

00550

31

UNAM

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

*EVALUACIÓN DEL RIESGO ASOCIADO A JALES MINEROS. COMPORTAMIENTO DE METALES PESADOS Y
ARSÉNICO.*

TESIS
PARA OPTAR POR GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ

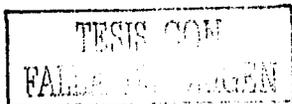


Ciencias
Químicas

TUTOR: DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

AÑO: 2003

A





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.

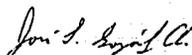
JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dra. Josefina de Gyves Marciniak
VOCAL	Dra. Ma. Aurora Armenta Hernández
SECRETARIO	Dr. Marcos Monroy Fernández
PRIMER SUPLENTE	Dra. Silke Cram Heydrich
SEGUNDO SUPLENTE	Dra. Ma. Gabriela Vargas Martínez

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

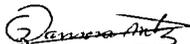
Laboratorio 104, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química UNAM.

ASESOR

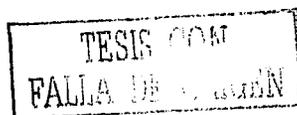


DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

SUSTENTANTE



Q. OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

Al Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos de Ambiente (LAFQA), Instituto de Geografía.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante el periodo de duración de la maestría (2001-2003).

A la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación (USAI).

Asimismo se agradece el apoyo económico de los siguientes proyectos:

DGAPA-UNAM IN 206399 y CONACYT J27848T.

A la M. en C. María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar por el desarrollo de un método de cuantificación de Ca en matrices de residuos mineros mediante ICP en el laboratorio 113 de la División de Estudios de Posgrado UNAM.

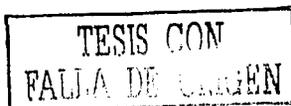
A la M. en C. Ma. Pilar Fernández Lomelín por la capacitación y asesoría para la cuantificación de metales pesados y arsénico en matrices sólidas mediante AA.

Al M. en C. Francisco Martín Romero Chávez por su asesoría, tiempo y comentarios para el desarrollo de este trabajo.

A los miembros del jurado asignado por sus comentarios, sugerencias y apoyo en la obtención del trabajo escrito y experimental de la tesis.

A todos los miembros de la USAI.

A mi asesor el Dr. José Luz González Chávez.



DEDICATORIA

Con mucho cariño para toda mi familia, ¡los quiero mucho!

ÍNDICE

1 RESUMEN.....	4
2 INTRODUCCIÓN.....	5
3 OBJETIVOS.....	6
4 GENERALIDADES.....	7
4.1 DEFINICIÓN, MODO DE OCURRENCIA Y ASOCIACIÓN DE LOS MINERALES.....	7
4.1.1 MINERALES DE VETAS.....	7
4.1.2 MINERALES PRIMARIOS Y SECUNDARIOS.....	8
4.1.3 CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS MINERALES SULFURADOS.....	8
4.1.3.1 Arsenopirita (FeAsS).....	8
4.1.3.2 Calcopirita (CuFeS ₂).....	9
4.1.3.3 Esfalerita (ZnS).....	9
4.1.3.4 Galena (PbS).....	9
4.1.3.5 Pinta (FeS ₂).....	10
4.2 JALES MINEROS.....	11
4.2.1 ORIGEN.....	11
4.2.2 CARACTERÍSTICAS.....	11
4.2.3 IMPACTO AMBIENTAL.....	12
4.2.3.1 Factores que controlan el DAM.....	12
4.2.3.2 Procesos de oxidación de minerales sulfurados.....	13
4.2.3.3 Efectos del DAM.....	15
4.2.3.4 Toxicidad de arsénico, plomo, cobre y zinc.....	16
4.2.4 ESTABILIZACIÓN.....	18
4.2.5 PREDICCIÓN DEL DAM.....	19
4.2.5.1 Importancia de la Predicción.....	19
4.2.5.2 Tipos de pruebas.....	20

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE JALES MINEROS.....	24
4.3.1 ESPECTROMETRIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	24
4.3.2 ESPECTROMETRIA DE EMISIÓN DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP).....	25
4.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	26
4.3.3.1 Sistemas cristalinos.....	27
4.3.3.2 Ley de Bragg.....	28
4.3.3.3 Difractómetro de polvos.....	30
4.3.4 ESPECTROMETRIA DE INFRAROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	31
4.3.5 ELECTROQUIMICA.....	33
4.3.6 POTENCIAL ZETA.....	34
4.4 SORCIÓN.....	37
4.4.1 ADSORCIÓN.....	37
4.4.2 TIPOS DE ADSORCIÓN.....	37
4.4.2.1 Modelo de Langmuir.....	38
4.4.2.2 Modelo de Freundlich.....	39
4.4.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN.....	40
4.4.4 ADSORCIÓN CON INTERCAMBIO IÓNICO.....	40
4.4.5 ADSORCIÓN CON FORMACIÓN DE COMPLEJOS.....	41
4.4.6 COPRECIPITACIÓN.....	41
5 PARTE EXPERIMENTAL.....	42
5.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	42
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS MINEROS.....	44
5.2.1 PARÁMETROS GENERALES DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.....	44
5.2.2 CONCENTRACIONES TOTALES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO.....	45
5.2.3 CONCENTRACIONES SOLUBLES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO.....	54
5.2.4 IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES MINERALÓGICAS PRESENTES.....	57
5.2.5 CONCENTRACIÓN TOTAL DE CALCIO.....	58
5.2.6 ESPECTROMETRIA DE IR.....	60
5.2.7 TITULACIONES ACIDO-BASE.....	60
5.2.8 OBTENCIÓN DE LAS CURVAS INTENSIDAD/POTENCIAL.....	61
5.2.9 EXPERIMENTOS DE POTENCIAL ELECTROQUIMICO.....	62
5.3 CAPACIDAD DE SORCIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO POR JALES MINEROS.....	62

6. RESULTADOS Y DISCUSION	65
6.1. CARACTERIZACION DE LOS RESIDUOS MINEROS	65
6.1.1 PARAMETROS GENERALES DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.....	65
6.1.2 CONCENTRACIONES TOTALES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO.....	70
6.1.3 CONCENTRACIONES SOLUBLES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO.....	77
6.1.4 IDENTIFICACION DE LAS FASES MINERALOGICAS PRESENTES.....	87
6.1.5 CONCENTRACION TOTAL DE CALCIO EN ALGUNAS MUESTRAS DE JALES MINEROS.....	91
6.1.6 ESPECTROMETRIA DE IR DE JALES MINEROS.....	93
6.1.7 TITULACIONES ACIDO-BASE DE JALES MINEROS.....	97
6.1.8 CURVAS INTENSIDAD/POTENCIAL DE JALES MINEROS.....	103
6.1.9 POTENCIAL ELECTROQUIMICO DE JALES MINEROS.....	110
6.2. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN DE LOS RESIDUOS MINEROS.....	115
6.2.1 ARSÉNICO.....	115
6.2.2 COBRE.....	118
6.2.3 PLOMO.....	123
6.2.4 ZINC.....	127
7. CONCLUSIONES.....	132
8. BIBLIOGRAFIA.....	135

CAPÍTULO 1. RESUMEN

**PAGINACION
DISCONTINUA**

1 RESUMEN

Los jales producto del beneficio de minerales, pueden presentar el gran inconveniente de contener concentraciones elevadas de elementos potencialmente tóxicos. Entre los más perjudiciales hay que destacar al arsénico, cadmio, cobre, cromo, plomo y zinc. Sus efectos nocivos son perjudiciales para la salud pública debido a que muchos organismos, base de la cadena trófica, entre ellos, bacterias, hongos, levaduras, algas, plantas e incluso animales superiores, pueden bioacumularlos o facilitar su movilidad.

En el presente trabajo se realizó una investigación que formará parte de la evaluación del riesgo de contaminación asociada a jales mineros, ya que solamente se estima el grado de peligrosidad relacionado con la presencia y grado de solubilidad de metales pesados y arsénico, bajo condiciones simuladas en el laboratorio.

Las muestras de residuos mineros fueron analizadas mediante un conjunto de técnicas analíticas, dentro de las cuales se encuentran: absorción y emisión atómica, difracción de rayos X, potencial electrocinético, infrarrojo con transformada de Fourier, voltamperometría, mediciones de pH, conductividad y potencial de óxido-reducción.

Los resultados indican la presencia de altos contenidos de As, Pb, Cu y Zn en las muestras de residuos mineros, sin embargo, en varios casos se observa que la cantidad soluble de estos elementos potencialmente tóxicos, al realizar la prueba descrita por el método *ASTM 3987*, llega a ser despreciable frente a la total, lo que aparentemente disminuye su riesgo. Además se observa que la solubilidad de los metales pesados y arsénico depende del pH del medio, el cual está controlado por la presencia de especies minerales con propiedades ácidos-base, por lo que el mecanismo de estabilización de EPT's en las muestras de residuos mineros depende de la composición de la muestra. Con base en los estudios de sorción y de potencial electrocinético realizados a las muestras de jales mineros, se puede señalar que el fenómeno de retención de As, Pb, Zn, y Cu es consecuencia de un conjunto de efectos, entre los cuales se pueden mencionar la precipitación, coprecipitación, atracciones electrostáticas y la posible formación de complejos insolubles.

CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN

2 INTRODUCCIÓN

La industria metalúrgica genera residuos entre los que destacan los jales mineros, cuya disposición final no adecuada puede tener un significativo impacto ambiental debido a los procesos de oxidación. Al ser los jales el producto de la trituración y molienda de los minerales, una vez que se han recuperado los metales económicos mediante procesos físicos y químicos, reflejan la composición química y mineralógica que el yacimiento.

Los jales de minerales sulfurosos en interacción con agua y aire se pueden oxidar, convirtiéndose en compuestos químicos inestables con la subsecuente producción de disoluciones ácidas y la liberación de los elementos que los conforman. Sin embargo, existen procesos secundarios que permiten la retención de los elementos liberados durante la oxidación y la neutralización de los drenajes ácidos.

Para realizar la evaluación del riesgo asociado a jales mineros es necesario conocer su peligrosidad y realizar el estudio de vulnerabilidad de diversos receptores abióticos. En este trabajo se procederá con el estudio de la peligrosidad relacionada a la presencia de metales pesados y arsénico, considerando el contenido total y soluble, además de la elucidación de los posibles mecanismos de estabilización de EPT's.

CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

- Caracterizar por medio de diversas técnicas analíticas los residuos mineros sulfurados de tres zonas mineras del país y describir los posibles mecanismos de retención de metales pesados y arsénico en éstos

3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener información acerca de la posible peligrosidad asociada a la presencia de metales pesados y arsénico en las muestras de jales mineros, la cual formará parte de una propuesta de evaluación de riesgo
- Evaluar el efecto del pH sobre la disponibilidad de metales pesados y arsénico en las muestras de jales mineros
- Evaluar la capacidad de sorción de plomo, zinc, cobre y arsénico por las muestras de jales mineros sulfurados.

CAPÍTULO 4. GENERALIDADES

4 GENERALIDADES

4.1 DEFINICIÓN, MODO DE OCURRENCIA Y ASOCIACIÓN DE LOS MINERALES

Los minerales son sustancias naturales sólidas, principalmente formadas mediante procesos inorgánicos. Tienen una composición química característica, que puede ser variable dentro de ciertos límites. Existe una disposición atómica fija (retículo cristalino) específica para cada mineral⁽²⁰⁾.

4.1.1 Minerales de vetas⁽²⁴⁾

Una veta típica consiste de un depósito mineral que ha llenado la fisura de una roca y muestra límites perfectamente definidos. El contenido mineral de las vetas, depende principalmente de la composición química de las aguas de las que han cristalizado sus minerales. Los sulfuros forman tal vez el grupo químico más característico de minerales que se encuentran en las vetas. En la *tabla 1* se muestran algunos de ellos.

Mineral	Composición
Pirita	FeS_2
Galena	PbS
Calcopirita	$CuFeS_2$
Esfalerita	ZnS
Pirrotita	$Fe_{1-x}S$ $0 < x < 0.2$
Arsenopirita	$FeAsS$

Tabla 1. Lista de algunos minerales sulfurados.



Además de éstos, existen otro tipo de minerales denominados *ganga* o *de grupo*, los cuales, no tienen un valor comercial en particular y dentro de ellos se pueden mencionar el cuarzo SiO_2 , la calcita $CaCO_3$ y la dolomita $CaMg(CO_3)_2$.

4.1.2 Minerales primarios y secundarios⁽²⁴⁾

Los minerales primarios de vetas son aquellos que fueron originalmente depositados por aguas ascendentes en las fisuras de las rocas. Los minerales metálicos primarios son comparativamente poco numerosos dentro de los cuales se pueden mencionar la piritita FeS_2 , calcopiritita $CuFeS_2$, galena PbS , esfalerita ZnS y arsenopiritita $FeAsS$.

Los minerales secundarios de veta han sido formados a partir de los minerales primarios, generalmente por reacciones de oxidación. Dentro de éstos se pueden citar la limonita $Fe_2O_3(OH)_6$, calcocita Cu_2S , cuprita Cu_2O , cerusita $PbCO_3$, anglesita $PbSO_4$, smithsonita $ZnCO_3$ y calamita $H_2(Zn_2O)SiO_4$.

4.1.3 Características de algunos minerales sulfurados⁽²⁰⁾

4.1.3.1 Arsenopiritita ($FeAsS$)

- ... *Sistema cristalino:* Monoclínico
- ... *Densidad:* 5.9-6.2 g/cm³
- ... *Aspecto:* Cristales prismáticos alargados y estriados, pseudorrómbicos debido a la formación de maclas, en forma de "punta de lanza" o polimaclados en "estrella"
- ... *Ambiente de formación:* En yacimientos de sulfuros de primera segregación magmática (con oro y cobalto) e hidrotermales de alta temperatura (con oro, plata y níquel). Es también frecuente en yacimientos metamórficos de contacto.

4.1.3.2 Calcopirita (CuFeS_2)

- ↳ *Sistema cristalino:* Tetragonal
- ↳ *Densidad:* 4.2-4.3 g/cm^3
- ↳ *Aspecto:* Pequeños cristales biesfenoidales pseudotetraédricos de color amarillo oscuro. Son abundantes las maclas laminares. El análisis por rayos X muestra que tiene una estructura similar a la esfalerita, las capas de átomos de zinc en ese mineral estarán sustituidos por capas alternadas de átomos de cobre y hierro
- ↳ *Ambiente de formación:* Es un constituyente original de las rocas ígneas, pero también se encuentra en depósitos metamórficos de contacto, asociado a la pirrotina, blenda, cuarzo, arsenopirita y pirita.

