As, Fe y S de la arsenopirita considerando una disolución total y, posteriormente en un segundo escenario, con la cantidad de As liberada durante la oxidación de la M2. En cada caso, se consideró el  $Pb_{total}$  adicionado.

Según la Figura 21, el modelo predice que a partir de valores de pH 1 y hasta 14, el Fe se encuentra como hematita precipitada. Los arseniatos ( $AsO_4^{3-}$ ) y las especies de  $Pb^{2+}$  se encuentran en solución a pH a 14, y según va disminuyendo el pH hasta valores de 11 empieza a precipitar el hidróxido de plomo ( $Pb(OH)_2$ ), y en valores de pH=10.5 estas partículas adquieren carga positiva y pueden atraer a los arseniatos que empiezan a protonarse, pero siguen siendo negativos, aunque no aparece en la figura pues el modelo no predice reacciones de sorción. Finalmente, a valores de pH alrededor de 10 precipitan los arseniatos de plomo (la hidroximetita [ $Pb_5(AsO_4)_3OH$ ]). El modelo también predice la precipitación de hidrocerusita ( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ) y el hidróxido de plomo (IV) ( $Pb(OH)_4$ ) desde valores de pH 7 hasta 12.

Este mismo modelo se aplicó posteriormente a los diversos experimentos de precipitación que se llevaron a cabo bajo diferentes condiciones.

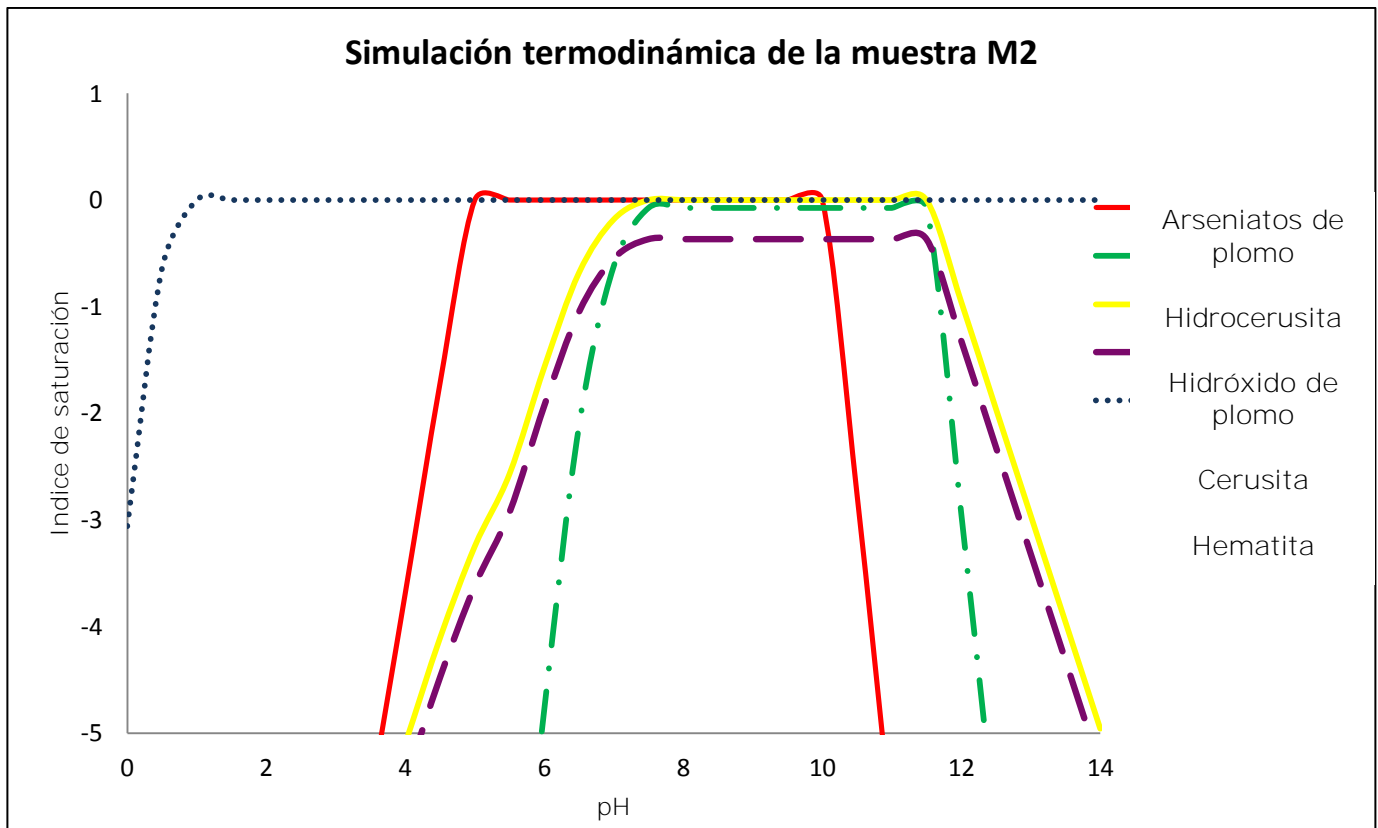


Figura 21 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico a M2 alimentada con las siguientes concentraciones:  $[As] = 0.012 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Fe] = 0.011 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[S] = 0.016 \text{ mol L}^{-1}$

### 3.4. Experimentos de precipitación de arseniados de plomo

Antes de iniciar los experimentos de precipitación, se determinó que las partículas de  $Pb^{2+}$  presentaron su Punto de Carga Cero (PCC) a  $pH=10.5$ , lo que indicó que puede retener arseniados (especie más estable de As en medio básico) a  $pH < 10.5$  (Figura 22). Se sabe que los óxidos e hidróxidos de hierro tienen su PCC generalmente a valores de  $pH$  8, por lo que en el intervalo de  $pH$  de 8 a 10.5, estas especies presentaron carga negativa superficial y dejan de competir con las especies de plomo para retener así a los arseniados.

Se llevaron a cabo 4 series de experimentos, cuyos resultados se presentan a continuación:

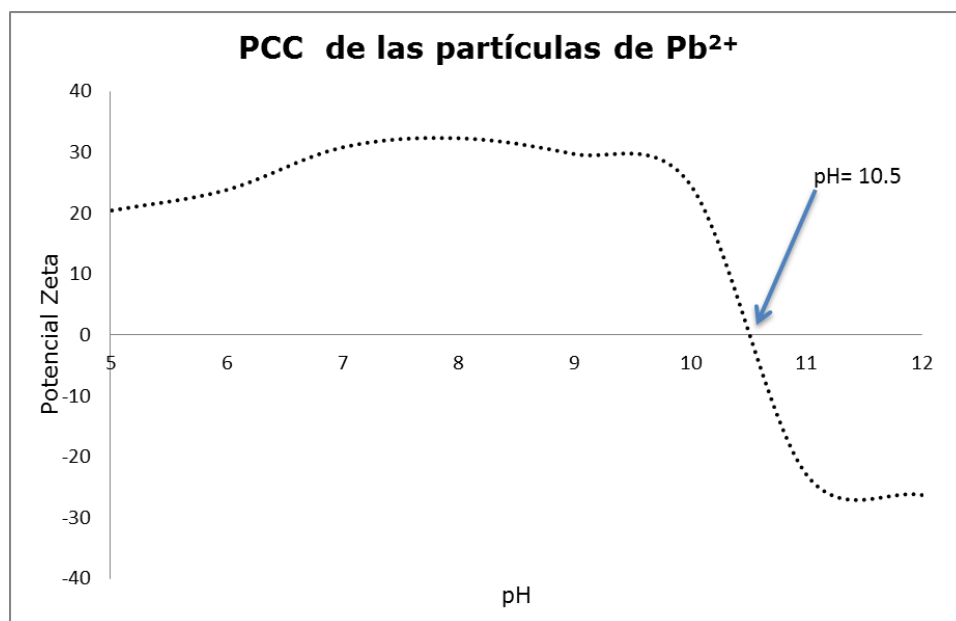


Figura 22 Punto de carga cero (PCC) de partículas de Pb<sup>2+</sup>

### 3.4.1 Serie de experimentos 1

En las oxidaciones de la muestra M2 que se llevaron a cabo a pH 11 y 12.5, se obtuvieron concentraciones de As(V) de 0.74 mmoles L<sup>-1</sup> (55.7 mg L<sup>-1</sup>) y 1.0 mmoles L<sup>-1</sup> (75.2 mg L<sup>-1</sup>), respectivamente. Después de filtrar el residuo de oxidación, a las soluciones obtenidas se les disminuyó el pH hasta 9 con HCl 0.1 M y se adicionó Pb<sup>2+</sup> en una relación (3As/5Pb), en el Cuadro 13 se muestran los resultados obtenidos después de 24 h de reacción, donde se observa que el As no fue removido de las soluciones por el Pb<sup>2+</sup> que se adicionó, sin embargo se observaron cambios importantes en la coloración de las soluciones tal y como se muestra en la Figura 22, donde se observa que en las primeras 6 horas de reacción se formó un precipitado negro que pudiera corresponder a la galena (PbS), sin embargo, en condiciones oxidantes este mineral es inestable y se disuelve rápidamente para formar PbCO<sub>3</sub> (ver Figura 3) (Salomons, 1993), lo que explica que después de 24 horas de agitación y aireación constante este precipitado se haya disuelto y se hubieran formado las partículas coloidales de Pb<sup>2+</sup> con los carbonatos o/o los arseniatos. Este comportamiento no fue el esperado, debido a que la simulación termodinámica predijo la precipitación de los arseniatos de plomo a valores de pH 9, los cuales presentan un color blanco, por lo que la formación del precipitado negro

corresponde a un compuesto diferente que se no logró identificar, ya que al finalizar las 24 h de reacción dicho compuesto se solubilizó, como se puede observar en la Figura 23.

Se determinaron las concentraciones de As y Pb en solución, y sorprendentemente el arsénico no fue removido de la solución, sin embargo, el  $Pb^{2+}$  se removió en un 100 %, y en el caso donde la concentración de As es mayor, si se removió en un 73 %, mientras que el  $Pb^{2+}$  si se removió también en un 100 %, sin embargo al finalizar las 24 horas, en ninguna de las soluciones se identificó un precipitado.

La remoción de  $Pb^{2+}$  en ambas soluciones se explica debido a la formación de coloides de ese elemento ( $PbCO_3$ ,  $Pb(OH)_2$  y  $Pb(OH)^+$ ), y en la solución en que se logró retener al As, se supone que los coloides de  $Pb^{2+}$  atraen más fuertemente al As que en la solución que donde la concentración es menor.

Cuadro 13 Serie de Experimentos 1: Remoción de As(V) soluble a pH=9, obtenido de la oxidación de M2 a pH= 11 y 12.5 en una relación 3As/5Pb

Relación	pH	Concentración de As a pH=9	Concentración de $Pb^{2+}$ adicionado	Concentración de As después de 24 h de reacción con agitación y aireación continua	Concentración de $Pb^{2+}$ después de 24 h de reacción con agitación y aireación continua	% de reducción de As	% de reducción de $Pb^{2+}$
3/5	mmol L <sup>-1</sup>						
	11	0.74	1.24	0.72	<0.001	2.7	100
	12.5	1	1.67	0.27	<0.001	7.3	100

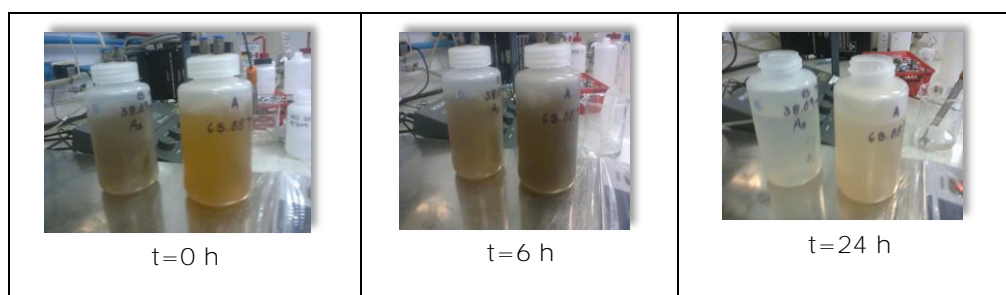


Figura 23 Aspecto de las soluciones a pH 9 después de agregar  $Pb^{2+}$ . manteniendo agitación y aireación constante

Al determinar que después de 24 h de reacción el As seguía en la solución, se adicionó mas  $Pb^{2+}$ , obteniendo una relación final de As/Pb de 3/10, y se dejaron



reaccionar durante 15 minutos, en el Cuadro 14 se muestran los resultados, se observó que para ambos casos, tanto el As como el Pb son removidos completamente de la solución, formando un precipitado color blanco, lo que dió evidencia de la probable precipitación de los arseniatos de plomo ( $Pb_5(AsO_4)_3OH$  o hidroximimetita)

Según se muestra en la Figura 24, los arseniatos de plomo podrían formarse a partir de  $pH=10.5$ , como complejos de adsorción, y posteriormente podrían precipitar.