4.1.3.3 Esfalerita (ZnS)

- ↳ *Sistema cristalino:* Cúbico
- ↳ *Densidad:* 3.9-4.2 g/cm^3
- ↳ *Aspecto:* Cristales tetraédricos con bordes a menudo redondeados, de color variable entre amarillo y pardo rojizo
- ↳ *Ambiente de formación:* Se encuentra en depósitos metamórficos de contacto en los que las menas de sulfuro se han derivado de alguna intrusión ígnea y depositado generalmente por sustitución en alguna roca adyacente, especialmente de tipo sedimentario. Se halla como vetas en rocas eruptivas, sedimentarias y metamórficas, asociada con pirita, galena, calcopirita, fluorita, calcita y dolomita.

4.1.3.4 Galena (PbS)

- ↳ *Sistema cristalino:* Cúbico
- ↳ *Densidad:* 7.2-7.6 g/cm^3
- ↳ *Aspecto:* Son muy frecuentes los cristales cúbicos de color gris plomizo

- ↳ *Ambiente de formación:* En la mayoría de las ocasiones es un mineral hidrotermal de media temperatura en asociación con esfalerita y argentita. Se le encuentra también en ambientes sedimentario y metamórfico.

4.1.3.5 Pirita (FeS_2)

- ↳ *Sistema cristalino:* Cúbico
- ↳ *Densidad:* 5.0-5.2 g/cm³
- ↳ *Aspecto:* Cristales cúbicos estriados y octaédricos de color amarillo oscuro
- ↳ *Ambiente de formación:* Se encuentra en rocas de todas las edades y tipos, siendo más común en las rocas metamórficas y sedimentarias. Los minerales que están asociados con pirita son muchos y de diversos caracteres. Entre los sulfuros se encuentran comúnmente calcopirita, galena, arsenopirita, covellita, marcasita y esfalerita.

4.2 JALES MINEROS

4.2.1 Origen⁽¹⁷⁾

Generalmente las menas de sulfuros contienen una gran cantidad de minerales denominados ganga, lo que hace necesario el empleo de métodos de extracción con la finalidad de separar y concentrar los minerales metálicos. Para ello, uno de los métodos de separación más utilizados es el proceso de flotación, durante el cual, las menas son finamente molidas ($\approx 200 \mu\text{m}$). El molido final es mezclado con agua y con un agente colector, este último recubre selectivamente la superficie de las partículas del mineral y lo hace hidrofóbico. Cuando se burbujea aire a través de la mezcla, las partículas de mineral recubiertas ascienden o flotan y pueden ser separadas. La mezcla residual se conoce como jales, los cuales son depositados en lugares llamados presas de jales.

4.2.2 Características⁽²⁸⁾

Al ser los jales el producto de la trituración y molienda de los minerales, una vez que se han recuperado los metales económicos mediante procesos físicos y químicos, reflejan la composición química y mineralógica que el yacimiento de origen.

Dentro de las principales características de los jales sulfurados se puede mencionar que:

- ☞ Tienen altos contenidos de sulfuros
- ☞ Su tamaño de partícula puede ser menor que 0.1 mm
- ☞ Presentan valores de pH uniformes a lo largo de zonas horizontales
- ☞ El proceso de oxidación generalmente comienza después de que su deposición termina
- ☞ La filtración de oxígeno es lenta y uniforme.

4.2.3 Impacto ambiental

Generalmente los jales contienen una amplia variedad de minerales sulfurados, los cuales, cuando se encuentran expuestos al aire pueden oxidarse liberando especies iónicas y generando disoluciones conocidas como drenajes ácidos de mina (DAM), que son contaminantes potenciales de suelos y mantos freáticos^(17 y 25).

4.2.3.1 Factores que controlan el DAM⁽²⁶⁾

Los factores que controlan el drenaje ácido se pueden organizar en tres grupos:

-  *Primarios*
-  *Secundarios*
-  *Terciarios*

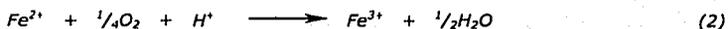
Los factores *primarios* son los que involucran la generación de ácido como consecuencia de las reacciones de oxidación y dentro de ellos se incluyen: el tipo de minerales sulfurados presentes, el agua, el oxígeno, el ion Fe^{3+} , las bacterias que catalizan las reacciones de oxidación y el calor generado durante este proceso^(8 y 19). Se sabe que cada mineral sulfurado tiene una velocidad de oxidación diferente. El agua sirve como reactivo y forma parte del medio de cultivo de las bacterias involucradas en este proceso. El oxígeno, además de ser también un reactivo, mantiene condiciones favorables para la catálisis de oxidación bacteriana en valores de pH menores a 3.5. La oxidación de sulfuros se reduce de manera importante cuando la concentración de oxígeno en los poros de los residuos mineros es menor al 1 ó 2 por ciento. Además, como la reacción de oxidación es exotérmica, se genera una gran cantidad de calor que es disipado por conducción y convección.

Los factores *secundarios* controlan los productos de los procesos de oxidación, involucran la presencia de especies minerales como calcita y dolomita, que pueden neutralizar el ácido producido por la descomposición de los sulfuros presentes^(4 y 23).

Los factores *terciarios* se atribuyen a la naturaleza física del material y entre éstos se pueden mencionar: el tamaño de partícula, la permeabilidad y las características de intemperismo. El tamaño de partícula juega un papel importante debido a que involucra el área superficial que puede estar en contacto con agua y aire. El área superficial es inversamente proporcional al tamaño de partícula, por lo que un grano fino tiene una mayor área de superficie. En contraposición, partículas de menor tamaño limitan el paso de agua y disminuyen el flujo de oxígeno hacia el interior de los jales mineros.

4.2.3.2 Procesos de oxidación de minerales sulfurados

La pirita es el principal mineral asociado con la generación de DAM. La descomposición de este mineral depende de su morfología, de su cristalinidad y del tamaño de partícula. Se sabe que las formas cristalinas están menos sujetas a la oxidación que las amorfas. Las reacciones involucradas en la descomposición de la pirita en presencia de agua y oxígeno se muestran a continuación:



Como se puede observar, la pirita puede permanecer en estado reducido si se encuentra en condiciones anaerobias. Se sabe que los drenajes ácidos pueden presentarse cuando la mena se encuentra en estado natural, sin embargo, los DAM ocurren con mayor frecuencia como resultado de las actividades mineras, ya que éstas incrementan el área de superficie que puede estar en contacto con agua y con aire.

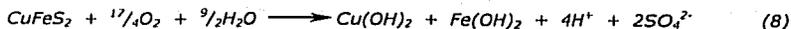
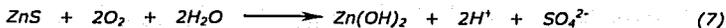
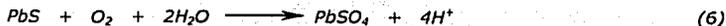
El paso limitante de la reacción de descomposición de la pirita es la oxidación del ion Fe^{2+} . Existe un ciclo de propagación entre las reacciones (2) y (3), ya que el ion Fe^{3+} , uno de los productos de la reacción (2), actúa como oxidante de la pirita en la reacción (3), y el Fe^{2+} generado en esta reacción, puede ser usado como reductor en la ecuación química (2). Como este proceso está limitado por la oxidación de la pirita, el área de superficie disponible determina la velocidad de la reacción⁽¹¹⁾.

Además, se sabe que los iones Fe^{3+} pueden reaccionar con otros minerales sulfurados incrementando la cantidad de cationes metálicos. Durante este proceso el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} , el cual se reoxida y puede precipitar como hidróxido férrico de acuerdo con la siguiente reacción:



La aparición del precipitado dependerá de la cantidad presente de Fe^{3+} y del pH del medio.

A continuación se presentan las reacciones de oxidación de otros minerales sulfurados como son: arsenopirita (5), galena (6), esfalerita (7) y calcopirita (8)^(2 y 13).

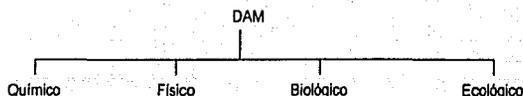


Las reacciones 5 y 6 se llevan a cabo en medio ácido, mientras que las 7 y 8 en medio cercano a la neutralidad.

Otro factor de importancia en la oxidación de minerales sulfurados es la presencia de bacterias, ya que algunas actúan como catalizadores acelerando la descomposición de estas especies. Hay que destacar que la velocidad de las reacciones 1 y 2 se incrementa principalmente por la presencia de estos microorganismos ⁽¹²⁾.

4.2.3.3 Efectos del DAM⁽¹¹⁾

Los principales efectos del drenaje ácido de mina se pueden describir en cuatro ámbitos:



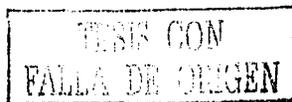
A continuación se describen los efectos del DAM para cada uno de ellos:

Químico:

- ☞ Los DAM incrementan la acidez del medio, lo que provoca la disminución de los valores de pH
- ☞ Hay consumo de las especies con propiedades básicas
- ☞ Se incrementan las concentraciones de los metales solubles y arsénico.

Físico:

- ☞ Se genera turbidez,
- ☞ Sedimentación y



- Adsorción de metales en sedimentos
- Se presenta una disminución de la penetración de la luz.

Biológico:

- Alteraciones en la reproducción y muerte de especies sensibles
- Toxicidad aguda y crónica
- Deterioro del balance ácido-base en organismos
- Migración de especies.

Ecológico:

- Modificación del hábitat
- Bioacumulación en la cadena alimenticia
- Pérdida de la fuente de alimentación
- Eliminación de especies sensibles
- Modificación de la cadena alimenticia.

4.2.3.4 Toxicidad de arsénico, plomo, cobre y zinc

4.2.3.4.1 Arsénico

Se conoce que las principales rutas de exposición de las personas al arsénico son la ingesta y la inhalación, este elemento es acumulable en el organismo por contacto crónico. A ciertas concentraciones provoca alteraciones en la piel y en aparato circulatorio, con efectos secundarios en los sistemas nervioso, respiratorio y digestivo, acumulación en los huesos, músculos y piel, y en menor grado en hígado y riñones. Se sabe que la toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación, de su estructura química y de la solubilidad en el medio biológico. El arsénico inorgánico trivalente es diez veces más tóxico que el pentavalente, debido a que los compuestos con As^V tienen un menor efecto en las actividades enzimáticas, pero in vivo éstos pueden ser reducidos a compuestos trivalentes. La dosis letal para adultos es de 1-4 mg As/Kg⁽⁴⁾.

4.2.3.4.2 Plomo

El plomo es muy peligroso porque puede acumularse en el organismo, entra en él básicamente por inhalación y por ingestión (accidental y/o indirecta), solo algunos compuestos del plomo pueden penetrar por vía dérmica. Los síntomas aparecen como consecuencia de una intoxicación crónica (por un contacto o exposición prolongada) o por una intoxicación accidental de gran cantidad. El plomo inhibe las enzimas básicas necesarias para la producción de sangre, de modo que el primer síntoma es la anemia que se manifiesta por fatiga, taquicardia, vértigos, mareos, etc. Esto sucede con valores cercanos a los 50 $\mu\text{g/L}$ de sangre. Cuando se superan estos valores y se acercan a los 60 $\mu\text{g/L}$ de sangre, aparecen afectaciones neurológicas graves como la encefalopatía y por encima de los 80 $\mu\text{g/L}$ de sangre se pueden ver afectados los órganos digestivos con graves trastornos. El hígado y los riñones también sufren considerablemente por este tipo de intoxicaciones^(b y c).

4.2.3.4.3 Cobre

En animales, la inhalación de polvos de cobre ha causado la hemólisis de eritrocitos, se sabe que su ingesta puede provocar cirrosis de hígado y páncreas, además de daño de las células del riñón. El sulfato y cloruro de cobre están reportados como causantes de irritación de la piel. Sin embargo, el cobre como elemento no está considerado como tóxico⁽¹⁶⁾.

4.2.3.4.4 Zinc

El zinc no es un elemento inherentemente tóxico. Sin embargo, algunas de sus sales como cromatos y arseniatos están considerados como carcinógenos. La continua administración de sales de zinc en pequeñas dosis no causa efectos en los humanos, excepto en aquellos que presentan desórdenes digestivos y se sabe que algunas sales solubles de zinc pueden causar náusea y vómito⁽¹⁶⁾.

4.2.4 Estabilización

La cantidad de ácido generado por la descomposición de los minerales sulfurados depende de la composición mineralógica de los jales. Los minerales de carbonatos como calcita ($CaCO_3$) y dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) pueden neutralizar la cantidad de H^+ producidos en el proceso de oxidación, por lo que los DAM comúnmente se generan donde se encuentran ausentes o en una cantidad deficiente. La reacción química involucrada en la oxidación de la pirita en presencia de carbonatos es la siguiente:



Por lo que la neutralización ácida incrementa el valor de pH y causa la disolución de los carbonatos. Cabe mencionar que el consumo de protones no se puede atribuir únicamente a la cantidad presente de carbonatos, ya que pueden existir otros minerales como los hidróxidos y los aluminosilicatos que también pueden reaccionar con los iones H^+ .

Se sabe que los precipitados de Fe juegan un papel importante en la estabilización de metales pesados y arsénico, ya que actúan como una barrera que restringe el movimiento de los elementos potencialmente tóxicos (EPT's) a través de los jales, por lo que el consecuente impacto ambiental de los residuos es minimizado. Los precipitados de Fe^{3+} (principalmente oxihidróxidos) tienen una gran capacidad de adsorción y coprecipitación para Cu y Zn, mientras que los oxihidróxidos de Fe tienen una gran afinidad por el arsénico en ambientes acuáticos^(3 y 6).

Además, los precipitados de Fe se integran en los poros de los jales mineros cementándolos, lo que genera una barrera de difusión de gas. El coeficiente de difusión de O_2 en jales no cementados es de $2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, mientras que para uno cementando es de $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Esto indica que la presencia de precipitados de Fe genera un ambiente más anaerobio, por lo que la oxidación de los jales se vuelve más lenta⁽¹⁷⁾.

La importancia de confinar los jales en medios de pH neutro o casi neutro, previene la lixiviación de metales pesados, ya que se tiene un menor grado de solubilidad de los EPT's, además de que también se provoca una disminución en la velocidad de oxidación. Esto se puede lograr por adición de carbonatos durante la deposición o la remediación de los residuos mineros^(12 y 14).

4.2.5 Predicción del DAM^(d y e)

4.2.5.1 Importancia de la Predicción

La predicción del potencial de generación ácida y lixiviación de metales es muy importante desde una perspectiva ambiental y también desde la económica. La identificación prematura de los materiales potencialmente generadores de ácido y el desarrollo de un plan de manejo adecuado de los desechos, pueden reducir considerablemente los problemas ambientales a largo plazo y los costos de las medidas correctivas.

El enfoque actual en la predicción de la calidad de drenaje es semiempírico, se utilizan pruebas de laboratorio para simular las reacciones de generación de ácido en una presa de jales. Posteriormente, estos datos son extrapolados a las condiciones de campo, sobre la base de una interpretación de la relación entre valores de pruebas de laboratorio y condiciones de campo, y los factores físicos y químicos que controlan el DAM.