Cuadro 14 Experimentos 1: Remoción de As(V) soluble a  $pH=9$ , obtenido de la oxidación de M2 a  $pH= 11$  y  $12.5$  3As/10Pb

Relación	pH	Concentración de As a $pH=9$	Concentración de $Pb^{2+}$ adicionado	Concentración de As después de 15 min de reacción con agitación y aireación continua	Concentración de $Pb^{2+}$ después de 15 min de reacción con agitación y aireación continua	% de reducción de As	% de reducción de $Pb^{2+}$
3/10	11	0.74	2.48	<0.067	<0.001	100	100
	12.5	1	3.34	<0.067	<0.001	100	100

Debido a las bajas concentraciones de arseniatos en solución que se obtuvieron durante esta etapa, la cantidad de sólido formado no fue suficiente para dilucidar si el precipitado correspondía a la hidroximimetita ( $Pb_5(AsO_4)_3OH$ ) o si el As se adsorbió sobre la superficie de los compuestos de  $Pb^{2+}$ . De acuerdo con el al PCC determinado para las especies de  $Pb^{2+}$  que se formaron a partir del  $Pb(NO_3)_2$  para fines de esta investigación, es posible que ocurrieran ambos fenómenos (sorción). En la Figura 22 se muestra que a partir de  $pH=10.5$ , las especies de  $Pb^{2+}$  presentaban carga positiva, y a  $pH=9$  estas partículas pueden retener al As, y de esta manera explicar la remoción de As y Pb de la solución.

Por otro lado, en la Figura 24 y 25 se presentan los resultados de la aplicación del programa MINEQL+ 4.5, alimentado con las concentraciones de As que se obtuvieron de la oxidación a  $pH=11$  y  $pH=12.5$ , con las correspondientes adiciones de Pb para obtener una relación 3As/5Pb y 3As/10Pb. Se observa que en la primera relación (Figura 24), aproximadamente a  $pH 12$  precipitan el  $Pb(OH)_2$  y la hidrocerusita ( $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ) y a  $pH \approx 10$  precipita la  $Pb_5(AsO_4)_3OH$  y se inicia la disolución de los otros compuestos del Pb. A valores

de pH un poco más bajos de 8 los  $Pb_5(AsO_4)_3OH$  se disuelve y da lugar a la formación del  $PbHAsO_4$ , que se disuelva a  $pH < 2$ . Cuando se aumenta la cantidad de  $Pb^{2+}$ , respecto al As(V) (3As/10Pb, Figura 25), el comportamiento del sistema es similar al descrito, pero en este caso la hidrocerusita y el  $Pb(OH)_2$  precipitan a  $pH=12$ , la  $Pb_5(AsO_4)_3OH$  se forma al mismo pH aunque no se disuelve sino hasta un pH de alrededor de 5, que es cuando aparece el  $PbHAsO_4$  que se disuelve a  $pH \leq 3$ .

El modelo aplicado a los resultados obtenidos en el experimento a  $pH=12.5$  son similares a los descritos para  $pH=11$ .

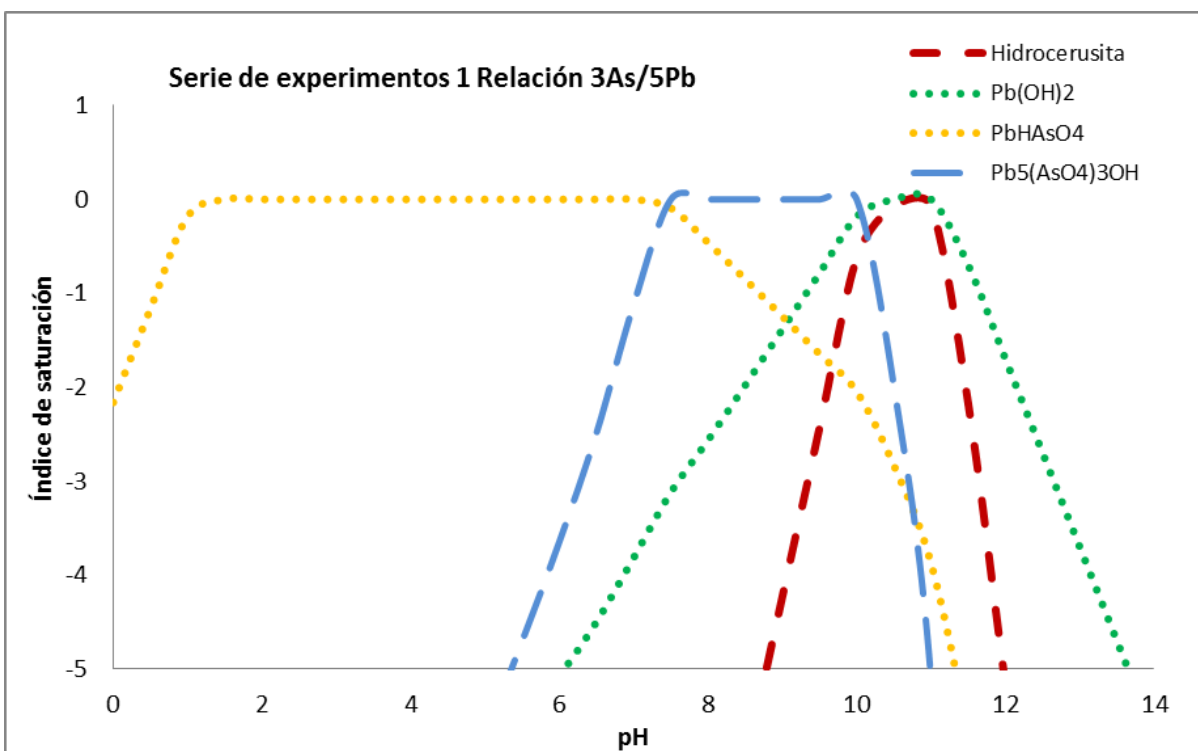


Figura 24 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Serie 1, As=0.74 mmol L<sup>-1</sup>, Pb = 1.24mmol L<sup>-1</sup>

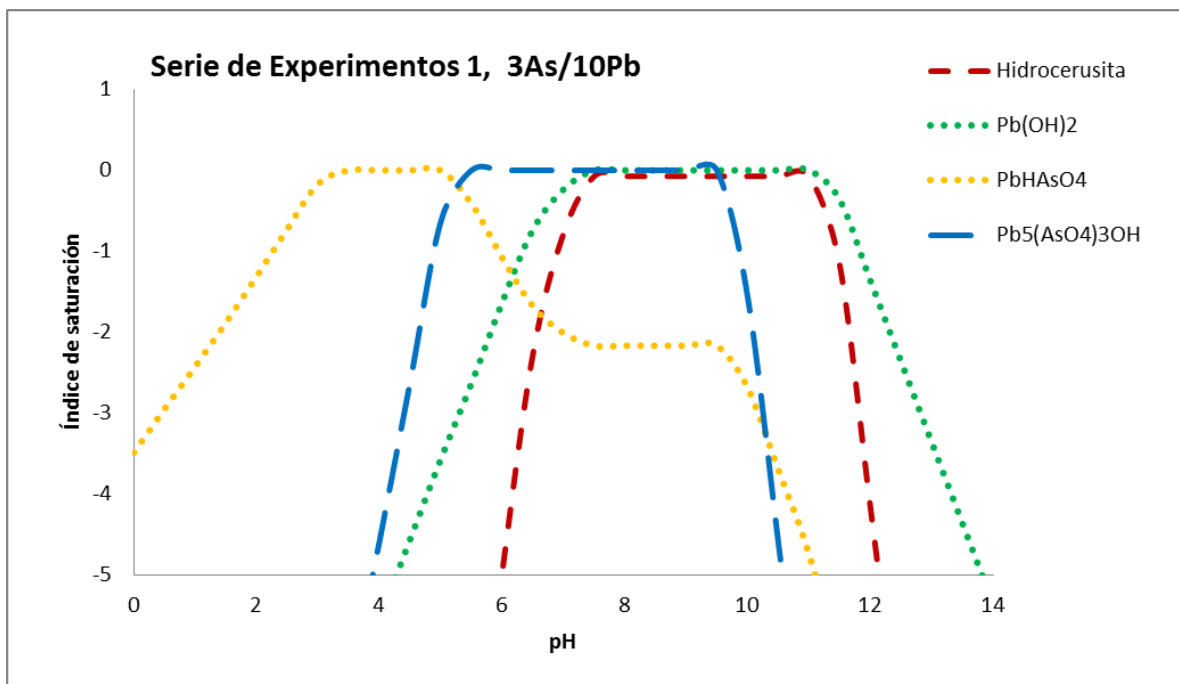


Figura 25 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Serie de esperimentos 1, As=0.74 mmol L<sup>-1</sup>, Pb =2.48 mmol L<sup>-1</sup> ,

### 3.4.2 Etapa de experimentos 2

Para aumentar la cantidad de arseniatos y poder caracterizar la fracción sólida, se llevó a cabo una segunda serie de experimentos a pH 14 y se disminuyó el pH a 9 con HCl 1M. La concentración máxima de As(V) obtenida de la oxidación de la arsenopirita, fue de 7.96 mmol L<sup>-1</sup> y se adicionó 13.3 mmol L<sup>-1</sup> de Pb<sup>2+</sup> (3As/5Pb). En las soluciones A y B, se observó la formación de un precipitado negro, similar al descrito para el experimento a pH=11, que permaneció después de 20 h de reacción. La solución A se separó para su caracterización por DRX, y se confirmó que el precipitado era una mezcla de galena con anglesita (oxidación parcial del azufre) y mimetita [Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl], (el grupo OH<sup>-</sup> de la hidroximimetita está sustituido por Cl<sup>-</sup>, y este mineral es más insoluble, también se observaron señales más débiles de halita (NaCl) y termonacrita (Figura 26).

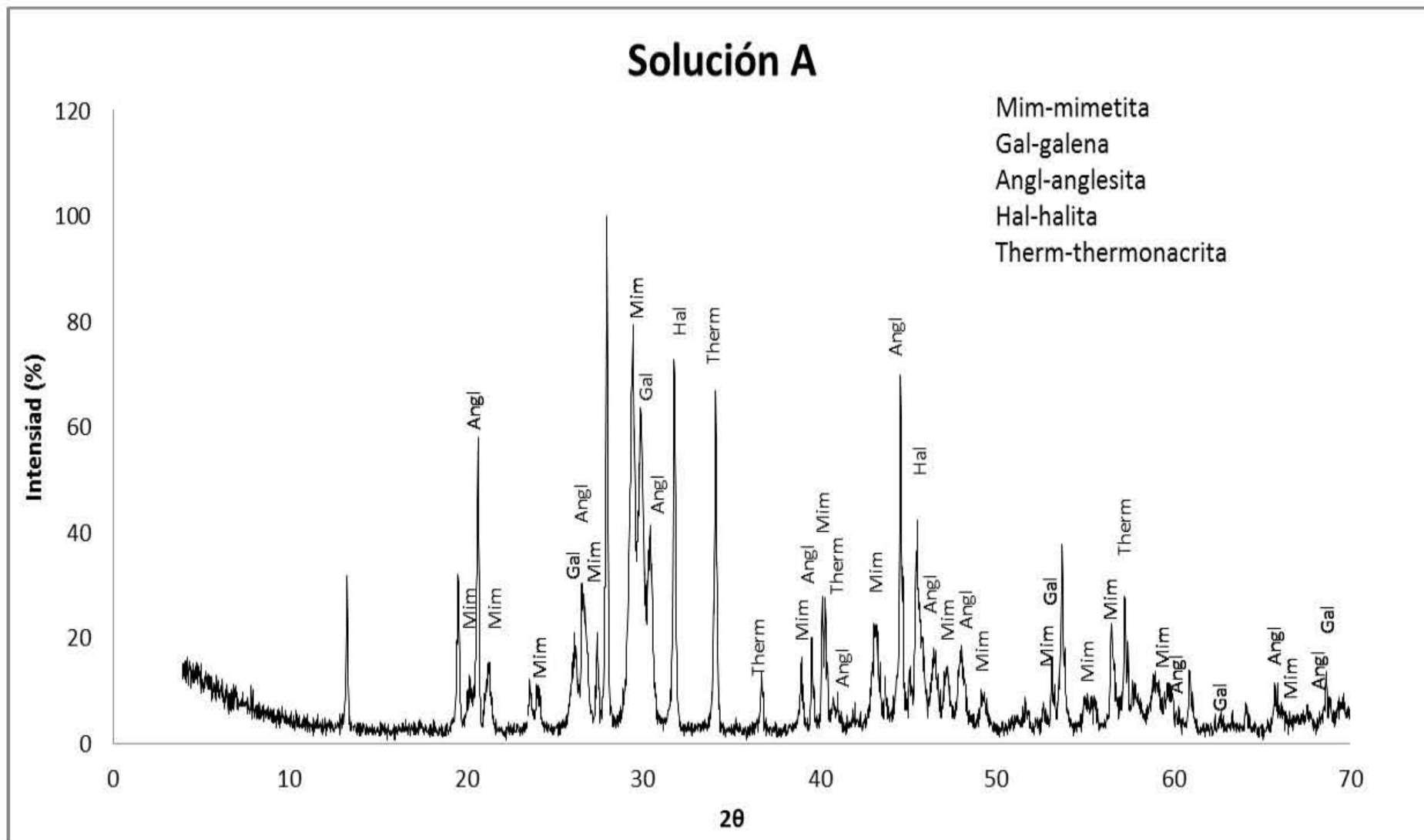


Figura 26 Análisis por DRX del sólido obtenido a partir de la solución A

A la solución B se le se adicionó  $H_2O_2$  para aumentar las condiciones de oxidación, y se observó la desaparición del precipitado negro y la aparición de un precipitado blanco que al caracterizarlo se encontró que se trataba de la mimetita. Las fases mineralógicas identificadas en la Solución A (galena y anglesita) no son estables en ambientes oxidantes, y al aumentar estas condiciones en la Solución B, dichas fases se disolvieron y oxidaron. Las especies de S ( $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ), quedan nuevamente en solución, y sólo se identificó por DRX a la  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  (Figura 27).

Los resultados del análisis de As y Pb, por FRX para ambos sólidos (A y B) que se presentan en los Cuadros 15 y 16, también indican la formación de  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ , pues las concentraciones de As y Pb, después de restar los moles correspondientes a la galena, son aproximadamente las que se esperan de la relación molar teórica de la  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  (As/Pb, 3/5).

Cuadro 15 Concentraciones de As y Pb determinadas por FRX en el sólido obtenido de la solución A, comparándolas con la relación teórica molar de la mimetita

Elemento	Concentración en el sólido		Concentración esperada con base en la relación teórica molar de la mimetita
	% (m/m)	moles $kg^{-1}$	moles $kg^{-1}$
As	10.5	1.4	1.0
Pb	33.9	1.6	1.7

Cuadro 16 Concentraciones de As y Pb determinadas por FRX en el sólido obtenido de la solución B, comparándolas con las relación teórica molar de la  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$

Elemento	Concentración en el sólido		Concentración esperada con base en la relación teórica molar de la mimetita
	% (m/m)	moles $kg^{-1}$	moles $kg^{-1}$
As	10.8	1.4	1.0
Pb	35.3	1.7	1.7

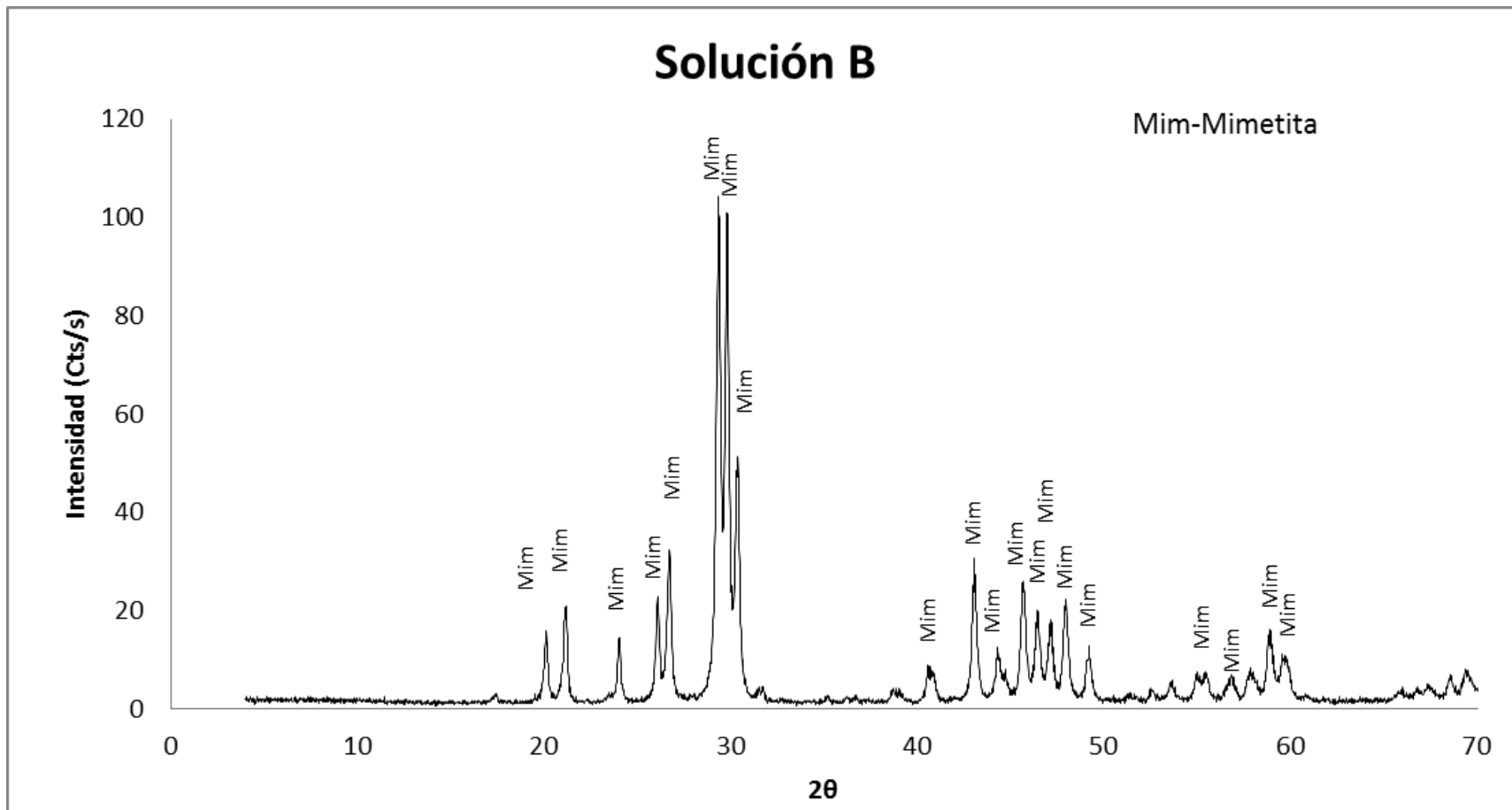


Figura 27 Análisis por DRX del sólido obtenido a partir de la solución B

En el análisis por MEB-EDS para los sólidos de las soluciones A y B (Figuras 28 y 29, respectivamente), se encontró la presencia de partículas que contenían As, Pb y Cl, elementos son composicionales de la mimetita ( $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ ), y aunque los porcentajes reportados del análisis elemental son más bien aproximados podrían corresponder a la superficie de una partícula de mimetita. Por otro lado, la imagen obtenida a partir de la solución B es más cristalina que la que se obtuvo a partir de la Solución A, lo que posiblemente se deba a que en la solución B se tuvieron mayores condiciones de oxidación y la precipitación fue más lenta que en la Solución A.

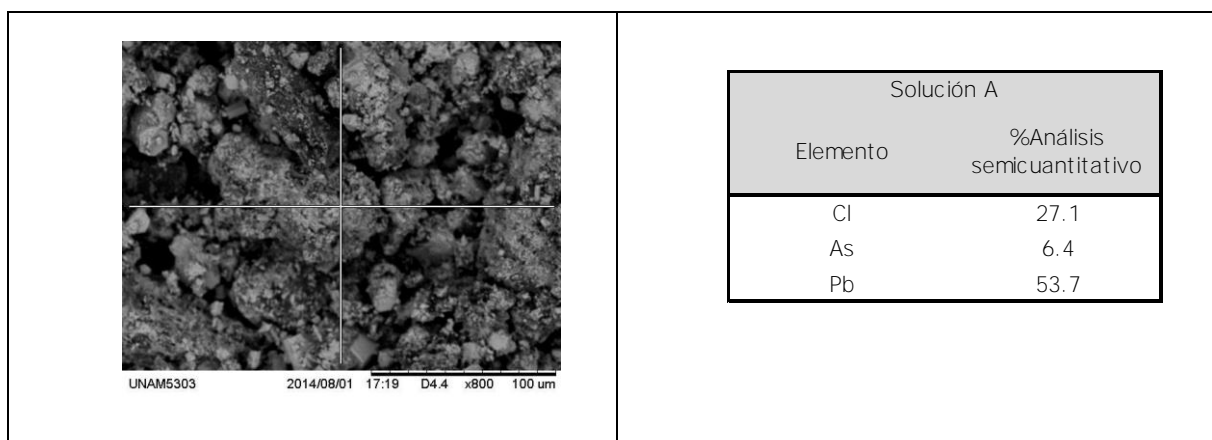


Figura 28 Imagen por MEB del sólido obtenido a partir de la Solución A con datos de los elementos identificados por EDS

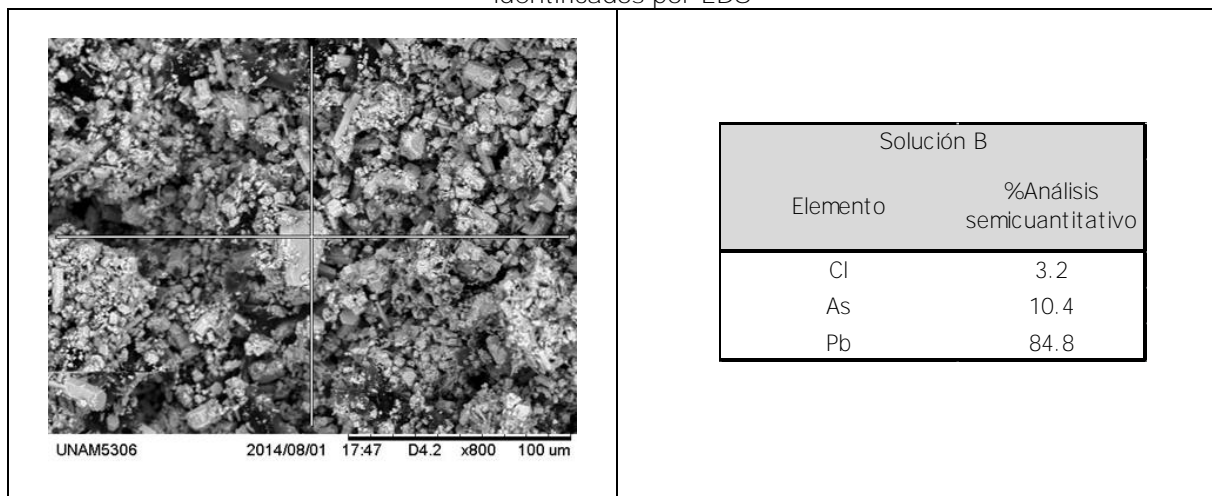


Figura 29 Imagen por MEB del sólido obtenido a partir de la Solución B con datos de los elementos identificados por EDS

En el Cuadro 17 se presentan los datos de las concentraciones solubles iniciales y finales determinadas en esta etapa, indicando el porcentaje de remoción de As

y Pb de la solución. Se puede observar que en ambos experimentos (con o sin adición  $H_2O_2$ ), el Pb se remueve prácticamente al 100 %, pues las concentraciones en solución son menores al límite de detección, lo cual coincide con lo predicho por el modelo termodinámico, Figura 30. En el caso del As, la remoción fue del 80 %, formándose  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  (identificada por DRX).

Cuadro 17 Serie 2: Remoción de As(V) soluble a pH=9, obtenido de la oxidación de arsenopirita con aire y agitación constante a pH=14, con y sin adición de  $H_2O_2$ , en relación As/Pb (3/5)

Solución	Elemento	Concentración	Concentración	Reducción del elemento soluble en solución %
		inicial	final	
		mmol L <sup>-1</sup>		
A	As (V)	7.96	1.59	80
	Pb <sup>2+</sup>	12.27	<0.001	100
B	As (V)	7.96	1.59	80
	Pb <sup>2+</sup>	13.27	<0.001	100

Para que precipite  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  se requiere la presencia de iones cloruros que no son muy abundantes en los residuos de las minas, en donde abundan más los sulfatos, por lo que no se considera probable la formación de este mineral, y si la precipitación de  $Pb_5(AsO_4)_3OH$ . No obstante, desde el punto de vista ambiental conviene más la formación de la  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  que la de la  $Pb_5(AsO_4)_3OH$ , ya que la primera es más insoluble.