Existen dos objetivos o etapas principales en las pruebas de predicción:

- ☐ la caracterización del residuo minero
- ☐ la caracterización del agua de drenaje

4.2.5.2 Tipos de pruebas

Se utilizan tres tipos de pruebas para la predicción del DAM:

- pruebas estáticas para determinar las propiedades geoquímicas del material
- pruebas de extracción del lixiviado para determinar el total de componentes solubles y
- pruebas cinéticas para determinar el comportamiento geoquímico del material a través del tiempo.

4.2.5.2.1 Pruebas Estáticas

El objetivo de la prueba estática es caracterizar el potencial de generación de ácido de una muestra. Muchas de estas pruebas pueden utilizarse para caracterizar el material y, a partir de ello, seleccionar las muestras que servirán para pruebas (cinéticas) posteriores.

Una prueba estática define el balance entre los minerales potencialmente generadores de ácido y aquellos potencialmente consumidores de ácido en una muestra. Los minerales que producen ácido son por lo general minerales sulfurosos reactivos. Los minerales que consumen ácido son principalmente carbonatos, aunque los hidróxidos, silicatos y arcillas también pueden proporcionar un efecto de neutralización. En teoría, una muestra será generadora neta de ácido sólo si su potencial para la generación de este excede su potencial de neutralización.

Las pruebas estáticas solamente son útiles para predicciones cualitativas del DAM, ya que no están diseñadas para tratar las características geoquímicas que dependen del tiempo, las cuales controlan la calidad del agua de drenaje. Se requiere de las pruebas cinéticas para determinar la velocidad, la magnitud de la oxidación y la generación de ácido, así como para la predicción de la calidad de agua.

Dentro de las pruebas estáticas se pueden mencionar:

- ↳ El análisis del contenido metálico de la muestra sólida

- h) La medición del pH en pasta
- h) Balance ácido-base.

El análisis del contenido metálico se realiza para identificar de manera cualitativa y cuantitativa los componentes del residuo minero.

El valor de pH en pasta de la muestra se utiliza para establecer si antes del análisis ha ocurrido generación de ácido. Por lo general, si el valor del pH es mayor que 8, la muestra probablemente contenga carbonatos reactivos, si es menor que 5 probablemente haya habido generación de ácido en la muestra o en el material circundante.

El balance ácido-base es un procedimiento que permite determinar los valores de potencial de generación de ácido (*PA*) y de neutralización (*PN*), con lo cuales se puede calcular el potencial neto de neutralización (*PNN*):

$$PNN = PN - PA$$

Los valores de *PNN* y el cociente *PN/PA* se comparan con valores preestablecidos. En teoría, una muestra es generadora de neta de ácido si su *PNN* es menor que cero y su relación *PN/PA* es mayor que dos.

Para conocer el valor del potencial de neutralización (*PN*) el residuo minero se hace reaccionar con un ácido mineral previamente estandarizado. Se determina el equivalente de la base contenida en la muestra mediante la cantidad del ácido consumido y el *PN* se expresa en kg de CaCO_3 por tonelada de muestra.

El valor del potencial de ácido tiene que ver con el contenido de azufre en la muestra. Dependiendo del procedimiento utilizado para su determinación se puede expresar en Kg de H_2SO_4 /tonelada de muestra o kg de CaCO_3 /tonelada de muestra. El *PA* se calcula mediante:

$$PA = \% \text{ de azufre total} \times 31.25$$

Sin embargo, es importante reconocer que el análisis de azufre total incluye todas las especies sulfuradas además de los sulfatos, por lo que el cálculo de la acidez a

partir del contenido total de azufre puede sobreestimar la cantidad que realmente es generadora de ácido, ya que el azufre presente en forma de sulfato, no contribuirá a la generación de ácido. Un cálculo más realista del PA deberá basarse sólo en el azufre como sulfuro, es decir:

$$PA = \% \text{ de azufre como sulfuro} \times 31.25$$

4.2.5.2.2 Pruebas de Extracción

Las pruebas de extracción de lixiviado a corto plazo se utilizan para determinar los constituyentes solubles en una muestra. Al exponerse al aire, comenzará la oxidación de todo producto oxidable expuesto contenido en las muestras de residuos mineros. La velocidad de oxidación y la acumulación de productos de oxidación dependerá de las condiciones de disponibilidad de aire y agua, y de las condiciones de lixiviación a las cuales están sometidos los jales mineros.

Estos procedimientos de extracción, proporcionan información cualitativa y cuantitativa de los elementos solubles en un material bajo ciertas condiciones, así como de la magnitud de la generación de ácido que ya ha ocurrido en la muestra. Los valores de concentraciones solubles de varios elementos obtenidos mediante las pruebas de extracción de lixiviado a corto plazo, pueden constituir un problema para la calidad del agua que se libera de residuo minero inmediatamente después de colocarlo en las presas de jales.

En forma resumida, una prueba de cuantificación de especies solubles consiste en poner en contacto el residuo minero con un disolvente llamado extractante en una relación 1:20 durante un periodo de agitación de 18 hrs. Posteriormente, el lixiviado obtenido se analiza generalmente por absorción atómica.

4.2.5.2.3 Pruebas cinéticas

Las pruebas cinéticas geoquímicas constituyen la tercera etapa de un programa de predicción o de evaluación del asiento minero. Los objetivos de estas pruebas son: la confirmación del potencial de generación de ácido y la predicción de la calidad del

agua de drenaje, a corto y a largo plazo en las presas de jales. En este tipo de pruebas, las muestras de residuos mineros son sometidas a condiciones óptimas de oxidación, con la finalidad de reafirmar el potencial para generar acidez, determinar las velocidades de generación de ácido, oxidación de sulfuros, neutralización y agotamiento de metales y, además, con el fin de probar las técnicas de control/tratamiento.

Mientras que las pruebas estáticas proporcionan información sobre las características del residuo minero y el potencial total para la generación de ácido, independientemente del tiempo, las pruebas cinéticas definen explícitamente las velocidades de reacción tanto para la disolución de metales, como para la generación de ácido y lixiviación a través del tiempo y bajo condiciones específicas.

Sin embargo, si bien las pruebas cinéticas indican el comportamiento geoquímico dependiente del tiempo de una muestra por un periodo de semanas o meses, la predicción de la calidad del agua deberá realizarse para un periodo de años en el futuro. El pronóstico a largo plazo de la calidad del drenaje sólo será posible a través de modelos matemáticos cuantitativos que puedan extrapolar con confiabilidad los resultados más allá del momento de las pruebas.

Las pruebas cinéticas se pueden clasificar en dos grupos:

- 1) pruebas controladas a pequeña escala (realizadas en un laboratorio)
- 2) pruebas de intemperismo a gran escala (realizadas en el lugar de depósito de los jales mineros)

Ambos tipos de pruebas han sido utilizadas para determinar la generación de ácido y la calidad del agua de drenaje. Las pruebas controladas tienen la ventaja de mantener condiciones constantes conocidas, pero no son necesariamente representativas de las condiciones de campo. Mientras que las de intemperismo en parcelas de prueba de campo pueden considerarse más representativas que las pruebas controladas debido a las condiciones climáticas naturales bajo las cuales se realizan, sin embargo, en vista de que los resultados varían a medida que las condiciones climáticas cambian, la interpretación y extrapolación de los resultados es más complicada.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE JALES MINEROS

4.3.1 Espectrometría de absorción atómica⁽²⁶⁾

Esta técnica se basa en la medición de la radiación óptica absorbida por átomos de elementos en el estado gaseoso. Cuando un vapor atómico de un elemento en estado basal absorbe una radiación de frecuencia característica, la intensidad de radiación original es atenuada. Mientras que la radiación absorbida excita los electrones del estado basal a niveles de mayor energía (Figura 1). El grado de absorción es una medida cuantitativa de la concentración de los átomos en estado fundamental en el vapor. Esta transición de energía corresponde a radiación en las regiones UV y visible del espectro electromagnético.

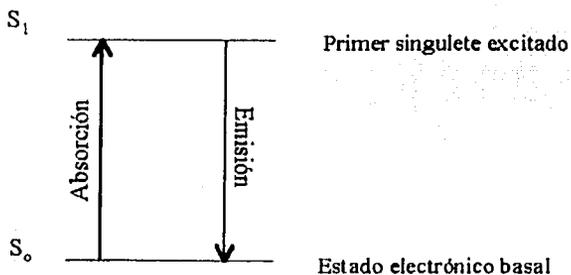


Figura 1. Transiciones electrónicas atómicas por efecto de radiación electromagnética.

La absorción de radiación (A) de una frecuencia particular por un vapor atómico, es directamente proporcional a la concentración de los átomos (C), de acuerdo con la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon l C$$

donde ϵ es el coeficiente de absorptividad molar y l la longitud del paso óptico.

La atomización de una muestra se logra mediante el uso de una flama o de un horno de grafito.

Por lo descrito con anterioridad, esta técnica sirve para el análisis cualitativo y cuantitativo de muestras de origen desconocido. Se pueden identificar sus constituyentes debido a que cada elemento posee una serie característica de líneas de absorción de energía cuyos valores de longitud de onda (λ) son conocidos, mientras que con la ayuda de una curva de calibración a cierto valor de λ es posible determinar sus concentraciones.

4.3.2 Espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP)⁽²⁶⁾

Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene cationes y electrones, la concentración de ambos es tal que su carga neta es de cero. La fuente del plasma acoplado inductivamente se denomina antorcha y las muestras se introducen en ella mediante un flujo de argón. El proceso de atomizado es más completo que cuando se utilizan métodos de flama, debido a que se alcanzan temperaturas comprendidas entre 4000 y 8000 K. La mayoría de los elementos presentan varias líneas de emisión que se pueden utilizar para su identificación y cuantificación, su selección dependerá de los elementos que hallen en la muestra y de la posibilidad de solapamiento de líneas. Las curvas de calibrado en espectrometría de emisión de plasma consisten una representación gráfica de la intensidad de corriente en función de la concentración del analito. En las fuentes de plasma, las interferencias químicas y de matriz son significativamente menores que con otros atomizadores, sin embargo, a concentraciones bajas del analito, la emisión de fondo debida a la recombinación de iones de argón con electrones es lo suficientemente intensa como para requerir correcciones. Dado que los espectros de ICP para muchos elementos son muy ricos en líneas, se producen interferencias espectrales debido al solapamiento de líneas. Para evitar este tipo de error se requiere conocer todos los componentes que previsiblemente están presentes en la muestra.

4.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. También se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente 10^{-5} a 100 \AA (Figura 2).

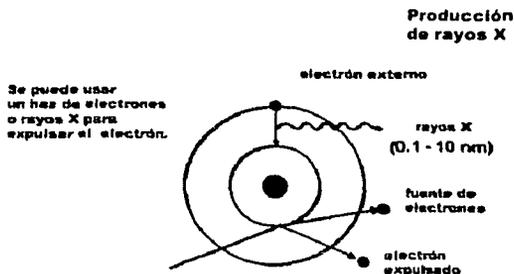
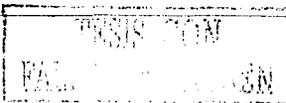


Figura 2. Producción de rayos X.

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se conoce como tubo de rayos X. Consta básicamente de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje aplicado a través de los electrodos acelera los electrones hacia el ánodo, al cual también se le llama anticátodo o blanco. Los rayos X son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Los anticátodos más utilizados están hechos de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno.

En la mayoría de los experimentos de difracción se utiliza la línea de emisión $K\alpha$ del elemento del ánodo, la cual es previamente aislada con la ayuda de un filtro⁽⁷⁾.



El experimento de difracción de rayos X conocido como "método de polvos" está orientado a la identificación de los compuestos químicos presentes en una muestra policristalina. Los objetivos principales de este método son:

- Conocer la constitución de compuestos puros tales como minerales, compuestos orgánicos, organometálicos, inorgánicos, etc
- Identificar y determinar, a veces de manera cuantitativa, las fases presentes en las mezclas. Desde este punto de vista, se utiliza frecuentemente en campos como la metalurgia, geología, mineralogía, etc, con la ventaja de recuperar la muestra después de haber sido analizada.

4.3.3.1 Sistemas cristalinos

En el estado sólido, las sustancias están formadas por partículas (iones, moléculas, átomos) que ocupan posiciones más o menos fijas. Si estas posiciones se repiten en intervalos regulares en todas direcciones del espacio, se dice que la sustancia es *crystalina*; pero si la orientación de posiciones es irregular y a corta distancia, como en los vidrios, se dice que la sustancia es *amorfa* o *vitrea*.

Si se considera que un cristal está formado por partículas idénticas repetidas a distancias regulares en una distribución tridimensional, es posible imaginarlo con líneas paralelas a lo largo de cada una de las tres dimensiones, repetidas también a intervalos regulares, por lo que en sus intersecciones formarán paralelepípedos de igual tamaño y contenido, que se repetirán infinitamente en el espacio. Cada uno de estos paralelepípedos constituye una *celda unitaria*, caracterizada por sus aristas a , b , c y sus ángulos α , β , y γ (Figura 3).



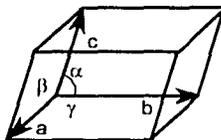


Figura 3. Parámetros de celda unitaria.

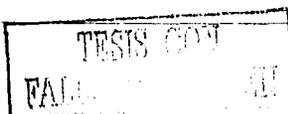
Como un medio cristalino es esencialmente periódico, contiene elementos de simetría tales como ejes, planos y centros, por lo que cada plano tiene la misma composición de átomos. Los *índices de Miller* representados por los símbolos hkl , sirven para establecer la localización y orientación de un plano. Por lo que es posible considerar al cristal como la repetición de los planos reticulares paralelos, a una misma distancia interplanar d conocida como familia de planos (hkl) . Es en estas familias donde tiene lugar la difracción de rayos $X^{(2)}$.

4.3.3.2 Ley de Bragg

Los cristales contruidos por familias de planos actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de la difracción. La representación es similar a la reflexión de la luz en un espejo, aunque con algunas diferencias, entre otras: los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos reflejados de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase. Si el espaciamento interplanar se denomina d esta condición se expresa por:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

ecuación conocida como Ley de Bragg (Figura 4), donde n = número entero.



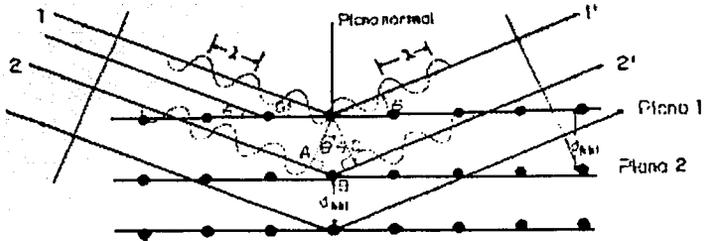


Figura 4. Ley de Bragg.