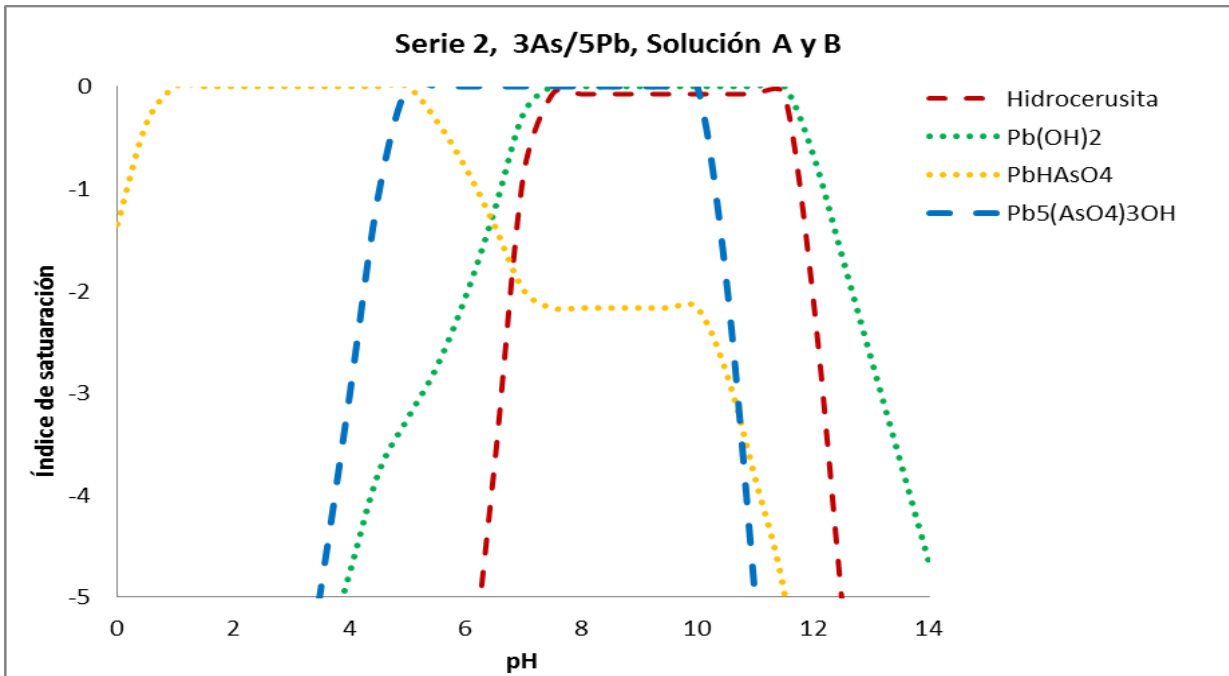


Figura 30 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Serie 2, As=7.96 mmol L<sup>-1</sup>, Pb =13.23 mmol L<sup>-1</sup>

### 3.3.3 Serie de experimentos 3

Para el desarrollo de los experimentos de esta serie, se realizaron previamente las reacciones de disolución y oxidación a valores de pH=14 para la obtención de los arseniatos en solución, cuyo comportamiento y modelo de dichas reacciones se muestra en la Figura 31, donde se observa nuevamente que durante las primeras horas de reacción la velocidad de disolución y oxidación es mayor y después se mantiene constante la concentración de arsénico en solución. El orden de las reacciones es 1, el modelo que describe este comportamiento es  $y=0.6806\ln(x)-7.4449$  y presenta un coeficiente de correlación  $r^2=0.9771$ . Este mismo comportamiento se observó en todas las reacciones que se llevaron a cabo a valores de pH 14.

Una vez que se obtuvieron los arseniatos en solución, se plantearon los experimentos para comprobar la formación de arseniatos en diferentes relaciones de As/Pb a pH=14, para el Experimento A se realizó una relación 3As/5Pb, el Experimento B con una relación 3As/10Pb y el Experimento C con una relación 5As/3Pb, se disminuyó el pH mediante aireación constante para simular con mayor aproximación lo que sucede bajo las condiciones de flotación

y transporte de jales, así como en las presas de almacenamiento de residuos mineros.

Respecto a los compuestos formados en los Experimentos A, B y C, que se pueden inferir en los difractogramas que se muestran en las Figuras 32, 34 y 36, se observan picos poco definidos correspondientes a la  $Pb_5(AsO_4)_3OH$ , lo que nos habla de la baja cristalinidad de la fase formada. También se identificó que predomina la formación de carbonatos de  $Pb^{2+}$ , siendo ésta la fase de mayor importancia, la cual presentó la fórmula  $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ , sin embargo, esta fase corresponde a un compuesto inorgánico que no es considerado mineral, pero que predominó en cada uno de los experimentos de esta serie., en la literatura Bulakhova et al., (1972) reportaron que este compuesto es sintético es un producto de la reacción de hidroxicerusita ( $Pb_2(OH)_2(CO_3)$ ), con una mezcla 2:1 de  $Na_2CO_3$  y  $NaHCO_3$ , y más tarde, Brooker et al. (1983) reportaron los datos de DRX, aunque la fase tiene un origen natural, su aprobación como una nueva especie mineral no ha sido reportada (Roberts et al., 1995). De acuerdo con esta información, la formación de este compuesto ( $(NaPb_2(OH)(CO_3)_2)$ ) concuerda con las condiciones experimentales para esta etapa, ya que el medio de oxidación fue  $NaOH$  1 M y la constante aireación y agitación permitieron la formación de  $Na_2CO_3$ , entonces al igual que se reporta en la literatura, se formó el  $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ .

En los resultados que se muestran la Figura 33 y 35 de la modelación química de los Experimentos A y B (donde la concentración de Pb es mayor que la de As), se predice que desde los valores de  $pH=12.5$  predomina la formación de la hidrocercusita y del hidróxido de plomo, lo que permitió inferir que a partir de estas especies se pudo formar el  $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ . Para estos experimentos se adicionó el  $Pb^{2+}$  desde valores de  $pH$  14, y se mantuvo en aireación y agitación constante para disminuir el  $pH$ , cuando el  $pH$  de las reacciones llegó a 12.5 se favoreció la formación de la hidrocercusita y el hidróxido de plomo lo cual concuerda con el modelo, estas especies reaccionaron con el carbonato de sodio, y formaron  $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ , y dado que las reacciones siguieron en agitación y aireación constantes disminuyó el  $pH$  a valores de 10, en cuyo valor según el modelo (ver Figura 33 y 35) se favorecía la precipitación de

$Pb_5(AsO_4)_3OH$ , sin embargo en estos experimentos, la mayor parte de la concentración  $Pb^{2+}$  ya había formado la especie de  $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$  y por lo tanto había una menor concentración de  $Pb^{2+}$  para la formación de  $Pb_5(AsO_4)_3OH$ , por lo que la fase predominante para estos experimentos fue el  $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ .

En la modelación química del Experimento C, que se muestra en la Figura 37 la formación de la hidrocerusita e hidróxido de plomo, se inicia a pH 12, y a diferencia de las modelaciones de los Experimentos A y B, cuando el pH disminuye a valores de 10 se inicia la disolución de estos minerales y se inicia la formación de la  $Pb_5(AsO_4)_3OH$ , en este experimento había mayor disponibilidad de As, ya que su concentración es mayor que la de  $Pb^{2+}$  y este comportamiento también se puede observar en la Figura 36, donde los picos correspondientes a la  $Pb_5(AsO_4)_3OH$  están más definidos que para los otros experimentos, aunque la formación del  $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$  sigue predominando.

Es importante mencionar que la remoción de As no fue completa para ningún experimento en esta serie, ya que se alcanzó un porcentaje máximo de 80% inclusive cuando hay más moles de As en solución sin reaccionar que de Pb.

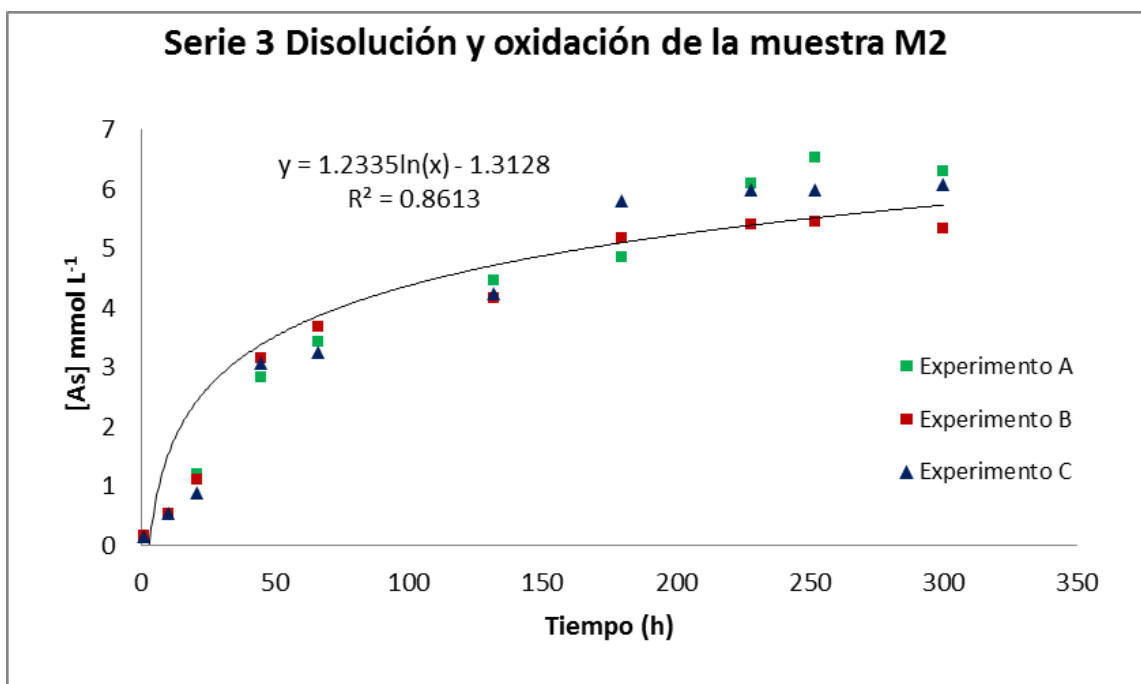


Figura 31 Cinética de oxidación a pH=14

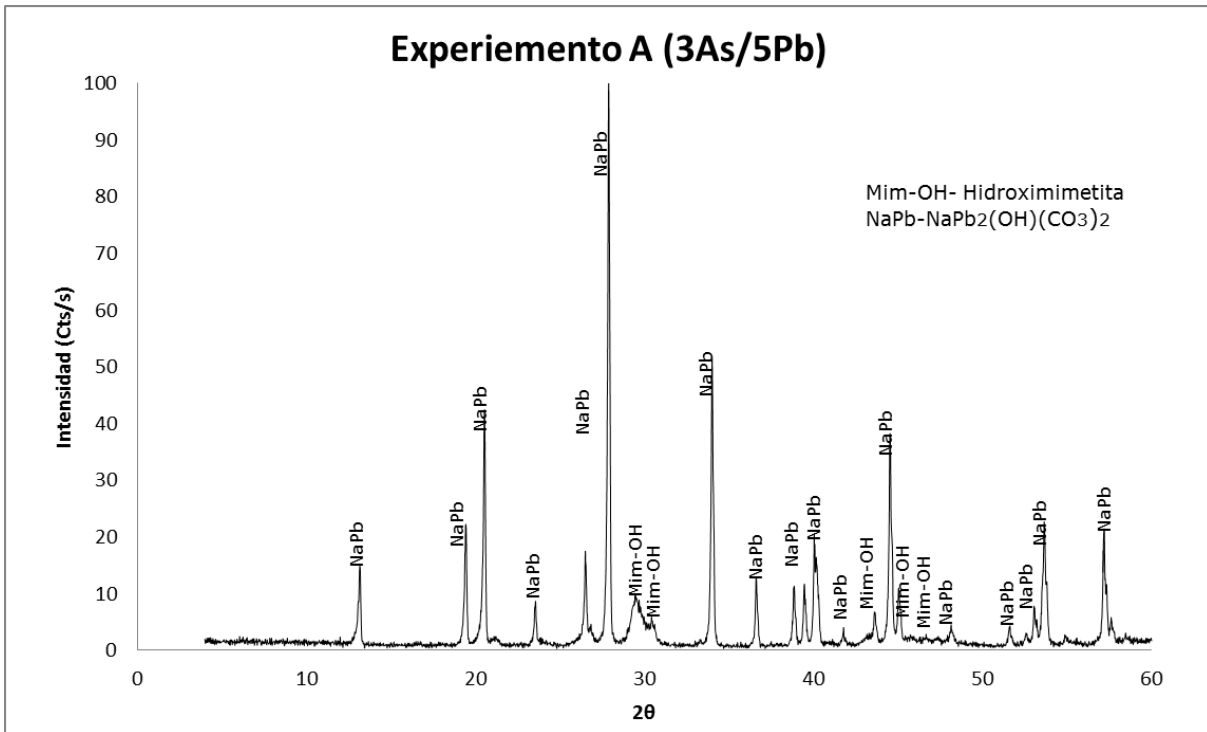


Figura 32 Difractograma del Experimento A (relación 3As/5Pb) disminuyendo el pH con aireación

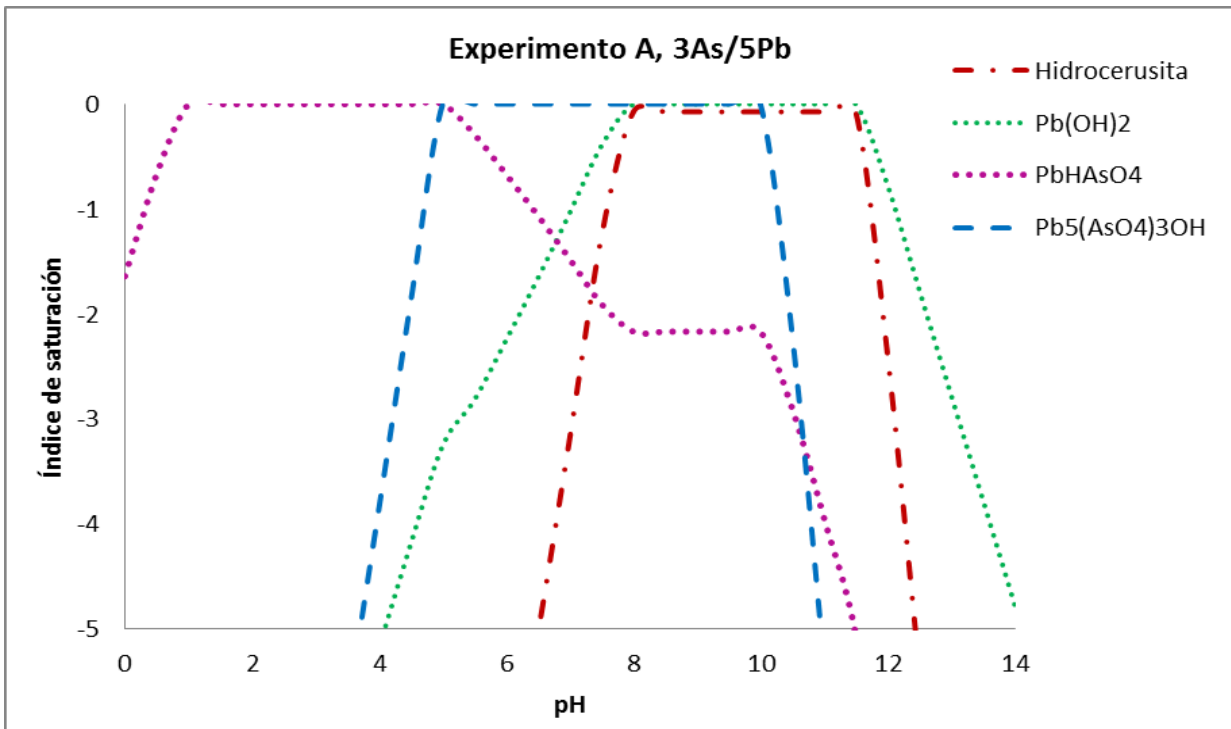


Figura 33 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Experimento A en una relación 3As/5Pb pH=14, As=6.3 mmol L<sup>-1</sup>, Pb =10.5 mmol L<sup>-1</sup>