Diferencia en la trayectoria: Δ

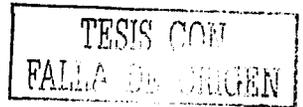
$$\Delta = ABC; \Delta = 2AB$$

Pero:

$$AB = d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

Por lo que:

$$\Delta = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta$$



Si los planos dispersan el haz de rayos X en fase, Δ debe de ser un número entero de longitudes de onda, λ ; es decir, $n\lambda$ donde n es un número entero, por lo tanto, la condición para la dispersión en fase es $n\lambda = \Delta$. Lo cual origina:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

d = distancia interplanar

θ = ángulo de Bragg

λ = longitud de onda de los rayos X incidentes

Esta expresión es fundamental para su aplicación en el método de polvos^(5 y 7).

4.3.3.3 Difractómetro de polvos

El Difractómetro está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción, el cuál está acoplado a un sistema de conteo y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. La radiación difractada recibida en el contador se transforma a pulsos electrónicos, los cuales son amplificados y alimentados a diversos circuitos para su medición, ya sea en cuentas por segundo o más comúnmente en una gráfica de intensidad vs. ángulo de difracción (2θ), a la que se denomina *difractograma* (Figura 5). Posteriormente, se procede a su interpretación utilizando un banco de datos integrado y con ello identificar el o los compuestos químicos presentes en la muestra⁽⁷⁾.

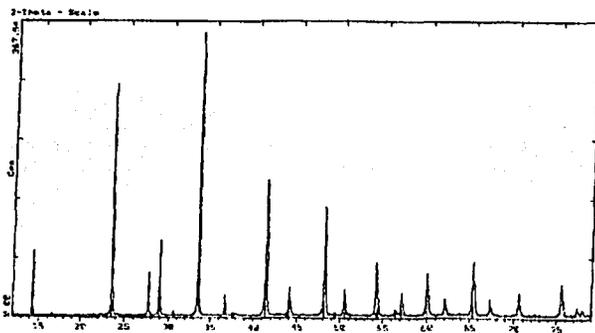


Figura 5. Difractograma de una muestra de composición desconocida.

4.3.4 Espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)⁽²⁶⁾

La región del infrarrojo abarca la radiación electromagnética con números de onda comprendidos entre $12,800$ y 10 cm^{-1} , que corresponden a las longitudes de onda de 0.78 a $1000\text{ }\mu\text{m}$. El espectro de infrarrojo se puede dividir en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, esta división se realiza debido a que cada zona tiene diferentes aplicaciones. Cabe mencionar que la región del infrarrojo medio es la que más se utiliza con fines cualitativos y cuantitativos.

La absorción de radiación en el infrarrojo modifica los estados *vibracionales* y *rotacionales* de las especies moleculares, cuando esto ocurre se presenta un cambio neto en el *momento dipolar*. El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre dos centros de carga. Una molécula vibra con una energía total equivalente a la energía potencial de estiramiento-compresión.

El mecanismo de absorción de energía se puede explicar con el *modelo del oscilador armónico*, el cual considera a una molécula diatómica como la unión de dos esferas unidas por un resorte. En el estado basal esta molécula presenta un movimiento de estiramiento-compresión con un cierto valor de energía potencial (E_0). Cuando esta especie absorbe radiación infrarroja su energía potencial aumenta, por lo que la molécula pasa de un nivel vibracional basal a uno excitado (*Figura 6*).

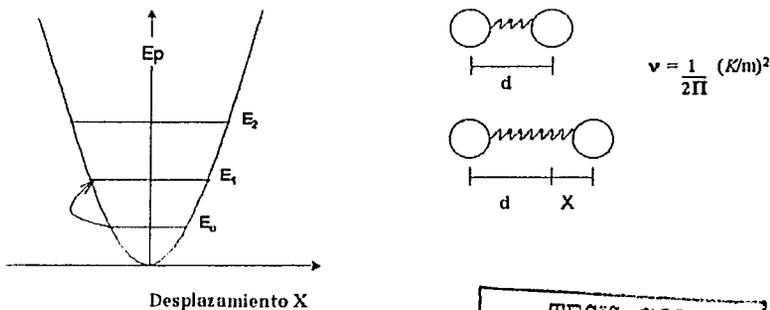


Figura 6. Modelo del oscilador armónico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como la energía está cuantizada, solamente se tendrán niveles de energía permitidos de acuerdo con una regla de selección ($\Delta n = \pm 1$). Estos niveles están representados con la siguiente ecuación:

$$E_n = (n + 1/2) h \nu \quad \text{donde } n = 1, 2, 3, \dots$$

En la *figura 6* se muestra que la frecuencia de vibración depende de la masa de las especies involucradas, por lo que cada grupo funcional presentará una frecuencia de vibración característica, lo que hace que esta técnica sirva para el análisis cualitativo de compuestos puros y mezclas. Es decir, los *espectros de infrarrojo* son el producto de la absorción de energía por los diferentes grupos moleculares y se representan como gráficos de % transmitancia vs número de onda (*Figura 7*).

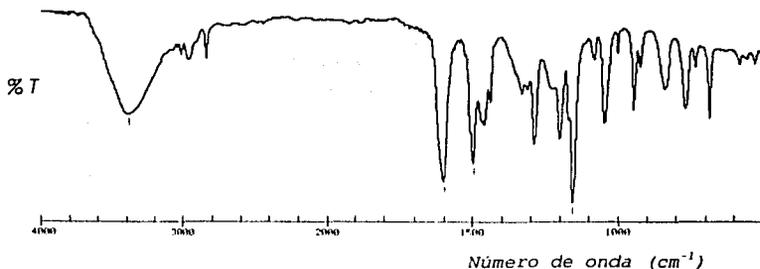


Figura 7. Espectro de infrarrojo de una muestra de composición desconocida.

Los espectrómetros de *FT-IR* tienen pocos elementos ópticos y carecen de rendijas que atenúen la radiación, por lo que prácticamente toda la potencia del haz llega a la muestra. Tienen un elevado poder de resolución y reproducibilidad de longitudes de onda (λ), lo que provoca que el solapamiento de señales sea mínimo. Una vez que el haz de *IR* atraviesa la muestra, todas las radiaciones llegan al mismo tiempo al detector, lo que disminuye el tiempo de análisis. Debido a esto, se puede

incrementar el número de barridos por muestra, lo que genera espectros mejor definidos con una buena relación señal/ruido.

4.3.5 Electroquímica

Una reacción electroquímica es la transformación que ocurre en disolución durante una operación que se llama *electrólisis*, es decir, es una reacción de oxidación o de reducción efectuada por medio de un electrodo que desempeña el papel de donador o receptor de electrones.

Para realizar una electrólisis se necesita:

- ☐ Una celda que contiene la disolución a electrolizar
- ☐ Una fuente de corriente
- ☐ Electrodo

Al existir un intercambio de electrones se genera el paso de corriente en la superficie de contacto que existe entre los electrodos y la disolución. El paso de corriente es el resultado de la migración de los iones bajo la influencia del campo eléctrico creado entre dos electrodos.

Las curvas intensidad potencial se generan cuando al realizar un barrido de potencial sobre la muestra se determina el valor de intensidad de corriente asociado a cada punto. La determinación de las curvas intensidad potencial por microelectrólisis en un régimen de difusión convectivo o estacionario constituye un método experimental que se llama *Voltamperometría*.

La voltamperometría se refiere a un conjunto de técnicas electroanalíticas en las cuales la información analítica se obtiene de medidas de la intensidad de corriente en función de un potencial aplicado al electrodo de trabajo. Las distintas técnicas voltamperométricas que se utilizan se caracterizan por la forma de aplicar el potencial al electrodo de trabajo, por el momento de la medida y por el material usado en su construcción.

En una determinación voltamperométrica se necesitan tres electrodos: el de trabajo o indicador, el de referencia y el auxiliar o contraelectrodo.

El voltaje aplicado en el electrodo de trabajo, es medido con respecto al potencial del electrodo de referencia.

El electrodo de referencia tiene un potencial constante, independiente de la composición de la disolución analizada y es no polarizable, es decir, su valor de potencial no cambia cuando circula una corriente pequeña.

El electrodo auxiliar es el que cierra el circuito, puede actuar como ánodo o cátodo dependiendo del comportamiento del electrodo de trabajo, está constituido de un material conductor y debe ser química y electroquímicamente inerte.

4.3.6 Potencial zeta ζ ⁽²⁷⁾

Cuando una disolución de un electrolito se pone en contacto con una superficie sólida cargada, ciertos mecanismos de estabilización a nivel de la intercara se llevarán a cabo. La intercara o interfase es la zona de pequeña dimensión que se forma entre la superficie del sólido y la disolución. En un principio, la superficie sólida tiene una carga definida y la disolución tiende a contrarrestarla con otra carga de la misma magnitud pero de signo diferente. Es decir, se forma una doble capa.

El concepto de la doble capa compacta fue introducido por el físico alemán Helmholtz, quién consideró como una aproximación útil, que todos los contralones que neutralizan la carga de la superficie sólida están situados en un plano. Pero el efecto de la agitación térmica, siempre presente, crea una doble capa difusa llamada de Gouy-Champan. El potencial dentro de esta doble capa difusa disminuye gradualmente desde la superficie sólida hasta el infinito, al principio con rapidez y luego más lentamente.

La doble capa difusa tiene la limitante de que al suponer cargas puntuales, las concentraciones iónicas calculadas cerca de la superficie cargada resultan extremadamente altas. Stern introdujo una corrección que toma en cuenta el tamaño finito de los iones en la primera capa iónica adyacente a la superficie cargada. En la teoría de Gouy y Champan se atribuye la difusividad de la doble capa al hecho de que la agitación térmica contrarresta, en parte, las atracciones electrostáticas entre la superficie y los contraiones. Sin embargo, en la teoría de Stern las fuerzas electrostáticas son tan fuertes, y además están reforzadas por las fuerzas de Van der Waals, que la agitación térmica no puede contrarrestarlas, por lo que parte de los contraiones quedan adheridos, en una capa compacta a la superficie cargada.

El potencial electrostático, es el trabajo necesario para traer desde el infinito a un punto definido y conocido, una unidad de carga en contra de las fuerzas electrostáticas.

El *potencial zeta o electrocinético* corresponde a la energía necesaria para traer una especie cargada al límite que separa la parte fija de la parte móvil de la doble capa, el cual se conoce como plano de corte (*Figura 8*). Se considera positivo cuando el potencial en la interfase es mayor que el potencial en la fase líquida y aumenta de la fase líquida a la interfase sólido-líquido.

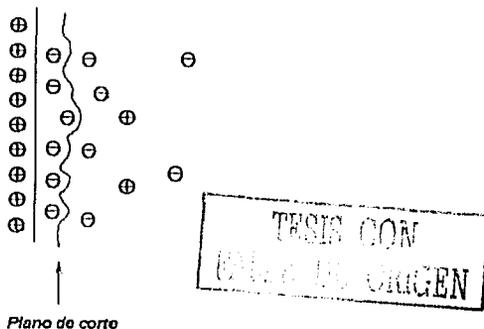


Figura 8. Representación esquemática de la doble capa.

Las medidas de potencial zeta se obtienen por medio de una microelectroforesis, para ello se utiliza un microscopio estereoscópico de alta calidad con la finalidad de observar las partículas dentro de una celda electroforética. La celda consiste de un tubo capilar de cuarzo en cuyos extremos o compartimentos se conectan los electrodos de platino y sobre éstos se aplica una diferencia de potencial, la cuál crea un campo eléctrico a través de la celda. Las partículas cargadas se mueven en el campo y su velocidad y dirección están relacionadas con su potencial zeta.

Al medir el potencial de una partícula que se mueve a través de una disolución (potencial en el plano deslizante o PZ), se obtiene el valor del potencial a cierta distancia de la superficie (ya que es importante recordar que PZ no es el potencial de superficie), por lo que su valor cualitativo es realmente más importante que el cuantitativo.

El conocer el valor del potencial zeta ayuda a optimizar el uso excesivo de reactivos de flotación, floculantes, dispersantes, etc.

4.4 SORCIÓN

4.4.1 Adsorción⁽²⁷⁾

Cuando una superficie sólida entra en contacto con un vapor o una sustancia disuelta, una parte de esta última se puede unir a la superficie en forma de una capa adsorbida.

Al sólido generalmente se le llama adsorbente y a la sustancia que forma la capa adsorbato. La adsorción es un fenómeno de interfase y hay que diferenciarlo de aquel en el cual el adsorbato penetra hasta el interior de la fase sólida.

4.4.2 Tipos de adsorción^(18 y 27)

Las sustancias adsorbidas pueden estar retenidas en la superficie por fuerzas de distinta naturaleza. Si estas fuerzas son análogas a las de enlace químico, atracción coulombica de iones de carga opuesta o formación de enlace coordinado o covalente, el proceso se llama *adsorción química*. Este tipo de adsorción se limita usualmente a una sola capa de moléculas (monocapa) enlazadas en la superficie.

Sin embargo, hay muchos casos en los que las fuerzas que originan el fenómeno son del tipo de Van der Waals y entonces se trata de una *adsorción física*. En la cual se podrán formar multicapas de moléculas adsorbidas y las capas externas se comportarán como un sólido o un líquido.

Como no siempre se puede distinguir experimentalmente la adsorción y la absorción, se utiliza en muchos casos el término genérico sorción para describir el fenómeno general de la toma de especies por sólidos.

4.4.2.1 Modelo de Langmuir

Fue desarrollado para describir la adsorción de gases por sólidos, se utiliza en el estudio de suelos y considera que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada uno puede adsorber una sola molécula. Además, se supone que no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas y que el calor de adsorción es igual para todos los lugares independientemente de la fracción de superficie cubierta. Los datos en el equilibrio están descritos por la relación:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b}$$

donde C es la concentración del ion en el equilibrio de disolución, x/m es la cantidad de C sorbido por unidad de sorbato, K es una constante relacionada con la energía de enlace y b es la cantidad máxima de iones que serán sorbidos por un sorbente dado.

Si el tamaño de partícula del adsorbente es uniforme, es decir, si el adsorbente tiene un área fija por unidad de peso, la cantidad adsorbida a C_0 y T será proporcional al peso del adsorbente. Por ello, suele darse la cantidad adsorbida en peso, x , por unidad de peso del adsorbente. Así, para m gramos de adsorbente, sería x/m .

Cuando se determina x/m en función de la concentración (a T constante), la curva que resulta se llama isoterma de adsorción. En muchos casos, la isoterma de adsorción tiene la forma indicada en la *figura 9*.

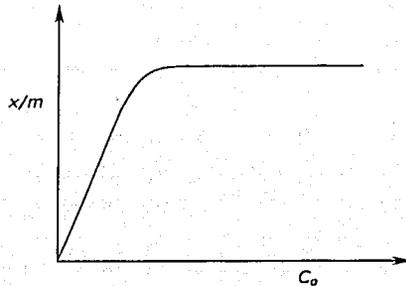


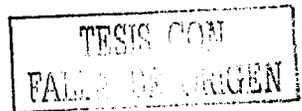
Figura 9. Isoterma de adsorción.

Esta forma de curva indica que la capacidad de la superficie para adsorber es limitada y que, al aumentar la concentración de adsorbato, esta capacidad se acerca cada vez más al límite, por lo que la adsorción se reduce a una monocapa, es decir se tiene una adsorción química.

4.4.2.2 Modelo de Freundlich

Este modelo es el que más se ajusta al comportamiento de la retención de un soluto en un suelo. Los datos en el equilibrio están descritos por la relación:

$$x/m = K_f C_0^{1/n}$$



Donde x/m es la cantidad de soluto retenido por el suelo, C_0 es la concentración inicial de soluto, K_f es el coeficiente de distribución y la constante n generalmente es mayor que la unidad.

La ecuación puede linearizarse de forma logarítmica:

$$\log x/m = \log K_f + 1/n \log C_0$$

La cual es usada para la evaluación de los resultados.

El valor de K_f puede tomarse como un indicador relativo de la capacidad de adsorción, mientras que $1/n$ es indicativo de la energía o intensidad de la reacción.

4.4.3 Factores que influyen en la adsorción⁽²⁷⁾

Se sabe que para cada sistema la cantidad adsorbida es función de dos factores:

- Cantidad de adsorbente
- Temperatura

El grado de adsorción a una temperatura y concentración dadas, varía con la naturaleza del adsorbente, del adsorbato y del disolvente.

La adsorción disminuye al aumentar la temperatura, pero en general este efecto es menor en el caso de disoluciones que en el de gases. La solubilidad del adsorbato parece influir en el sentido de que, cuanto menor sea ésta mayor es la adsorción.

4.4.4 Adsorción con intercambio iónico⁽²⁷⁾

Un equilibrio de intercambio iónico se establece cuando una especie cargada en contacto con una superficie sólida es adsorbida, provocando la liberación de otra especie con la misma carga. Este equilibrio se representa:





donde A y B son especies cargadas positivamente.

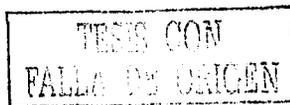
4.4.5 Adsorción con formación de complejos

Algunas especies que contengan en su estructura grupos como OH⁻ y COO⁻ pueden formar con iones metálicos complejos de coordinación, los cuales se pueden clasificar en dos grupos:

- Esfera interna, en los cuales no existe ninguna molécula entre los grupos de la superficie del sorbente y el sorbato
- Esfera externa, en los cuales por lo menos una molécula diferente al sorbato y al sorbente se interpone entre el grupo funcional y el ion metálico

4.4.6 Coprecipitación

La coprecipitación está definida como la precipitación simultánea de un agente químico en conjunción con otros elementos. En las mezclas sólidas que contienen minerales arcillosos, hidróxidos de hierro, óxidos de Mn y calcita, puede ocurrir una sustitución isomórfica de iones metálicos.



CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se evaluó el comportamiento de jales mineros sulfurosos de tres zonas de la República Mexicana: Norte, Centro y Suroeste. La selección de los sitios de muestreo para cada lugar se realizó con base en las condiciones de heterogeneidad en el pH, potencial y características visuales observadas en campo como son la coloración y la textura. La cantidad colectada de muestra del residuo minero fue aproximadamente de un Kg y se guardó en bolsas de plástico para su traslado.

A continuación se presenta una tabla que resume las características del lugar de muestreo como son: los minerales de mena, los de ganga, el tipo de mineralización, el número y las condiciones específicas de las muestras de jales mineros en cada zona de estudio.

ZONA	MINERALES DE MENA	MINERALES DE GANGA	TIPO DE MINERALIZACIÓN	# DE MUESTRAS	CARACTERÍSTICAS DEL MUESTREO	DESCRIPCIÓN DE CADA SUBGRUPO DE MUESTRAS
Norte	Galena, esfalerita y calcopinita	Calcita, pirita y cuarzo	"SKARN", encajonados en calizas	15	Las muestras se tomaron en tres lugares a cinco profundidades (0, 25, 50, 75 y 100 cm) El tiempo de depósito de estos jales mineros es de más de 45 años	<p>Subgrupo 1 Claves de las muestras N 1-0 (0 cm), N 1-1, N 1-2, N 1-3 y N 1-4 (100 cm)</p> <p>Subgrupo 2 Claves de las muestras N 2-0 (0 cm), N 2-1, N 2-2, N 2-3 y N 2-4 (100 cm)</p> <p>Subgrupo 3 Claves de las muestras N 3-0 (0 cm), N 3-1, N 3-2, N 3-3 y N 3-4 (100 cm)</p>
Centro	Galena, esfalerita y calcopinita	Calcita, pirita y cuarzo	"SKARN", encajonados en calizas	14	Todas las muestras son superficiales, pero se cuenta con jales frescos (recién llegados a las presas de jales) y jales envejecidos (cuyo tiempo de depósito es de más de 35 años)	<p>Jales frescos Claves de las muestras C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 y C-6</p> <p>Jales envejecidos Claves de las muestras C-7, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12, C-13 y C-14</p>
Suroeste	Galena, galena argentífera, esfalerita, marmatita, argentita, polibasita, pirargita y acantita	Cuarzo, calcita, barita, pirita, fluorita, especulanita, tremolita, actinolita, magnetita, jilburgita y rodocrosita	Vetas hidrotermales encajonadas en calizas, lutitas, areniscas, esquistos y pizarras	13	Las muestras se tomaron en seis lugares a diferentes profundidades. El tiempo de depósito de estos jales mineros es de más de 30 años	<p>Subgrupo 1 Claves de las muestras S-1 (0 cm) y S-2 (25 cm)</p> <p>Subgrupo 2 Claves de las muestras S-3 (0 cm) y S-4 (25 cm)</p> <p>Subgrupo 3 Claves de las muestras S-5 (0 cm) y S-6 (25 cm)</p> <p>Subgrupo 4 Claves de las muestras S-7 (0 cm), S-8 (25 cm) y S-9 (50 cm)</p> <p>Subgrupo 5 Claves de las muestras S-10 (0 cm), S-11 (25 cm) y S-12 (50 cm)</p> <p>Subgrupo 6 Clave de la muestra S-13 (0 cm)</p>

Tabla 2. Características de las zonas de muestreo y descripción de las muestras de residuos mineros estudiadas.

Una vez en el laboratorio las muestras de los residuos mineros se dejaron secar a temperatura ambiente durante 1 semana y posteriormente se les realizó una operación de molienda con la finalidad de obtener un tamaño de partícula ≤ 2 mm, la cual fue controlada con un tamiz del No 10.

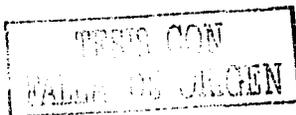
Posteriormente se realizó el cuarteo de la muestra, para lo cual ésta se extendió sobre una mesa, se juntó y se hicieron dos revolturas, se dividió a la mitad y una de las fracciones se revolvió dos veces nuevamente, esta última porción se dividió nuevamente a la mitad, se seleccionó una de las fracciones producidas y se revolvió dos veces más, esta porción de muestra se guardó en una bolsa de plástico y fue la que se utilizó para realizar todos los experimentos de este trabajo.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS MINEROS

La caracterización de las muestras de jales mineros se realizó mediante diversas técnicas analíticas, sus nombres y procedimientos se describen a continuación.

5.2.1 Parámetros generales de las muestras estudiadas

Se pesaron aproximadamente 5 g de la muestra del residuo minero y se le adicionaron 100 mL de agua destilada, la mezcla obtenida se mantuvo en agitación por 10 minutos y transcurrido este tiempo, se procedió a la determinación del pH, potencial redox y conductividad específica. Para ello se utilizó un pH-metro modelo 620 de Metrohm y un potenciómetro modelo 05669-20 de Cole-Parmer.



5.2.2 Concentraciones totales de metales pesados y arsénico

Las concentraciones totales de plomo, cobre, zinc y arsénico fueron determinadas mediante la técnica de absorción atómica-flama, utilizando las normas EPA 7420, 7210, 7950 y Varian 3-150 respectivamente, a continuación se presentan los reactivos utilizados y sus características.

5.2.2.1 Reactivos

- ☐ Disolución estándar de cobre 1000 ppm Cu del NIST ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3)
- ☐ Disolución estándar de zinc 1000 ppm Zn del NIST ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3)
- ☐ Disolución estándar de arsénico 1000 ppm As del NIST (H_3AsO_4 en HNO_3)
- ☐ Disolución estándar de plomo 1000 ppm Pb del NIST ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3)
- ☐ Disolución para análisis multielemental Al, As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn DMR-8h del CENAM
- ☐ Disolución espectrométrica de plomo DMR-63^a del CENAM
- ☐ Disolución espectrométrica de zinc DMR-61^a del CENAM
- ☐ Material estándar de referencia 2711. Suelo Montana del NIST
- ☐ HNO_3 reactivo ACS al 70% de Aldrich
- ☐ HCl reactivo ACS al 37.5% de J.T Baker

5.2.2.2 Procedimiento

a. Digestión

A las muestras de jales mineros analizadas mediante esta técnica se les realizó un tratamiento previo de digestión. Para ello se pesaron aproximadamente 0.5 g del residuo minero y se le adicionaron 10 mL de $\text{HNO}_{3\text{conc}}$. Posteriormente se llevó a cabo la digestión de la muestra por 10 minutos en un horno de microondas marca CEM modelo MARSX (907600). Transcurrido este tiempo y antes de abrir el sistema en el

cual se realizó la extracción de los metales pesados y arsénico, se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente con la finalidad de evitar posibles pérdidas de los analitos de interés. Por último se realizó una operación de filtración y la disolución obtenida se llevó a un volumen final de 100 mL con agua destilada (norma EPA 3051).

b. Determinación del porcentaje de recuperación

Para tener un control de calidad sobre el proceso de digestión de la muestra, se determinaron los porcentajes de recuperación de As, Pb, Cu y Zn en una matriz de suelo certificado, ya que es el material de referencia más parecido a las muestras de residuos mineros que se consiguió. El procedimiento consistió en pesar por triplicado aproximadamente 0.5 g del suelo, posteriormente se adicionó una concentración conocida del elemento de interés a una sola muestra del material certificado. Las tres muestras se sometieron al proceso de digestión descrito anteriormente y los lixiviados se cuantificaron por absorción atómica. Por último se determinaron los porcentajes de recuperación de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\% R = \frac{(CMA-CPS)}{CA} * 100$$

- CMA: Concentración del elemento de interés en la muestra adicionada, la cual fue determinada por AA
- CPS: Concentración promedio del elemento en el suelo, también determinada por AA
- CA: Concentración del elemento adicionada (valor que se agregó)

La determinación del porcentaje de recuperación se realizó para cada lote de muestras.

En la *tabla 3* se presenta el intervalo del porcentaje de recuperación obtenido para cada elemento. Los valores presentados corresponden al % de recuperación máximo y mínimo determinados.

Elemento	% Recuperación
Arsénico	95.5-102.7
Plomo	96.1-107.7
Cobre	90.7-97
Zinc	92.4-109.2

Tabla 3. Porcentajes de recuperación para arsénico, plomo, cobre y zinc en una matriz de suelo.

c. Curvas de calibración

Para determinar las concentraciones de los metales pesados y arsénico en las muestras de jales mineros, se realizaron curvas de calibración para cada elemento utilizando materiales certificados. Con la finalidad de tener un control de calidad en la medición de las concentraciones de plomo, cobre, zinc y arsénico se examinaron sus curvas de calibración con un estándar de verificación, el cual fue preparado con un material de referencia independiente al utilizado para preparar las disoluciones de cada curva patrón. Para aceptar como buenos los resultados de esta última, el valor de concentración del estándar de verificación debía estar en el intervalo establecido por su concentración teórica $\pm 10\%$. Los estándares del *NIST* fueron utilizados para preparar las disoluciones de las curvas de calibración mientras que los del *CENAM* se utilizaron para preparar los estándares de verificación.

A continuación se presentan las condiciones y el procedimiento utilizado para preparar los estándares de cada curva y obtener su representación gráfica.

Plomo:

- ☒ Equipo Varian SpectrAA 110
- ☒ Lámpara de cátodo hueco de plomo
- ☒ Longitud de onda: 283.3 nm

✍ Tipo de flama: aire/acetileno

El intervalo lineal de concentración para cuantificar plomo fue de 0 a 20 ppm. Las disoluciones de la curva patrón se prepararon mediante las diluciones del estándar certificado mostradas en la *tabla 4*.

[Estándar certificado] (mg/L)	Factor de dilución	Concentración final (mg/L)
1000	1/1000	1.0
	2.5/1000	2.5
	5/1000	5.0
	1/100	10.0
	1.5/100	15.0
	2/100	20.0

Tabla 4. Valores de concentración de las disoluciones de la curva de calibración para plomo.

En el *gráfico 1* se presenta la curva de calibración correspondiente.

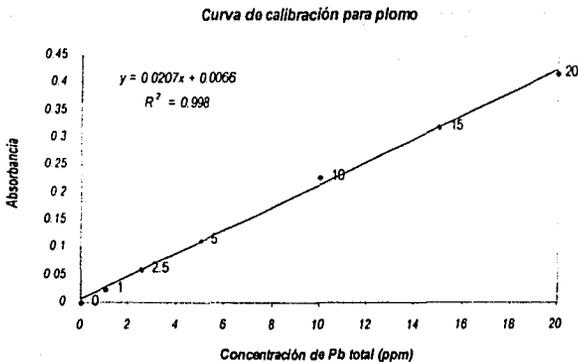
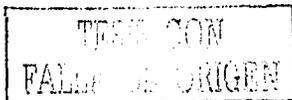


Gráfico 1. Curva de calibración para plomo.

Cobre:

- ✘ Equipo Varian SpectraAA 110
- ✘ Lámpara de cátodo hueco de cobre
- ✘ Longitud de onda: 324.7 nm
- ✘ Tipo de flama: aire/acetileno

El intervalo lineal de concentración para cuantificar cobre fue de 0 a 5 ppm. Las disoluciones de la curva patrón se prepararon mediante las diluciones del estándar certificado mostradas en la *tabla 5*.



[Estándar certificado] (mg/L)	Factor de dilución	Concentración final (mg/L)
1000	2/10000	0.2
	5/10000	0.5
	1/1000	1.0
	1.5/1000	1.5
	2/1000	2.0
	2.5/1000	2.5
	3/1000	3.0
	4/1000	4.0
	5/1000	5.0

Tabla 5. Valores de concentración de las disoluciones de la curva de calibración para cobre.

En el gráfico 2 se presenta la curva de calibración correspondiente.

Curva de calibración para cobre

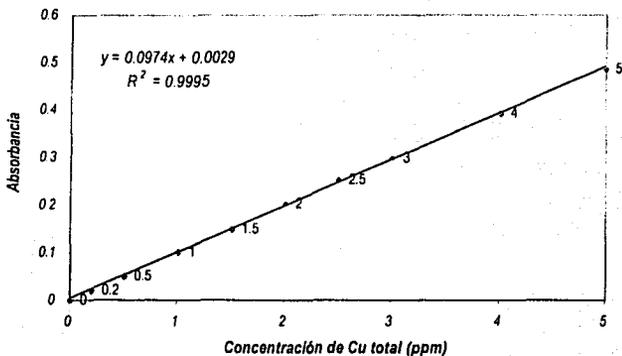
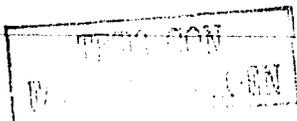


Gráfico 2. Curva de calibración para cobre.