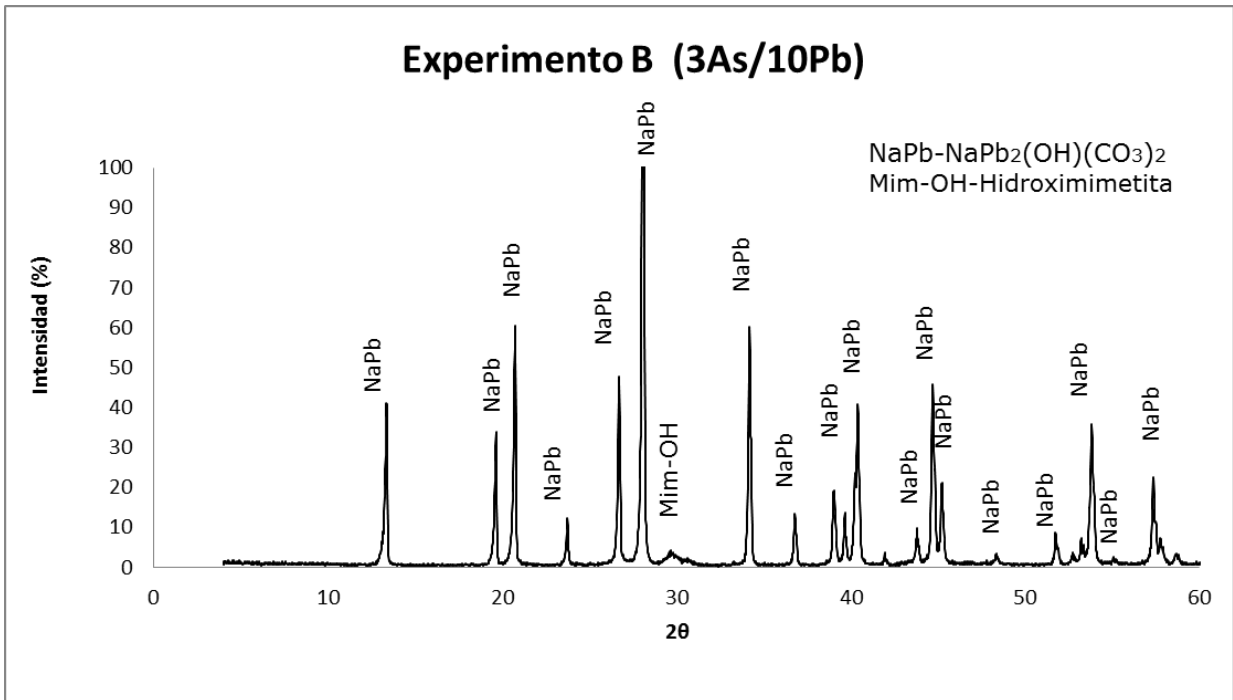


Figura 34 Difractograma del Experimento B (relación 5As/10Pb) disminuyendo el pH con aireación

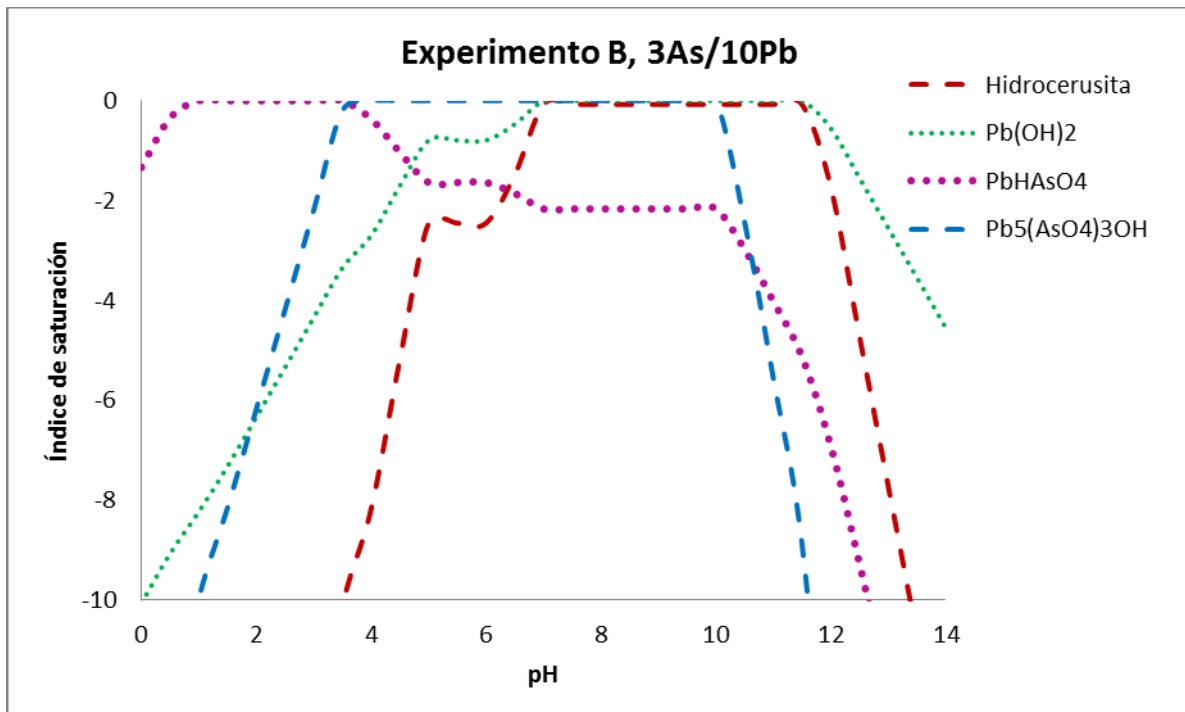


Figura 35 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Experimento B en una relación 3As/10Pb pH=14, As=5 mmol L<sup>-1</sup>, Pb =18 mmol L<sup>-1</sup>

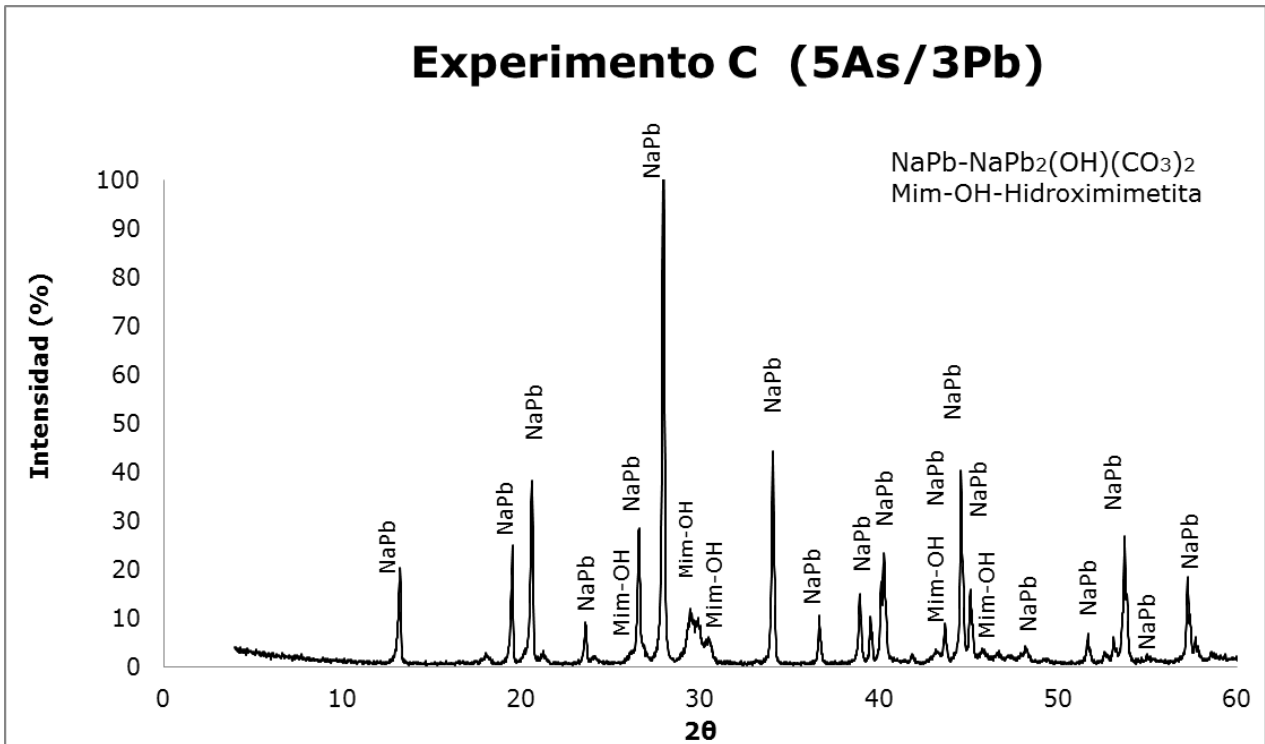


Figura 36 Difractograma del Experimento C (relacion 5As/3Pb) disminuyendo el pH con aireación

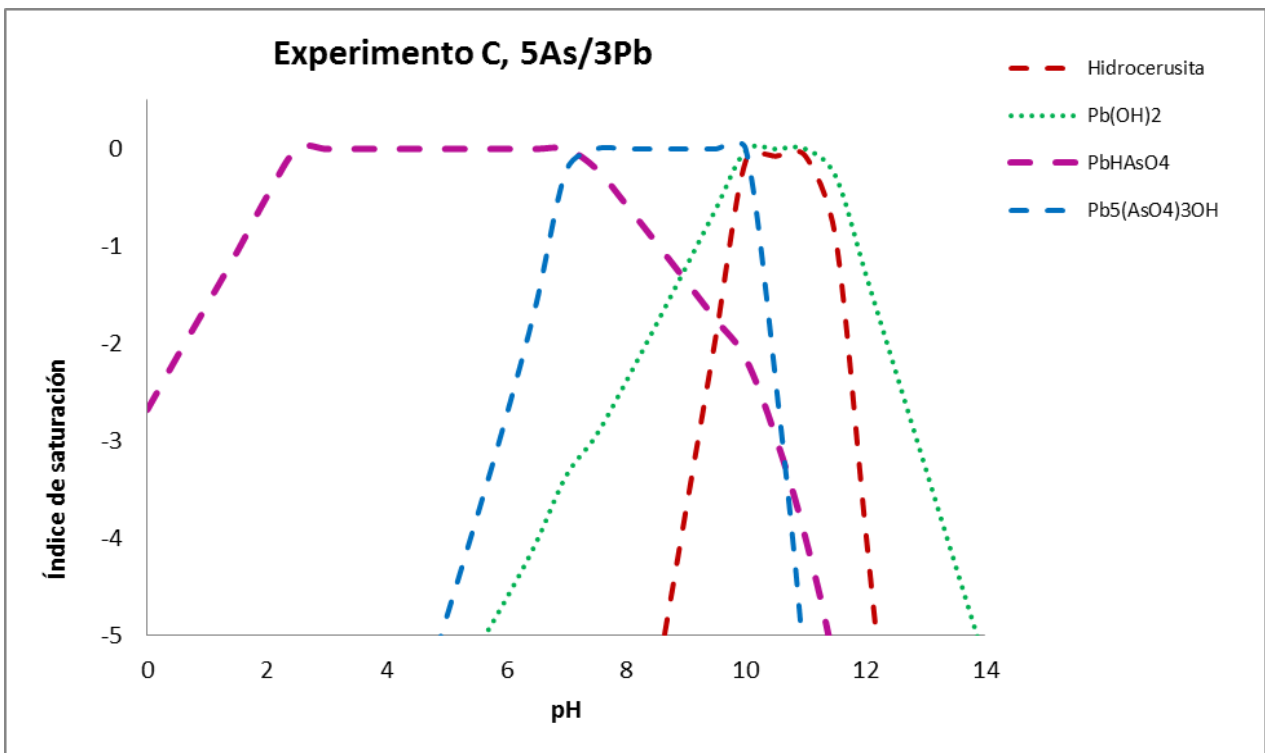


Figura 37 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Experimento C, en una relación 3As/5Pb pH=14, As=6.5 mmol L<sup>-1</sup>, Pb =3.3 mmol L<sup>-1</sup>

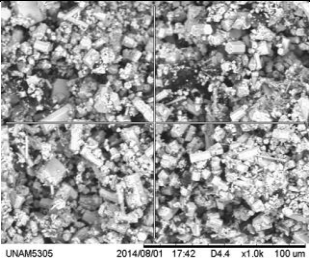
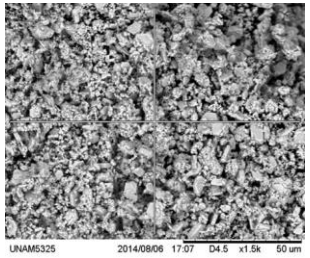
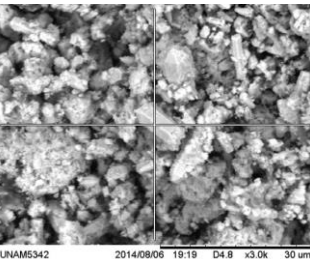
Los análisis de composición elemental realizados por FRX se muestran en el Cuadro 18, y se puede observar que los principales elementos composicionales para los 3 experimentos son As y Pb, por lo que nos da una evidencia de la formación de  $Pb_5(AsO_4)_3OH$  si tomamos como base la concentración de Pb(II) en cada experimento, sin embargo, nos queda un exceso de As(V) para cada caso, lo que nos da evidencia de que pudieron ocurrir reacciones de adsorción de As sobre partículas de Pb(II).