Zinc:

- ✍ Equipo Varian SpectrAA 110
- ✍ Lámpara de cátodo hueco de zinc
- ✍ Longitud de onda: 213.9 nm
- ✍ Tipo de flama: aire/acetileno

El intervalo lineal de concentración para cuantificar zinc fue de 0 a 1 ppm. Las disoluciones de la curva patrón se prepararon mediante las diluciones del estándar certificado mostradas en la *tabla 6*.



[Estándar certificado] (mg/L)	Factor de dilución	Concentración final (mg/L)
1000	5/100000	0.05
	1/10000	0.1
	2.5/10000	0.25
	5/10000	0.5
	1/1000	1.0

Tabla 6. Valores de concentración de las disoluciones de la curva de calibración para zinc.

En el gráfico 3 se presenta la curva de calibración correspondiente.

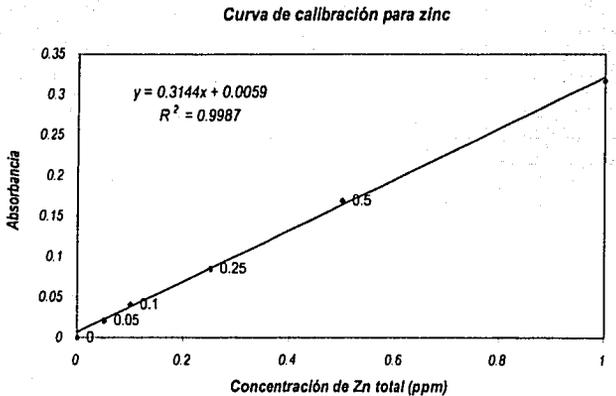
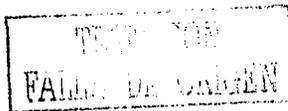


Gráfico 3. Curva de calibración para zinc.



Arsénico:

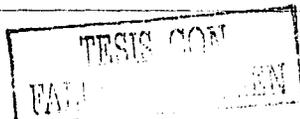
- ☒ Equipo Varian SpectrAA 110
- ☒ Lámpara de cátodo hueco de arsénico
- ☒ Longitud de onda: 193.7 nm
- ☒ Tipo de flama: aire/acetileno

El intervalo lineal de concentración para cuantificar arsénico fue de 0 a 25 ppm. Las disoluciones de la curva patrón se prepararon mediante las diluciones del estándar certificado mostradas en la *tabla 7*.

[Estándar certificado] (mg/L)	Factor de dilución	Concentración final (mg/L)
1000	3/1000	3
	4/1000	4
	5/1000	5
	7/1000	7
	8/1000	8
	1/100	10
	1.5/100	15
	2/100	20
	2.5/100	25

Tabla 7. Valores de concentración de las disoluciones de la curva de calibración para arsénico.

En el *gráfico 4* se presenta la curva de calibración correspondiente.



Curva de calibración para arsénico

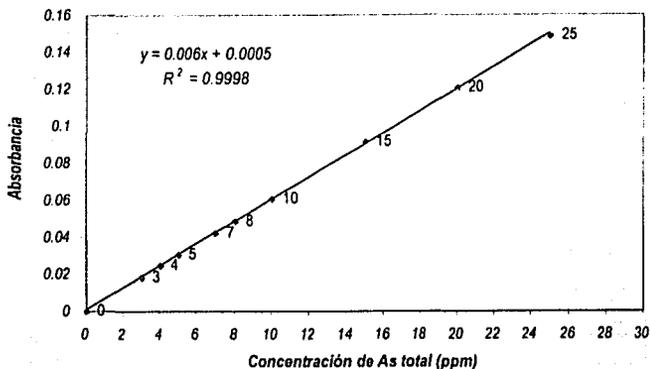


Gráfico 4. Curva de calibración para arsénico.

5.2.3 Concentraciones solubles de metales pesados y arsénico

5.2.3.1 Reactivos

- 1. Disolución estándar de cobre 1000 ppm Cu del NIST ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3)
- 2. Disolución estándar de zinc 1000 ppm Zn del NIST ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3)
- 3. Disolución estándar de arsénico 1000 ppm As del NIST (H_3AsO_4 en HNO_3)
- 4. Disolución estándar de plomo 1000 ppm Pb del NIST ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3)
- 5. Disolución para análisis multielemental Al, As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn DMR-8h del CENAM
- 6. Disolución espectrométrica de plomo DMR-63^o del CENAM



- ☒ Disolución espectrométrica de zinc DMR-61^a del CENAM
- ☒ HNO₃ reactivo ACS al 70% de Aldrich
- ☒ HCl reactivo ACS al 37.5% de J.T Baker
- ☒ KI reactivo ACS 99% de Aldrich
- ☒ NH₂OH HCl R.A. 99% de Mallinckrodt
- ☒ NaBH₄ RA 98% de Aldrich.

5.2.3.2 Procedimiento

Para las muestras mineras de las tres zonas de estudio se utilizó el procedimiento de extracción que a continuación se describe.

Se pesaron cantidades conocidas de cada residuo minero (aproximadamente 5 g) y se les adicionó agua destilada, la relación sólido-líquido utilizada en estas determinaciones fue 1:20 peso/volumen. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación durante 18 h a 200 rpm bajo sistema abierto con un agitador orbital lab-line (método ASTM 3987). Transcurrido este tiempo, se procedió a su filtración y a su análisis mediante absorción atómica.

Con la finalidad de evaluar el efecto del pH en el proceso de extracción de los metales pesados y arsénico se realizaron experimentos bajo condiciones de pH controlado, cuyo procedimiento fue el ya descrito en el párrafo anterior con la diferencia de que los valores de pH se ajustaron a un valor conocido y prácticamente constante durante el periodo de agitación. Este procedimiento solamente se aplicó a la muestras de la zona Suroeste.

Con AA-flama se determinaron plomo, cobre y zinc, utilizando las normas EPA 7420, 7210 y 7950 respectivamente, mientras que para arsénico se utilizó AA-generación de hidruros siguiendo el procedimiento indicado por la norma EPA 7062.

Las curvas de calibración y su elaboración para plomo, cobre y zinc se encuentran descritas en el apartado 5.2.2, por lo que solamente se presentará lo concerniente para arsénico.

Arsénico:

- ✍ Equipos Varian SpectrAA 110 y generador de hidruros VGA-77
- ✍ Lámpara de cátodo hueco de arsénico
- ✍ Longitud de onda: 193.7 nm.

Una vez terminada la etapa de digestión ya descrita en el apartado 5.2.2.2, se tomó una alícuota de entre el 1 y 0.5 mL del lixiviado generado y se colocó en un matraz de 25 mL, se le adicionaron 4 mL de HCl_{Conc} , 5 mL de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ al 20% y 5 mL de KI al 10%, cabe mencionar que los estándares de la curva de calibración se prepararon al mismo tiempo que las muestras problema, en cuyo procedimiento se utilizaron las mismas cantidades de los reactivos anteriormente mencionados. Antes de empezar a cuantificar se dejó transcurrir un tiempo de al menos 1 hora.

Fue necesario preparar una disolución patrón de 500 ppb a partir de la disolución estándar de arsénico de 1000 ppm, ya que el intervalo lineal es de 2.5 a 12.5 ppb. Las disoluciones de la curva patrón se prepararon mediante las diluciones del estándar mostradas en la *tabla 8*.

Concentración inicial ($\mu\text{g/L}$)	Factor de dilución	Concentración final ($\mu\text{g/L}$)
	5/1000	2.5
	1/100	5
500	1.5/100	7.5
	2/100	10
	2.5/100	12.5

Tabla 8. Valores de concentración de las disoluciones de la curva de calibración para arsénico.

En el gráfico 5 se presenta la curva de calibración correspondiente.

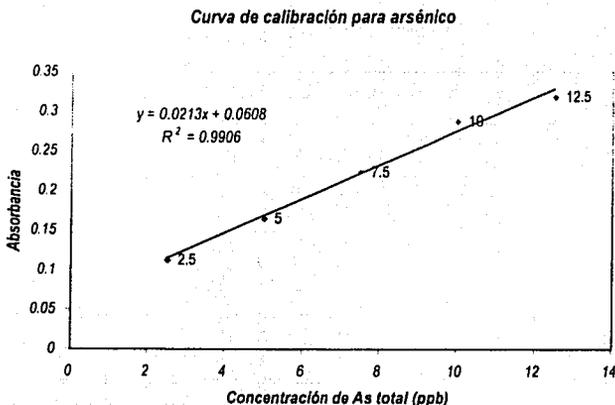
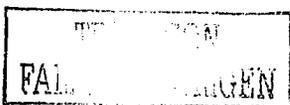


Gráfico 5. Curva de calibración para arsénico.

5.2.4 Identificación de las fases mineralógicas presentes

La composición mineralógica de las muestras de jales mineros, fue determinada por medio de difracción de rayos X (DRX), el equipo utilizado fue un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D5000 con tubo de Cu λ 1.5406 y filtro de níquel.



5.2.5 Concentración total de calcio

5.2.5.1 Reactivos

- ☒ CaCO_3 reactivo ACS al 99 % de Merck
- ☒ HNO_3 reactivo ACS al 70% de Aldrich

5.2.5.2 Procedimiento

Para las muestras mineras de las tres zonas de estudio se utilizó el procedimiento de extracción que a continuación se describe.

Se pesaron cantidades conocidas de cada residuo minero (aproximadamente 0.5 g) y se les adicionaron 10 mL de ácido nítrico concentrado. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación durante 48 h a 200 rpm bajo sistema abierto con un agitador orbital lab-line. Transcurrido este tiempo, se procedió a su filtración y dilución para su análisis mediante espectroscopia de plasma acoplado inductivamente ICP.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

- ☒ Equipo Jovin Yvon modelo JY24
- ☒ Longitud de onda: 317.9 nm
- ☒ Nebulizador de flujo cruzado

A partir de un estándar de 1000 ppm de Ca se prepararon las disoluciones de la curva patrón mediante las diluciones mostradas en la *tabla 9*, el intervalo lineal de concentraciones utilizado fue de 0 a 50 ppm.

Concentración inicial (mg/L)	Factor de dilución	Concentración final (mg/L)
1000	2/1000	2
	1/100	10
	3/100	30
	5/100	50

Tabla 9. Valores de concentración de las disoluciones de la curva de calibración para calcio.

En el gráfico 6 se presenta la curva de calibración correspondiente.

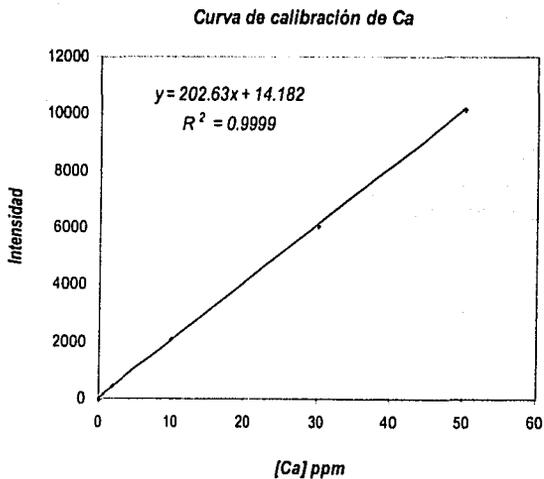
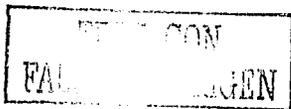


Gráfico 6. Curva de calibración para calcio.



5.2.6 Espectrometría de IR

Los espectros de infrarrojo de las muestras de jales mineros se obtuvieron por medio de la técnica de pastilla con KBr, en un espectrofotómetro FT-IR modelo 1605 de Perkin Elmer.

5.2.7 Titulaciones ácido-base

5.2.7.1 Reactivos

- ▣ NaOH R.A. 98.6 % de Mallinckrodt
- ▣ HCl reactivo ACS 37.5 % de J.T Baker

5.2.7.2 Procedimiento

Se pesaron cantidades conocidas del residuo minero (entre 0.1 y 1 g) y se le adicionaron aproximadamente 50 ml de agua destilada. La mezcla obtenida se dejó acondicionar mediante agitación por alrededor de 15 minutos, transcurrido este tiempo, se procedió a su titulación con una disolución de HCl de concentración determinada mediante normalización. Este mismo procedimiento se utilizó para las titulaciones con NaOH, el cual también fue normalizado. La cantidades de los residuos mineros sometidas al procedimiento de valoración se seleccionaron en base a un método de "prueba y error", para lo cual se procedió a la titulación de diferentes cantidades del jal minero con cada reactivo titulante, escogiéndose las curvas mejor definidas. La cantidad del residuo minero utilizado depende del origen del residuo minero y del reactivo valorante. Hay que mencionar que las adiciones del reactivo titulante se efectuaban en periodos de tiempo controlado, con la finalidad de alcanzar la condición de equilibrio necesaria para realizar la medición del pH. El equipo utilizado para realizar estos experimentos fue un pH-metro modelo 620 de Metrohm.

5.2.8 Obtención de las curvas intensidad/potencial

5.2.8.1 Reactivos

- KNO_3 reactivo ACS 99.6 % de Fisher Scientific
- NaOH R.A. 98.6 % de Mallinckrodt
- H_2SO_4 R.A. 98.2 % de Mallinckrodt

5.2.8.2 Procedimiento

Para trazar las curvas intensidad potencial fue necesario construir los electrodos sólidos de trabajo con especímenes masivos de calcopirita, galena y pirita. Para ello cada mineral fue soportado en una resina epóxica provista de una conexión eléctrica que permitiera su fácil manejo y uso. Se utilizó Ag/AgCl como electrodo de referencia y grafito como electrodo auxiliar. Los experimentos se realizaron con un polarógrafo de Princenton Applied Research and EGG modelo 174A y un graficador de la misma marca modelo RE0074 X-Y.

Las curvas intensidad potencial para cada electrodo se obtuvieron utilizando KNO_3 0.1 M como electrolito soporte, con un barrido anódico a una velocidad de 10 mV/s. Además, se estudió el efecto del pH sobre el dominio de electroactividad, para lo cual fue necesario utilizar H_2SO_4 y NaOH para ajustar el pH del medio.

Una vez que se trazaron estas curvas se realizaron experimentos en presencia de las muestras de jales, para lo cual se pesaron aproximadamente 0.5 g del residuo minero y se le adicionaron 50 mL de la disolución de electrolito soporte, la mezcla obtenida se mantuvo en agitación por alrededor de 10 minutos y posteriormente se realizó un barrido anódico a una velocidad de 10 mV/s. Las variantes de estos experimentos fueron el tipo de jal minero y los electrodos sólidos utilizados.