Cuadro 18 Serie 3: Resultados de análisis elemental por FRX

Experimento	Elemento	Concentración en el sólido		Concentración esperada con base en los moles de Pb de cada experimento para la formación de hidroximitita
		% m m <sup>-1</sup>	moles kg <sup>-1</sup>	moles kg <sup>-1</sup>
A	As	18.5	2.5	1.1
	Pb	39.5	1.9	1.9
B	As	16.1	2.1	1.3
	Pb	45.3	2.2	2.2
C	As	18.8	2.5	1.2
	Pb	41.9	2.0	2.0

El análisis de una partícula por MEB-EDS del sólido obtenido cuando se adicionó Pb a la solución de As, para los experimentos A, B y C se muestran en el Cuadro 19, los cuales indicaron que contenía principalmente As y Pb, aunque para este análisis también se identificó al Na. Los resultados para el Experimento A y C son muy parecidos mientras que el experimento B contiene menor cantidad de As, lo que se puede comparar con los resultados de DRX que se muestra en la Figura 33.

Cuadro 19 Análisis imágenes MEB-EDS Etapa 3

Análisis de MEB-EDS Experimentos Etapa 3							
 <p>Experimento A</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>% Análisis semicuantitativo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>As</td> <td>6.3</td> </tr> <tr> <td>Pb</td> <td>88.6</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	% Análisis semicuantitativo	As	6.3	Pb	88.6
Elemento	% Análisis semicuantitativo						
As	6.3						
Pb	88.6						
 <p>Experimento B</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>% Análisis semicuantitativo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>As</td> <td>2.6</td> </tr> <tr> <td>Pb</td> <td>88.7</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	% Análisis semicuantitativo	As	2.6	Pb	88.7
Elemento	% Análisis semicuantitativo						
As	2.6						
Pb	88.7						
 <p>Experimento C</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>% Análisis semicuantitativo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>As</td> <td>7.2</td> </tr> <tr> <td>Pb</td> <td>83.6</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	% Análisis semicuantitativo	As	7.2	Pb	83.6
Elemento	% Análisis semicuantitativo						
As	7.2						
Pb	83.6						

### 3.3.4 Etapa de experimentos 4

En esta última etapa se llevó a cabo la reacción de oxidación y precipitación simultáneamente y sin filtrar el sólido de arsenopirita y los óxidos de hierro. Es un escenario mucho más real que los anteriores, con excepción del pH=14, el cual es superior al que se utiliza en la flotación básica, pero es una condición que solamente aumenta la velocidad de oxidación, como quedó demostrado en los experimentos realizados a pH, 11, 12.5 y 14.

En el Cuadro 20 se muestran las concentraciones de As(V) iniciales y finales que se obtuvieron durante esta serie, donde se puede observar que la remoción de



As(V) fue superior a la obtenida en los otros experimentos, indicando que posiblemente la presencia de sólidos favoreció la reacción de precipitación de la hidroximimetita, mineral identificado por DRX (Figura 38), a pesar de la competencia con los carbonatos.

Cuadro 20 Concentración de As y Pb en la solución antes y después de la oxidación

Elemento	Concentración inicial	Concentración final	% Remoción
	mmol L <sup>-1</sup>		
As	5.9	0.10	98.3
Pb	9.8	0.01	99.9

Dado que las señales de la cerusita son similares al PbO y otros compuestos de este elemento que se forman en el ambiente (Baltrusaitis et al., 2012), el Pb(OH)<sub>2</sub> puede estar presente y no haber sido identificado por la superposición de los picos y/o su baja cristalinidad, y también puede ser posible que la presencia de diferentes compuestos de plomo afecten el porcentaje de formación de hidroximimetita, pero es necesario estudiar este fenómeno más a fondo, con experimentos complementarios para poderlo explicar satisfactoriamente.

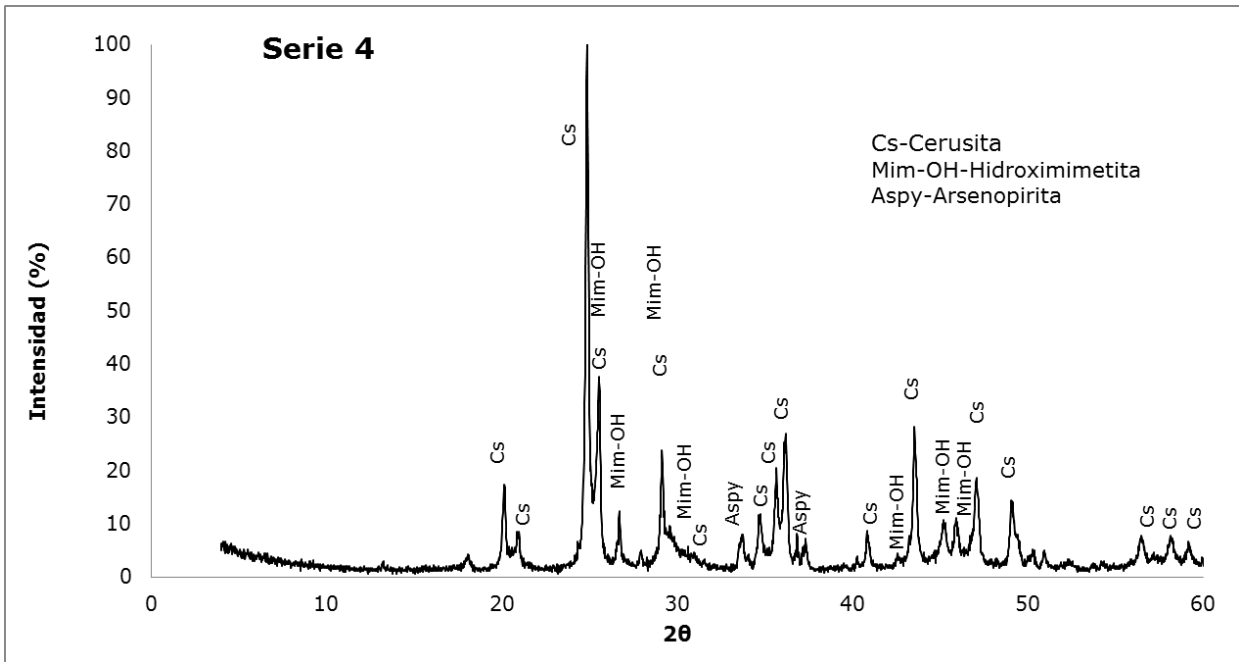


Figura 38 DRX Etapa 4 Oxidación y precipitación

Con respecto a los posibles procesos de sorción que ocurren en el medio de reacción, la cerusita presenta un PCC a valores de pH=4 (Fuerstenau et al. 1987) y el sulfuro de plomo presenta punto de carga cero a valores de pH<3 (Kosmulski (2009), por lo que ninguna de estas dos especies podría retener a los aniones de  $\text{AsO}_4^{3-}$ , sin embargo el  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , que de acuerdo a Fornasiero et al. (1994a), fue el producto más importante de la oxidación de la galena, y su formación se predijo por el modelo de equilibrio químico aplicado a las condiciones de este experimento (Figura 39) es el compuesto que pudo reaccionar con los arseniatos para formar los arseniatos de plomo. De acuerdo con el modelo de equilibrio químico el  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  precipita a valores de pH=12, en este valor esta especie aún presenta carga superficial negativa y conforme disminuye el pH a valores menores 10.5 (PCC=10.5 determinado en esta investigación, Figura 22) adquiere carga positiva y puede atraer a aniones ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), hasta que ocurrió la precipitación de la hidroximimetita (Figura 38 y 39).

Asimismo, también pueden unirse los iones  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  a las especies solubles de  $\text{PbO}^+$  a valores de pH de alrededor de 9 y de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , a valores pH menores de 12 de manera preferencial que a la complejación con oxi-

hidróxidos de hierro, los cuales a esos valores de pH no presentan carga positiva.

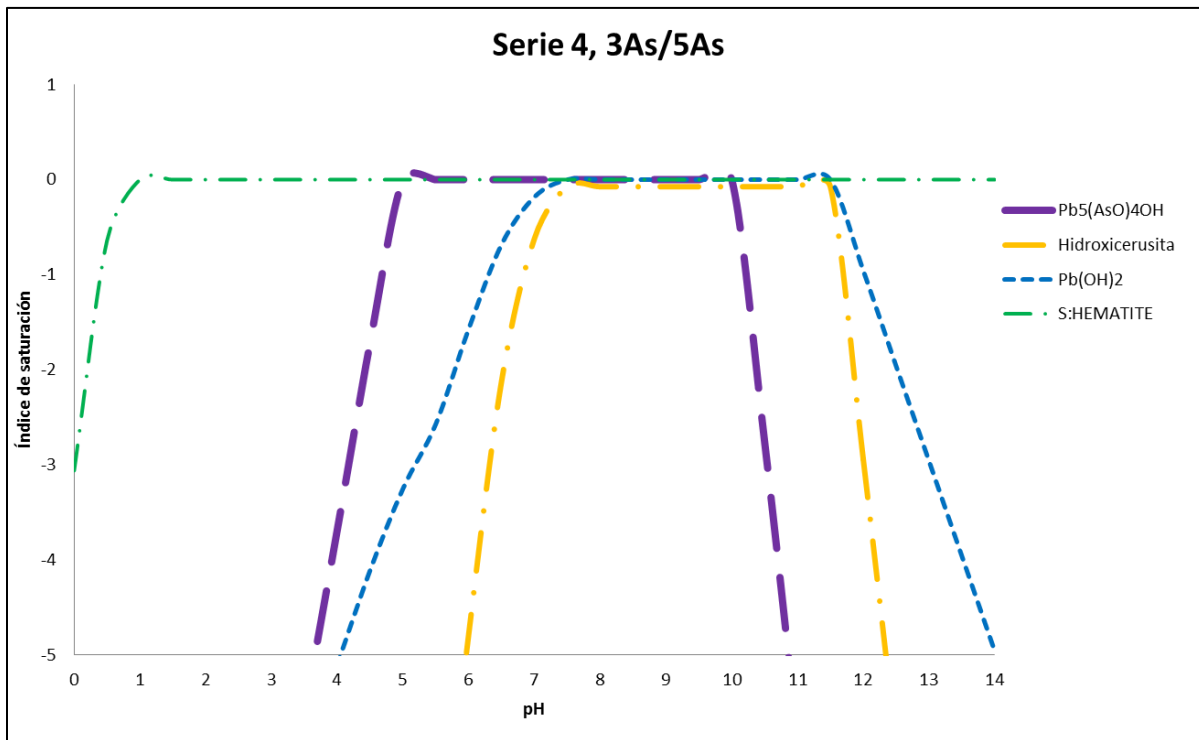


Figura 39 Resultado de la aplicación del modelo de equilibrio químico Serie 4 pH=14, reducción del pH con CO<sub>2</sub>

El análisis de microscopía electrónica de barrido de partículas (Figura 40) de la muestra M2 muestran principalmente que la partícula analizada contiene As, Fe y Pb, no presentan una morfología definida y se puede inferir que la partícula corresponde a la mezcla de arsenopirita e hidroximetita

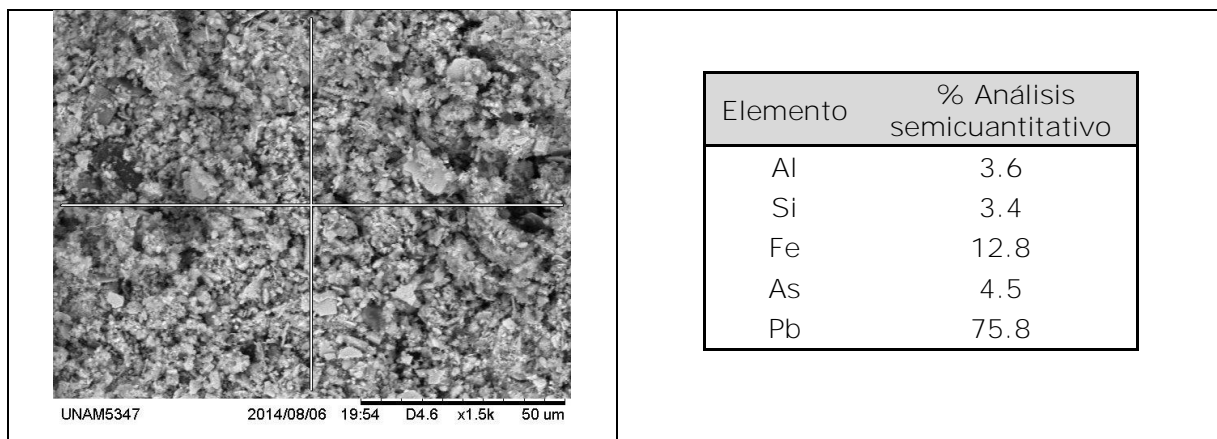


Figura 40 Imagen por MEB del sólido obtenido a partir del experimento realizado en la etapa 4 con datos de los elementos identificados por EDS

Con respecto al análisis realizado por FRX, se obtuvo una composición elemental donde la mayor concentración perteneció al Pb, seguida del As, Fe, S, Ca, de lo que se puede inferir que existe una mezcla de arsenopirita e hidroximimetita, los resultados se muestran en el Cuadro 21.