5.2.9 Experimentos de potencial electrocinético

5.2.9.1 Reactivos

- ☒ NaOH R.A. 98.6 % de Mallinckrodt
- ☒ HCl reactivo ACS 37.5 % de J.T Baker

5.2.9.2 Procedimiento

Para las mediciones de potencial electrocinético se pesaron aproximadamente 0.5 g del residuo minero y se le adicionaron 500 mL de agua destilada. La mezcla obtenida se dividió en pequeñas fracciones a las cuales se les ajustó el valor de pH con HCl y NaOH, para posteriormente determinar su carga superficial con un Z-metro marca Zeta-Meter, modelo 3.0+.

5.3 CAPACIDAD DE SORCIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO POR JALES MINEROS

5.3.1 Reactivos

5.3.1.1 Preparación de las curvas de calibración

- ☒ Disolución estándar de cobre 1000 ppm Cu del NIST ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3)
- ☒ Disolución estándar de zinc 1000 ppm Zn del NIST ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3)
- ☒ Disolución estándar de arsénico 1000 ppm As del NIST (H_3AsO_4 en HNO_3)
- ☒ Disolución estándar de plomo 1000 ppm Pb del NIST ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3)
- ☒ Disolución para análisis multielemental Al, As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn DMR-8h del CENAM
- ☒ Disolución espectrométrica de plomo DMR-63^a del CENAM
- ☒ Disolución espectrométrica de zinc DMR-61^a del CENAM

- ☒ HNO₃ reactivo ACS al 70% de Aldrich
- ☒ HCl reactivo ACS al 37.5% de J.T Baker
- ☒ KI reactivo ACS 99% de Aldrich
- ☒ NH₂OH HCl R.A. 99% de Mallinckrodt
- ☒ NaBH₄ RA 98% de Aldrich.

5.3.1.2 Preparación de las disoluciones adicionadas a las muestras de residuos mineros

Se prepararon por simple pesada y aforo disoluciones estándares de 1000 ppm de As, Pb, Zn y Cu a partir de los siguientes reactivos:

- ☒ CuSO₄ 5H₂O R.A. 99.8 % de J.T Baker
- ☒ Pb(C₂H₃O₂)₂ 3H₂O R.A. 99.8 % de J.T Baker
- ☒ Zn(NO₃)₂ 6H₂O R.A. 99.8 % de J.T Baker
- ☒ 3As₂O₅ 5H₂O R.A. 99 % de Merck
- ☒ HNO₃ reactivo ACS al 70% de Aldrich
- ☒ HCl reactivo ACS al 37.5% de J.T Baker
- ☒ KI reactivo ACS 99% de Aldrich
- ☒ NH₂OH HCl R.A. 99% de Mallinckrodt
- ☒ NaBH₄ RA 98% de Aldrich.

5.3.2 Procedimiento

En estos experimentos las variables de estudio fueron el tipo de residuo minero y las especies de posible captación. Para ello primeramente se seleccionó una muestra de cada zona de estudio las claves de estas son: N2-0, C-2 y S-3 y cuatro elementos químicos de interés: arsénico, plomo, zinc y cobre.

Se pesaron aproximadamente 0.1 g del residuo minero y se le adicionaron concentraciones conocidas de cada elemento en un volumen de 30 mL. La mezcla resultante se mantuvo en agitación durante 18 h a 200 rpm con un agitador orbital Lab-line. Transcurrido este tiempo se filtró y la disolución obtenida se llevó a un volumen final de 50 mL. La determinación de las concentraciones solubles de los

elementos se realizó por espectrometría de absorción atómica de acuerdo a lo descrito en los apartados 5.2.2 y 5.2.3.

La tabla que resume los valores de concentración de cada elemento añadidos a las muestras de jales mineros se presenta a continuación.

As (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)
5.65	60	20	20
11.3	100	60	60
16.95	160	100	100
22.6	240	160	160
33.9	300	240	240
45.2	400	300	300
95		400	
		500	
		600	

Tabla 10. Concentraciones utilizadas de cada elemento en los experimentos de sorción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS MINEROS

6.1.1 Parámetros generales de las muestras estudiadas

A continuación se presentan los valores de pH, potencial, conductividad específica y características particulares para cada grupo de muestras.

Como primera parte se hace una descripción de las muestras procedentes de la zona Norte del país y sus características se resumen en la *tabla 11*.

Subgrupo	Muestra	Profundidad (cm)	Color	pH	E(mV)	CE (mS/cm)
1	N 1-0	0	Café	8.0	377	1.91
	N 1-1	25	Café	7.6	396	1.72
	N 1-2	50	Café	7.7	397	1.69
	N 1-3	75	Café	7.7	383	1.77
	N 1-4	100	Gris	7.9	353	0.99
2	N 2-0	0	Café	7.9	353	1.63
	N 2-1	25	Café	7.9	359	1.84
	N 2-2	50	Café	7.9	355	1.79
	N 2-3	75	Café	7.9	356	1.85
	N 2-4	100	Gris	7.8	352	1.79
3	N 3-0	0	Café	8.0	352	1.31
	N 3-1	25	Café	8.5	330	0.20
	N 3-2	50	Café	8.6	333	0.33
	N 3-3	75	Café	8.5	344	0.38
	N 3-4	100	Café	8.5	352	0.33

Tabla 11. Valores de pH, potencial vs ENH, conductividad específica y características de las muestras de la zona Norte.

Los valores de pH son característicos de medios básicos, con un valor promedio de pH igual a 8 y con una media de potencial químico de 359 mV con respecto al electrodo normal de hidrógeno. De acuerdo con los valores de conductividad específica encontrados, este grupo de jales mineros se puede dividir en dos partes, ya que se observa que algunas muestras tienen valores de conductividad menores de 0.4 y otras presentan valores mayores de 1.5 mS/cm, cabe mencionar que las muestras que exhiben los valores más bajos de conductividad específica son las que tienen los valores de pH más altos, lo que probablemente indica que existe algún fenómeno de precipitación de los cationes metálicos existentes al incrementarse el pH del medio. En cuanto a su aspecto físico, presentan una coloración prácticamente café y se sabe que son jales generados hace varias décadas.

Para describir las características de los residuos mineros de la zona Centro del país, es necesario hacerlo de manera independiente debido a las condiciones de muestreo. En la primera parte de la *tabla 12*, se muestran las propiedades generales de los jales frescos y en la segunda parte se presentan las características generales de las muestras que corresponden a jales envejecidos.

Subgrupo	Muestra	Color	pH	E(mV)	CE mS/cm
Frescos	C-1	gris	6.8	312	2.32
	C-2	gris	7.1	72	0.23
	C-3	gris	7.1	335	0.55
	C-4	gris	7.0	215	1.15
	C-5	gris	6.5	332	1.43
	C-6	gris	6.7	195	0.77
Envejecidos	C-7	amarillo	3.2	656	2.53
	C-8	amarillo	5.3	402	2.21
	C-9	café	6.2	373	2.31
	C-10	rojizo	3.1	663	2.66
	C-11	amarillo	2.6	732	4.13
	C-12	amarilla	3.0	635	3.28
	C-13	amarilla	3.2	649	2.57
	C-14	amarilla	2.7	650	3.22

Tabla 12. Valores de pH, potencial vs ENH y conductividad específica para las muestras de la zona Centro.

El valor promedio de pH de los jales frescos pertenece al de un medio prácticamente neutro. Las muestras de jales frescos presentan los valores de pH más altos en comparación con los correspondientes a los de las muestras de jales en proceso de oxidación y jales envejecidos. Los valores de pH de estas últimas muestras pertenecen a medios ácidos, lo que indica que hubo generación de drenajes ácidos. Considerando estos resultados se puede decir que la cantidad presente de calcita en las muestras de residuos mineros de esta zona, es insuficiente para amortiguar la concentración de iones hidronio liberados durante los procesos de oxidación provocando la disminución del pH.

Como era de esperarse los jales frescos tienen los valores de potencial más reductores, es decir, más pequeños si se comparan con los de las otras muestras, lo que indica que en estos residuos mineros el proceso de oxidación es incipiente o se encuentra en un inicio.

En cuanto a los resultados de conductividad específica, las muestras oxidadas son las que presentan los valores más altos lo cual se puede atribuir a que la oxidación de jales mineros libera especies iónicas.

Una forma simple de identificar si un residuo minero está o no oxidado es su color, y en este caso las muestras oxidadas presentan coloraciones que van desde rojizas hasta amarillas, mientras que las no oxidadas son grises.

En este grupo de jales mineros el potencial químico aumenta si el valor de pH disminuye, es decir, las muestras más oxidadas tienen los valores de pH más bajos.

En la *tabla 13* se presentan los valores de pH, potencial, conductividad específica y coloración de las muestras tomadas en la zona Suroeste. Éstos resultados fueron reportados en el trabajo citado en la bibliografía⁽²²⁾ y su utilización en la presente tesis de maestría es necesaria, ya que son la base de dos investigaciones independientes de los ámbitos geológico y químico.

<i>Muestra</i>	<i>Color</i>	<i>pH</i>	<i>E (mV)</i>	<i>CE ms/cm</i>
S-1	café	6.5	450	1
S-2	café	6.7	355	2.2
S-3	amarilla	2.9	702	2.6
S-4	amarilla	3.2	736	2.4
S-5	amarilla	2.4	753	3.9
S-6	amarilla	2.7	702	3.8
S-7	amarilla	3	702	2.5
S-8	gris-verdosa	2.4	708	4.2
S-9	amarilla	2.6	717	3.6
S-10	amarilla	2.6	680	3.1
S-11	amarilla	2.6	730	3.7
S-12	amarilla-verdosa	2.3	713	4.2
S-13	amarilla	6.4	345	2.1

Tabla 13. Valores de pH, potencial vs ENH y conductividad específica para las muestras de la zona Suroeste.

Este grupo de muestras pertenecen a residuos mineros envejecidos, lo cual se refleja en su coloración prácticamente amarilla, en sus valores de potencial químico, pH y en los resultados de conductividad específica que son parecidos a los presentados por las muestras oxidadas de la zona Centro.

Si se comparan los resultados de las tres zonas de muestreo, se tiene que los jales mineros de la zona Norte exhiben los valores de pH más elevados, con los potenciales de óxido-reducción y conductividades específicas menores en relación a los presentados por las muestras de la zonas Centro y Suroeste. Esto parece indicar que las muestras de la zona Norte tienen la cantidad suficiente de un material que amortigua el valor de pH, que además retarda los procesos de oxidación y minimiza las cantidades de especies iónicas presentes. Considerando este último parámetro se espera que los residuos mineros de la zona Norte exhiban los menores contenidos solubles de especies iónicas cuando sean sometidos a los métodos de extracción con agua destilada.

En resumen se puede decir que las muestras de jales mineros que se encuentran oxidadas, presentan los valores más altos de potencial, y que el proceso de oxidación libera protones al medio por lo que el pH disminuye (ver *gráfico 7*).

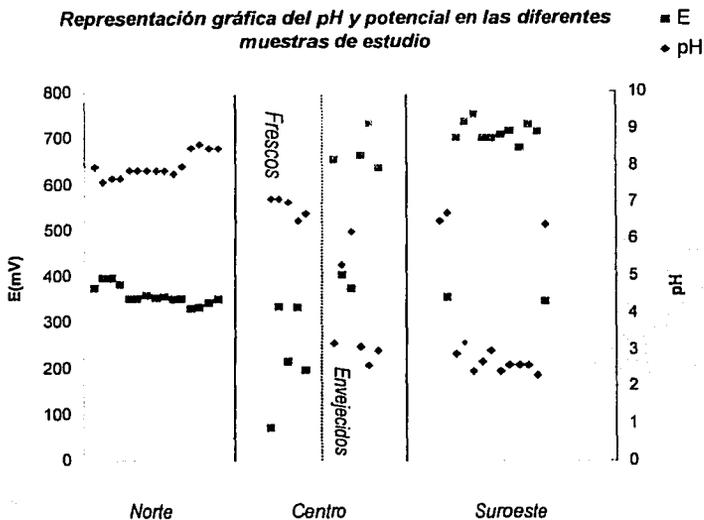


Gráfico 7. Características de pH y potencial de las muestras de jales mineros de las tres zonas de estudio.

6.1.2 Concentraciones totales de metales pesados y arsénico

En la *tabla 14* se muestran los valores de concentraciones totales de As, Cu, Zn y Pb obtenidos mediante absorción atómica para las muestras de la zona Norte, las cuales están reportadas en miligramos de cada elemento por Kg de residuo minero.

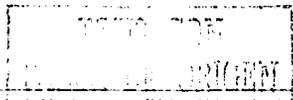


Muestra	Prof. (cm)	As (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)
N 1-0	0	4160	13380	26160	1250
N 1-1	25	2840	12650	20190	890
N 1-2	50	1690	6270	12650	520
N 1-3	75	2120	7190	14570	350
N 1-4	100	2040	9410	17460	450
N 2-0	0	520	1690	11150	280
N 2-1	25	920	1550	5190	310
N 2-2	50	840	2120	6550	230
N 2-3	75	940	3280	8180	330
N 2-4	100	1040	3720	10090	380
N 3-0	0	1920	18530	14490	690
N 3-1	25	1280	14510	14570	920
N 3-2	50	2080	23400	15840	1160
N 3-3	75	4700	47630	55100	2060
N 3-4	100	2270	19990	14170	1160
Promedio		1957	12355	16424	732

Tabla 14. Valores de concentraciones totales de As, Pb, Cu, y Zn para las muestras de la zona Norte.

Los valores determinados indican que existe una variabilidad de las concentraciones presentes de los metales pesados y arsénico a lo largo de los depósitos de jales mineros.

En los gráficos 8 y 9 se representa la distribución de cada elemento en función de la profundidad, cabe mencionar que las muestras del subgrupo 2 (N 2-0 a N 2-4) son las que contienen la menor cantidad de As, Pb, Zn y Cu. La abundancia de estos metales pesados y arsénico, ordenada de mayor a menor es la siguiente: Zn, Pb, As y Cu. Debido a las características de toxicidad de arsénico y plomo los jales mineros de la zona Norte pueden ser catalogados como una fuente de contaminación potencial.



Distribución de As y Cu en función de la profundidad para cada zona de submuestreo

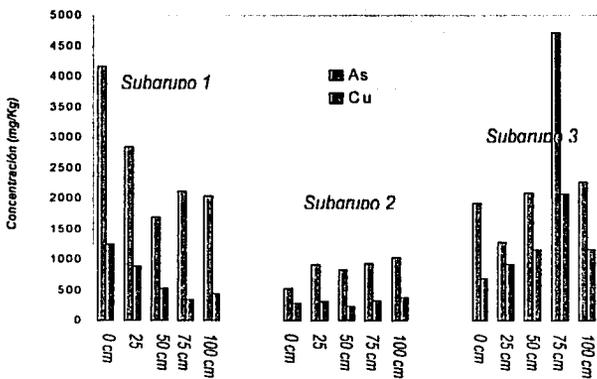


Gráfico 8. Distribución de As y Cu en función de la profundidad de la toma de muestra.