Cuadro 21 Resultados de composición elemental por FRX correspondiente a la serie 4

Elemento	%
As	16.64
Pb	30.66
Fe	8.89
S	6.01
Ca	0.919

Para dilucidar totalmente este mecanismo de atenuación y el papel de los coloides de plomo en la formación de hidroximimetita es necesario realizar estudios complementarios para: a) obtener el plomo de la oxidación de la galena, b) no realizar la oxidación de la arsenopirita a pH= 14 sino aumentar la cantidad de arseniatos solubles producto de la oxidación de la arsenopirita aumentando el tiempo de reacción, y adicionando mayores concentraciones de mineral, c) realizar experimentos con  $Pb(OH)_2$  y arseniatos con o sin oxihidróxidos de hierro a diferentes valores de pH e, d) investigar el efecto de los oxihidróxidos sólidos y otros sólidos formados en el experimento 4, sobre la formación de hidroximimetita.

La arsenopirita se oxida liberando arseniatos a la solución, bajo las condiciones que imperan en la flotación básica, y transporte y almacenamiento de jales.

Los arseniatos solubles precipitan como hidroximimetita y mimetita ( en los experimentos en los que se utilizó HCl para reducir el pH). Aunque la mimetita es más insoluble que la hidroximimetita, es difícil que se forme en las minas, bajo las condiciones de la flotación básica, y transporte y almacenamiento de los jales.

En los resultados de este estudio, no hay ninguna sugerencia de la remediación de ambientes contaminados con arsénico por adición de  $Pb^{2+}$  y  $Cl^-$  para producir la precipitación de mimetita o hidroximimetita, pero si se considera que la formación de estos compuestos en forma natural, es una ventaja muy importante para el control del As en el ambiente.

El modelo de equilibrio químico predice que el  $Pb^{2+}$  liberado de la PbS (galena) durante la oxidación, forma  $Pb(OH)_2$ , lo cual había sido informado en la bibliografía, este mineral que presenta carga hasta un pH de 11 a 11.5 puede atraer arseniatos y formar hidroximimetita. Asimismo, si hay abundancia de  $CO_2$  se forma cerusita.

## BIBLIOGRAFIA

- Adriano D., Wenzel W., Vangronsveld J. y Bolan N.S., (2004). Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122: 121-142.
- Alloway, B.J., *Heavy Metals in Soils*, (1995). Springer Science & Business Media
- Armienta, M.A., Villaseñor, G., Rodríguez, R., Ongley, L.K., Mango, H., (2001). The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapan Valley, Mexico: *Environ. Geol.* 40 (4-5), 571-581.
- Asta M., Ayora C., Roman-Ross G., Cama J., Acero P., Gault A.G., Charnock J.M., Bardelli F., (2010<sup>a</sup>). Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): the role of iron precipitates. *Chem. Geol.* 271, 1-12.
- Bain, J.G., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Frind, E.O., (2000). Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site: *J. Contam. Hydrol.* 41 (1-2), 23-47.
- Barán, E.J., 1995. *Química Bioinorgánica*. McGraw-Hill, Madrid
- Bissen, M. and Frimmel, F. H. (2003). Arsenic — a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 31: 9-18.
- Bowell, R.J., (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils: *Appl Geochem* 9, 279-286.
- Boyle, R.W. and Jonasson, I.R. 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.* N 2: 251-296.
- Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S., Hernández, J., 1999. *Química Analítica Cualitativa*. Paraninfo, Madrid. Apéndice VI.
- Ciminelli V.S.T., C. C.-A. (2003). Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing*, 373-386.
- Craw D. (2003). Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chemical Geology*, 71-82.
- Crecelius, E.A., 1975. The geochemical cycle of arsenic in Lake Washington and its relation to other elements. *Limnol. Oceanog.* 20, 441-451.
- Cullen R. and Reimer J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.*, 89, 713 -764.
- Evanko C.R., Dzombak D.A. (1997). Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. *Ground-Water Remediation*
- Fernandez P. (1996). Oxidation of arsenopyrite (FeAsS) in acid Part I: Reactivity of arsenopyrite. *Journal of applied Electrochemistry* 26, 575-883.
- Fernandez P. (1996). Oxidation of arsenopyrite (FeAsS) in acid Part II: Stoichiometry and reaction scheme. *Journal of Applied Electrochemistry* 26, 585-591
- Fortescue J., 1992: *Landscape geochemistry: retrospect and prospect-1990*. *Applied Geochemistry* 7: 1-53.
- Fornasiero Daniel, Fengsheng Li, John Ralston and Roger St.C. Smart (1994a) Oxidation of Galena Surfaces: I. X-Ray Photoelectron Spectroscopic and Dissolution Kinetics Studies *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 164, Issue 2, Pages 333-344
- Fornasiero Daniel, Fengsheng Li, John Ralston. Oxidation of Galena: II. Electrokinetic Study. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 164, Issue 2, May 1994, Pages 345-354
- Foster, A.L., Brown, G.E., Tingle, T.N. and Parks, G.A., (1998). Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 83(5-6), 553-568
- Fuller, C.C., Davis, J.A., Waychunas, A., (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation: *Geochim Cosmochim Acta* 57, 2271-2282.
- Galvao, L. y Corey, G. (1987) *Arsénico*. Serie Vigilancia. Ed.OMS. México.

García, P. 2009. 14 de cada 100 sitios contaminados del país están en San Luis: Semarnat. La Jornada San Luis. 9 de Septiembre del 2009. URL: <http://www.lajornadasanluis.com.mx/2009/09/09/pol1.php>

Gutiérrez RM., Villalobos, M., Romero, F., Fernández, P., 2005. Natural attenuation of arsenic in semiarid soils contaminated by oxidized arsenic wastes. In: Oday, P.A., Vlassopoulos, D., Meng, Z., Benning, L.G. (Eds.), *Advances in Arsenic Research: Integration of Experimental and Observational Studies and Implications for Mitigation*. ACS Symposium Series, pp. 235–252.

Gutiérrez-Ruiz M.E., A.E. Cenicerós-Gómez · M. Villalobos · F. Romero · P. Santiago (2012). Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: II. Cumulative evidence and identification of minor processes. *Applied Geochemistry*; 27(11):2204–2214. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.02.021

Gutiérrez-Ruiz M., Villalobos M., Romero F., and Fernández-Lomelín P. (2005). **“Natural attenuation of arsenic in semiarid soils contaminated by oxidized As wastes”**. *ACS Symposium Series Vol. 915, Chapter 17*, pp. 235–252.

Hemphilla Caleb, P. Michael V. Ruby, Barbara D. Becka, Andy Davisb & Paul D. Bergstrom (1991). The Bioavailability of Lead in Mining Wastes: Physical/Chemical Considerations. Volume 3, Issue 3-4, 1991

**Henke K and Hutchison A. (2009)** Arsenic Chemistry.. Published Online: 3 MAR 2009. DOI: 10.1002/9780470741122.ch2 Chapter 2.

Johnson R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D., and Jambor, J.L., (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario: *J. Contam. Hydrol.* 41 (1–2), 49–80

Koslides T, C. V. (1992). Pressure of arsenopyrite and pyrite in alkaline solutions. *Hydrometallurgy* 30, 87-106.

Kosmulski Marek (2011). The pH-dependent surface charging and points of zero charge. V. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* 353 y pp. 1–15.

Landner, L., Reuther, R., 2005. Metals in Society and in the Environment. En: Environmental Pollution Vol. 8. Brian J. Alloway y Jack T. Trevors (Eds.). Kluwer Academic Publishers, 406 pp.

Lawrence, R.W., Wang, Y., (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage: Fourth International Conference on acid rock drainage. Vancouver, BC. Canada.

Leonard A. Arsenic. In: Meriam E, 1991 editor. Metals and their compounds in the environment. Weinheim VCH; . p. 751 – 72.

Lin Z., 1997, Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden: Sci. Total Environ. 198, 13–31.

Lin, A. and Puls, R.W., (2003). Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface, Advances in Environmental Research 7 825-834

Lillo, J., 2012. Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas, GEMM.

Magalhaes, M. Clara F. and Peter A. Williams. Apatite Group Minerals: **Solubility and Environmental Remediation. Chapter 18 in:** Trevor M. Letcher Ed. (2007) Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues. Elsevier, **492 pages**

Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere – a review. Science of the Total Environment 249: 297-312.

McGuire M., Jallad K. Ben-Amotz D., Hamers R., (2001b). Chemical mapping of elemental sulphur on pyrite and arsenopyrite surfaces using near-infrared Raman imaging microscopy. Appl. Surf. Sci. 178, 105–115.

Ming Li G, H. E. (1992). Depression of arsenopyrite in alkaline medium. International Journal of Mineral Processing, 34, 253–257.

Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., and Jambor J.L., (2004). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment: Appl. Geochem. 20, 639–659

Nesbitt, H.W., Muir, L.J., Pratt, A.R., (1995). Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. Geochim. Cosmochim. Acta 59 (9), 1773–1786.

Nesbitt, M. (1997). Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. Mineralogy and Petrology, 123-144.

**O’day P.A. (2006). Chemistry and mineralogy of arsenic. Elements, vol. 2, p.77, ISSN 1811 5209.**

Olson, G.J., Brierley, J.A., Brierley, C.L., 2003. Bioleaching review B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the mineral industries. Appl. Microbiol. Biotechnol. 63, 249–257

Rawlings, D.E., Johnson, D.B., 2007. The microbiology of biomining: development and optimisation of mineral-oxidising microbial consortia. Microbiology 153, 315–324.

Romero, F. M., Armienta, M. A., and González-Hernández G., 2007, The solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México: Appl. Geochem. 22: 109–127



Romero, F.M., 2007a. Caracterización de jales y evaluación de su impacto y riesgo en el medio abiótico. Unidad Minera Charcas, San Luis Potosí: México D.F., México, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Reporte Técnico.

Romero, F. M., 2007b. Manejo y control del drenaje ácido en la Unidad Minera de Taxco: Alternativas de tratamiento. Etapa I. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Reporte Técnico.

Romero, F.M., · M.A. Armienta · G. González-Hernández (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico, Applied Geochemistry 22(1-22):109-127. DOI:10.1016/j.apgeochem.2006.07.017 ·

Romero F.M., · M Villalobos · R Aguirre · M E Gutiérrez (2008). Solid-Phase Control on Lead Bioaccessibility in Smelter-Impacted Soils. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 04/2008; 55(4):566-75. DOI:10.1007/s00244-008-9152-3

Pourbaix M. (1966). Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions. Pergamon Press, Oxford, Nueva York, 282 p.

Richardson S., V. D. (1989). Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. Mineralogical Society, 223-229.

Roussel, C; Bril, H; Fernandez, A (2002) Arsenic Speciation: Involvement in Evaluation of Environmental Impact Caused by Mine Wastes. Journal of Environmental Quality, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America Vol. 29 no. 1, pp 182-188

Sadiq Muhammad, Tahir H. Zaidi and Attique A. Mian (1983) Environmental behavior of arsenic in soils: Theoretical. Water, Air, and Soil Pollution, Volume 20, Issue 4, pp 369-377

Sanchez V., B. H. (1998). An electrochemical study of the surface oxidation of arsenopyrite in alkaline media. Metallurgical Transactions B, 943-949.

Shapter, J.G., M.H. Brooker and W.M. Skinner (2000). Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy. : Int. J. Miner. Process. 60 pp 199–211.

Secretaría de Economía (SE), <http://www.economia.gob.mx/comunidad-negocios/mineria>, Revisado 15 de febrero (2013)

Secretaría de Economía (SE), <http://www.economia.gob.mx/comunidad-negocios/mineria>, Revisado 15 de febrero (2015)

Smedley and Kinniburgh (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochemistry, 517-568.

Vaca-Escobar Katherine, Mario Villalobos, Teresa Pi-Puig, Rodolfo Zanella (2015) Approaching the geochemical complexity of As(V)-contaminated systems through thermodynamic modeling. Chemical Geology 410, pp.162–173

Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Cenicerros-Gomez, A.E., 2012. Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: III. Adsorption versus precipitation in clean As(V)/goethite/Pb(II)/carbonate systems. Appl. Geochem. 27 (11), 2251–2259.

Villalobos, M., Garcia-Payne, D.G., Lopez-Zepeda, J.L., Cenicerros-Gomez, A.E., Gutierrez-Ruiz, M.E., 2010. Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: i. Wet chemical and thermodynamic evidences. Aquat. Geochem. 16 (2), 225–250.

Volke T. 2005. Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Secretaría de Ambiente y Recursos Naturales Instituto Nacional de Ecología, pp 19-31.

Yu Yunmei, Z. Y. (2007). Rates of arsenopyrite Oxidation by Oxygen and Fe(III) at pH1.8-12.6 and 15°-45°C. Environmental Science & Technology, Vol 41, No. 18, 6460-6464.



## ANEXOS

### Anexo A. Métodos analíticos

#### *I Espectroscopia de absorción atómica, atomización por flama (AA)*

El término espectroscopia significa la observación y el estudio del espectro, o registro que se tiene de una especie tal como una molécula, un ion o un átomo, cuando estas especies son excitadas por alguna fuente de energía que sea apropiada para el caso.

La espectroscopia de emisión en átomos se basa en medir la intensidad de una línea de emisión específica del elemento que se desea determinar. Cuanto mayor sea la intensidad de ésta línea mayor es su concentración.

En los instrumentos de Absorción Atómica, la flama atomiza y excita los componentes de la muestras. Estos emiten radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda que son separadas en el monocromador y la línea de interés llega al detector, al amplificador y finalmente al sistema de lectura

La excitación de los átomos del analito se realiza mediante la energía que proporciona una lámpara de cátodo hueco (específica para cada elemento) para obtener el espectro de absorción del elemento. Cada elemento se analiza de manera individual. En la Figura 41 se muestra el esquema del proceso de absorción atómico en el que se muestran los pasos del proceso.

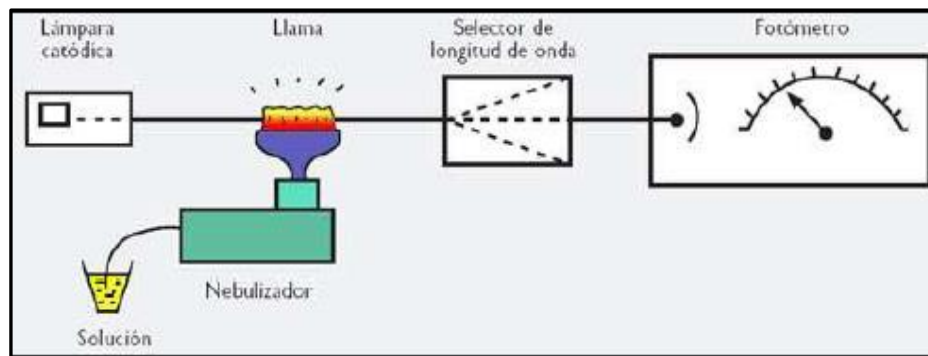
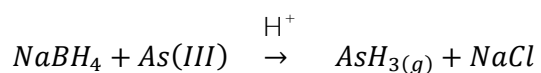


Figura 41 Esquema del proceso de análisis por la técnica de Absorción Atómica

## II. Determinación de arsénico por Generador de hidruros acoplado a absorción atómica (GH-AA)

Es un método de absorción atómica en el que la especie que se detecta es el hidruro gaseoso del elemento. La generación de este hidruro se realiza empleando un reactor en el que se introduce la muestra con un flujo de borohidruro de sodio y ácido clorhídrico (reactivo reductor). Este método en el caso del análisis del arsénico permite formar la arsina mediante la reacción de As(III) con borohidruro en medio ácido lo que permite la cuantificación de As(III), este proceso se muestra en la Figura 41, en la que se describe el dispositivo de generador de hidruros.

Reacción de formación de arsina:



Una vez formado el hidruro gaseoso, éste es separado de la solución y transportado por un gas porador hasta una celda de cuarzo, donde es calentado y ocurre la atomización. La celda está en el paso óptico de la radiación emitida por la lámpara de cátodo hueco, se produce la absorción de la luz por parte de los átomos del analito que será proporcional a su concentración. Éste método

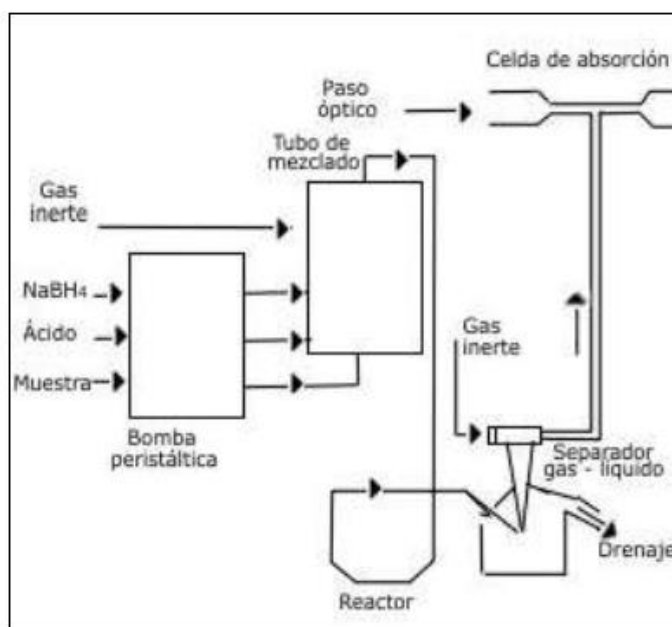


Figura 42 Diagrama de la técnica Generador de Hidruros

### III. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El fundamento de la Fluorescencia de rayos-X radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos.

La base de la técnica analítica de la Fluorescencia de rayos-X por dispersión en longitud de onda es la medida de la energía de la radiación emitida en estas transiciones energéticas y es conocida como fluorescencia de rayos-X. El fenómeno de fluorescencia de rayos-X se puede describir en dos etapas: a) Excitación y b) Emisión.

a) Excitación Si se considera un sistema en su estado fundamental, es decir de menor energía, al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por rayos X que provienen del tubo de rayos-X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos-X primarios.

b) Emisión Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos-X secundaria llamada fluorescencia de rayos-X.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopia atómica. Esta se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular. Esta característica se utiliza para la identificación de los analitos o compuestos que se requiere analizar, por lo que es de gran utilidad en el análisis cualitativo (Meléndez y Camacho, 2009)

#### IV. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X puede proporcionar información detallada de la estructura tridimensional en estado sólido de muestras cristalinas, consistiendo en la descripción geométrica en términos de distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión, etc.

Cristalografía de Rayos X Es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa un cristal. Al entrar en contacto con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg.

Métodos de difracción de Rayos X Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, provoca que los átomos que conforman a este dispersen a la onda incidente tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción. La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal.

#### V. Microscopía Electrónica MED-EDS

Yacamán et al., 1995, Willians and Barry 1996, describieron los principios básicos de la técnica que se describe:

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar en alta resolución la superficie de un sólido, Su funcionamiento ésta basada en barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal

pequeña y de alta energía para generar una imagen punto a punto de ella. Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan varios tipos de señales, las cuales permiten obtener una imagen topográfica de las muestras y su composición química:

- **Electrones secundarios:** son emitidos como resultado de la excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener menor energía que el haz primario. Estos electrones provienen de una región que se encuentra a 5 -10 nm por debajo de la muestra y proporcionan información acerca de la superficie de la muestra, lo que permite obtener imágenes de alta resolución.
- **Electrones retrodispersados:** son aquellos que se desvían debido a la dispersión elástica, por los átomos de la muestra y se caracterizan por tener energía similar a la del haz original. Estos electrones provienen de una región que se encuentra a 0.5 $\mu$ m por debajo de la superficie, lo que permite obtener imágenes de las mismas pero con menor resolución que las que se obtienen con electrones secundarios.
- **Rayos X característicos:** se producen debido a las transiciones de los electrones excitados de la muestras por el haz primario, Estas señales pueden ser detectadas por un espectrómetro de fluorescencia de rayos X como los que reciben la energía dispersa (EDS), los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, lo que permite un análisis químico de las partículas analizadas.



## Bibliografía

### Anexo B. Analítico

#### I. Disolución y oxidación de M1

Determinación de As(V) y Fe en solución mediante AA y As(III) mediante GH

Tiempo (h)	pH = 11			pH = 12.5			pH = 14		
	mgL <sup>-1</sup>								
	As(V)	As(III)	Fe soluble	As(V)	As(III)	Fe soluble	As(V)	As(III)	Fe soluble
2	13.0	<LD	<LD	18.2	<LD	<LD	26.8	<LD	<LD
5	17.2	<LD	<LD	31.5	<LD	<LD	51.9	<LD	<LD
10	20.3	<LD	<LD	44.7	<LD	<LD	61.7	<LD	<LD
19	27.8	<LD	<LD	56.2	<LD	<LD	111.7	<LD	<LD
25	28.1	<LD	<LD	56.0	<LD	<LD	136.1	<LD	<LD
43	33.0	<LD	<LD	57.5	<LD	<LD	175.9	<LD	<LD
67	31.5	<LD	<LD	56.6	<LD	<LD	199.7	<LD	<LD
88	31.9	<LD	<LD	55.8	<LD	<LD	226.1	<LD	<LD
118	39.8	<LD	<LD	58.9	<LD	<LD	297.7	<LD	<LD
139	40.1	<LD	<LD	56.5	<LD	<LD	309.5	<LD	<LD
160	39.0	<LD	<LD	57.5	<LD	<LD	315.3	<LD	<LD
164	40.1	<LD	<LD	56.2	<LD	<LD	318.3	<LD	<LD
186	42.8	<LD	<LD	58.5	<LD	<LD	317.4	<LD	<LD
210	40.2	<LD	<LD	55.9	<LD	<LD	312.0	<LD	<LD
260	42.1	<LD	<LD	56.2	<LD	<LD	315.7	<LD	<LD
300	41.3	<LD	<LD	57.2	<LD	<LD	318.9	<LD	<LD

## II. Disolución y oxidación de M2

Determinación de As(V) y Fe en solución mediante AA y As(III) mediante GH

Tiempo (h)	pH = 11			pH = 12.5			pH = 14		
	mgL <sup>-1</sup>								
	As(V)	As(III)	Fe soluble	As(V)	As(III)	Fe soluble	As(V)	As(III)	Fe soluble
0.08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2	5.9	<LD	<LD	10.4	<LD	<LD	36.2	<LD	<LD
15	10.6	<LD	<LD	25.2	<LD	<LD	85.3	<LD	<LD
21	28.8	<LD	<LD	50.7	<LD	<LD	175.6	<LD	<LD
45	40.8	<LD	<LD	60.6	<LD	<LD	220.4	<LD	<LD
50	46.1	<LD	<LD	73.1	<LD	<LD	289.4	<LD	<LD
66	47.9	<LD	<LD	69.2	<LD	<LD	354.6	<LD	<LD
100	53.4	<LD	<LD	73.5	<LD	<LD	390.0	<LD	<LD
132	55.3	<LD	<LD	70.3	<LD	<LD	420.3	<LD	<LD
180	52.9	<LD	<LD	75.2	<LD	<LD	480.5	<LD	<LD
228	54.7	<LD	<LD	74.2	<LD	<LD	472.8	<LD	<LD
252	55.8	<LD	<LD	76.2	<LD	<LD	491.3	<LD	<LD
300	55.7	<LD	<LD	75.0	<LD	<LD	487.1	<LD	<LD

## III.

Concentraciones de As y Pb, en solución Experimento Etapa 3

Relación 3As:5Pb	pH	[As] mg/L	[Pb] mg/L
Experimento A	14	471.88	3.91
	14	470.21	3.7
	13.52	450.89	3.78
	13.59	445.74	2.95
	13.29	420.52	3.84
	12.94	410.38	2.69
	11.83	415.29	1.84
	10.87	365.71	1.75
	10.23	298.39	1.63
	9.23	186.53	1.95

Relación 3As:10Pb	3As:10Pb	[As] mg/L	[Pb] mg/L
Experimento B	14	394.8	2.008
	13.94	376.4	1.984
	13.23	358	2.2272
	12.79	358.24	2.4576
	12.19	354.88	2.472
	11.99	327.5	2.7
	11.79	318.13	2.289
	10.03	311.16	2.13
	9.87	285.1	2.01
	9	182.3	2.23

Relación 3As:10Pb	5As:3Pb	[As] mg/L	[Pb] mg/L
Experimento C	14		4.3
	14	252.32	3.8
	14	257.47	3.7
	12.84	321.36	3.6
	12.56	331.76	3.3
	11.95	306.24	3.7
	11.59	344.48	3.9
	10.7	226.59	4.1
	10.54	180.96	3.8
	9.12	184.8	3.1