Distribución de Pb y Zn en función de la profundidad para cada zona de submuestreo

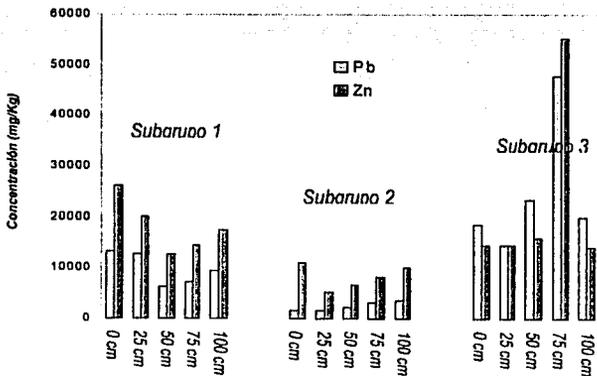


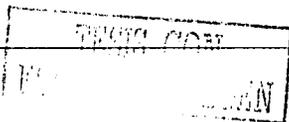
Gráfico 9. Distribución de Pb y Zn en función de la profundidad de la toma de muestra.

Los valores de concentraciones totales de metales pesados y arsénico que corresponden a las muestras de la zona Centro se presentan en la *tabla 15*.

Muestra	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)
C-1	5902	2458	6495	1379
C-2	6223	3240	13478	3175
C-3	5003	2496	13978	1003
C-4	6792	1748	6494	924
C-5	4819	2391	4692	1143
C-6	8527	2703	3397	739
C-7	3108	3306	2792	339
C-8	19039	1147	10880	712
C-9	7606	2968	6772	354
C-10	6773	3739	1991	438
C-11	5455	4056	3360	489
C-12	3815	1444	17430	3476
C-13	20015	2206	2604	580
C-14	20427	1863	2218	621
Promedio	8821	2555	15563	1098

Tabla 15. Valores de concentraciones totales de As, Pb, Cu, y Zn para las muestras de la zona Centro.

Los valores determinados también indican una gran variabilidad de las concentraciones presentes de los EPT's a lo largo de los depósitos de jales mineros, principalmente de As ya que los valores casi difieren hasta en un orden de magnitud. La abundancia de estos elementos en las muestras de jales mineros analizadas es la siguiente: Zn > As > Pb > Cu, lo cual no da información acerca de su peligrosidad debido al alto grado de toxicidad de arsénico y plomo en cantidades más pequeñas en comparación con el del zinc que es el elemento de mayor concentración en este grupo de muestras. Cabe mencionar que debido a la toxicidad de As y Pb estos residuos mineros pueden ser considerados como una fuente potencial de contaminación.



Por último en la *tabla 16*, se presentan los valores de concentraciones totales de metales pesados y arsénico para las muestras de la zona Suroeste del país. Éstos resultados se tomaron del trabajo citado en la bibliografía⁽²²⁾.

<i>Muestra</i>	<i>As mg/Kg</i>	<i>Pb mg/Kg</i>	<i>Zn mg/Kg</i>	<i>Cu mg/Kg</i>
<i>S-1</i>	3309	4136.3	26764	545
<i>S-2</i>	2950.1	4012.1	21240.4	464.9
<i>S-3</i>	2340.3	2681.6	853.2	173.1
<i>S-4</i>	1592.4	7349.3	587.9	72.8
<i>S-5</i>	2256.3	3223.2	5454.7	300
<i>S-6</i>	3294.1	2495.5	11978.4	554
<i>S-7</i>	3146.5	1248.6	524.4	77.7
<i>S-8</i>	1537.9	6449.1	768.9	168.7
<i>S-9</i>	3460.5	3236.4	2564.2	226.5
<i>S-10</i>	6592.1	1123.7	1273.5	102.9
<i>S-11</i>	2031.5	3468.4	2948.2	215.5
<i>S-12</i>	895.4	2487.3	1169	86.1
<i>S-13</i>	991.7	2479.2	6445.9	200.8
Promedio	2646	3415	6352	245

Tabla 16. Valores de concentraciones totales de As, Pb, Cu, y Zn para las muestras de la zona Suroeste.

Los valores determinados indican que también existe una variabilidad en los valores de concentración de los metales pesados y arsénico a lo largo de los depósitos de jales mineros, y que la abundancia de estas especies es la siguiente: Zn > Pb > As > Cu, lo cual no da información acerca de su peligrosidad debido al alto grado de toxicidad de arsénico y plomo en cantidades más pequeñas en comparación con el de zinc que es el elemento de mayor concentración en este grupo de muestras. Cabe mencionar que debido a la toxicidad de As y Pb estos residuos mineros también pueden ser considerados como una fuente potencial de contaminación.



Sin embargo, al compararse los valores de concentración total de As de las tres zona de muestreo (*gráfico 10*) se observa que los jales mineros procedentes de la zona Centro tienen los contenidos más altos de este elemento.

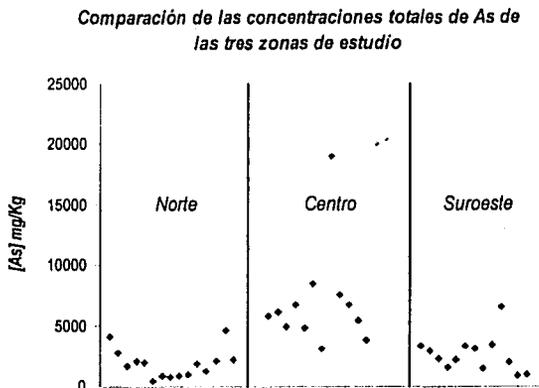
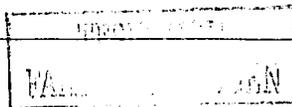


Gráfico 10. Concentraciones totales de As en las tres zonas de estudio.

Con esto se podría decir que la peligrosidad de contaminación por As sobre algún receptor abiótico es más favorable en esta zona del país, pero es importante señalar que falta el estudio de la vulnerabilidad del medio para en realidad proponer el riesgo de contaminación, es decir, el contenido total de arsénico en las muestras de residuos mineros de las 3 zonas de estudio indica solamente un peligro de contaminación y no aún así su riesgo.

Además, en el *gráfico 11* se presentan los valores de concentración total de Pb de las tres zona de muestreo y se observa que los jales mineros procedentes de la zona Norte exhiben los contenidos más altos de este elemento.



Comparación de las concentraciones totales de Pb de las tres zonas de estudio

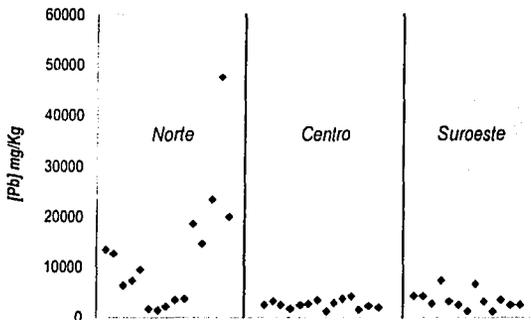
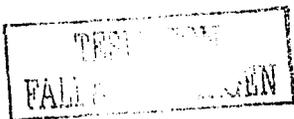


Gráfico 11. Concentraciones totales de Pb en las tres zonas de estudio.

Por lo que la peligrosidad asociada a Pb es mayor en esta zona del país, sin embargo, faltaría evaluar la vulnerabilidad del medio para en realidad proponer el riesgo de contaminación asociada a este elemento, es decir, la presencia de plomo en las muestras de residuos mineros de las zonas de estudio indica solamente un peligro de contaminación y no aún así su riesgo.

Si bien en general, la existencia de EPT's indica una fuente de contaminación potencial, un parámetro más conveniente para evaluar la peligrosidad de los jales es la cantidad soluble de estos elementos, ya que estos valores indicarán el grado de movilidad hacia diferentes receptores.



6.1.3 Concentraciones solubles de metales pesados y arsénico

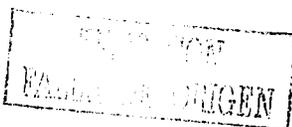
A continuación se presentan los valores de concentraciones solubles de As, Cu, Pb y Zn para las muestras de la zona Norte.

Muestra	As mg/L	As mg/Kg	Pb mg/L	Pb mg/Kg	Zn mg/L	Zn mg/Kg	Cu mg/L	Cu mg/Kg
N 1-0	<2.5E-03	<5E-02	<1	<20	1.74	34.64	<0.2	<4
N 1-1	<2.5E-03	<5E-02	<1	<20	3.66	72.37	<0.2	<4
N 1-2	<2.5E-03	<5E-02	<1	<20	3.61	71.99	<0.2	<4
N 1-3	<2.5E-03	<5E-02	<1	<20	2.47	49.38	<0.2	<4
N 1-4	<2.5E-03	<5E-02	<1	<20	0.51	10.20	<0.2	<4
N 2-0	<2.5E-03	<5E-02	<1	<20	1.74	34.73	<0.2	<4
N 2-1	0.06	1.2	<1	<20	0.81	16.14	<0.2	<4
N 2-2	<2.5E-03	<5E-02	<1	<20	0.61	12.18	<0.2	<4
N 2-3	0.03	0.6	<1	<20	1.37	27.35	<0.2	<4
N 2-4	<2.5E-03	<5E-02	<1	<20	1.12	22.29	<0.2	<4
N 3-0	<2.5E-03	<5E-02	<1	<20	0.07	1.40	<0.2	<4
N 3-1	0.06	1.19	<1	<20	0.02	0.40	<0.2	<4
N 3-2	<2.5E-03	<5E-02	<1	<20	0.04	0.80	<0.2	<4
N 3-3	0.09	1.78	<1	<20	0.06	1.19	<0.2	<4
N 3-4	0.08	1.59	<1	<20	0.08	1.59	<0.2	<4

Tabla 17. Valores de concentraciones solubles de As, Pb, Cu, y Zn para las muestras de la zona Norte.

Nota: Las concentraciones que aparecen con el símbolo de menor que, quieren decir que se encuentran por debajo del límite de cuantificación del método.

Como se puede observar, los valores de concentraciones solubles de As, Cu, Pb y Zn son muy pequeños en comparación con su cantidad total, y en algunos casos son más bajos que el valor del límite de cuantificación del método.



Los valores de concentraciones solubles de metales pesados y arsénico para las muestras de la zona Centro se muestran en la *tabla 18*.

Muestra	As mg/L	As mg/Kg	Pb mg/L	Pb mg/Kg	Zn mg/L	Zn mg/Kg	Cu mg/L	Cu mg/Kg
C-1	0.09	1.75	<1.0	<20	1.06	21.2	<0.2	<4
C-2	0.05	0.91	<1.0	<20	0.97	19.4	<0.2	<4
C-3	0.04	0.89	<1.0	<20	0.21	4.2	<0.2	<4
C-4	0.06	1.13	<1.0	<20	0.66	13.2	<0.2	<4
C-5	0.15	2.94	<1.0	<20	0.82	16.4	<0.2	<4
C-6	0.13	2.57	<1.0	<20	0.21	4.2	<0.2	<4
C-7	2.43	48.59	<1.0	<20	6.75	135	0.72	14.4
C-8	2.49	49.73	<1.0	<20	6.25	125	<0.2	<4
C-9	0.48	9.69	<1.0	<20	1.5	30	<0.2	<4
C-10	3.83	76.58	<1.0	<20	20	400	2.18	43.6
C-11	48.68	973.70	<1.0	<20	156	3120	11.9	238
C-12	0.41	8.15	<1.0	<20	400	8000	25.5	510
C-13	10.19	203.71	1.79	35.8	22.5	450	2.47	49.4
C-14	18.09	361.73	1.52	30.4	72.5	1450	3.97	79.4

Tabla 18. Valores de concentraciones solubles de As, Pb, Cu, y Zn para las muestras de la zona Centro.

Nota: Las concentraciones que aparecen con el símbolo de menor que, quieren decir que se encuentran por debajo del límite de cuantificación del método.

En esta tabla se observa que los ejemplares de jales frescos (C-1 a C-6) presentan los menores valores de concentración soluble de metales pesados y arsénico, mientras que las muestras envejecidas exhiben las concentraciones solubles más grandes de todas estas especies.

Los valores de concentraciones solubles de las muestras de la zona Suroeste se muestran en la *tabla 19*. Éstos resultados se tomaron del trabajo citado en la bibliografía⁽²²⁾.

Muestra	As mg/L	As mg/Kg	Pb mg/L	Pb mg/Kg	Zn mg/L	Zn mg/Kg	Cu mg/L	Cu mg/Kg
S-1	0.003	0.06	<1.0	<20	6	120	<0.2	<4
S-2	0.005	0.1	<1.0	<20	8	160	<0.2	<4
S-3	0.006	0.12	<1.0	<20	10.25	205	0.4	8
S-4	0.007	0.14	<1.0	<20	13	260	0.35	7
S-5	3.006	60.12	<1.0	<20	305	6100	5.25	105
S-6	0.792	15.84	<1.0	<20	470	9400	12.1	242
S-7	0.007	0.14	<1.0	<20	3.8	76	<0.2	<4
S-8	14.76	295.2	<1.0	<20	27	540	1.56	31.2
S-9	0.967	19.34	<1.0	<20	54	1080	2.86	57.2
S-10	0.555	11.1	<1.0	<20	62	1240	1.77	35.4
S-11	0.903	18.06	<1.0	<20	115	2300	3.11	62.2
S-12	28.727	574.54	<1.0	<20	51	1020	2.53	50.6
S-13	<0.0025	<0.05	<1.0	<20	1.6	32	<0.2	<4

Tabla 19. Valores de concentraciones solubles de As, Pb, Cu, y Zn para las muestras de la zona Suroeste.

Nota: Las concentraciones que aparecen con el símbolo de menor que, quieren decir que se encuentran por debajo del límite de cuantificación del método.

Los valores de concentración soluble de los metales pesados y arsénico en este grupo, son más altos que los arrojados por las muestras de la zona Norte que también pertenecen a jales envejecidos.

Para poder decir si la cantidad soluble (bajo las condiciones de extracción utilizadas) de los EPT's estudiados pueda ser considerada como una fuente potencial de contaminación, se compararon los valores determinados para cada zona de muestreo con los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, establecidos por la norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 (tabla 20).

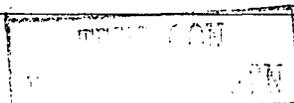
Elemento	Concentración (mg/L)	
	PM	PD
As	0.1 ó 0.2	0.2 ó 0.4
Pb	0.2 ó 5	0.4 ó 10
Zn	10	20
Cu	4	6

Tabla 20. Límites máximos permisibles para metales pesados y arsénico. PM significa promedio mensual y PD promedio diario.

Nota: Para arsénico y plomo se manejan dos valores porque la cantidad máxima permisible depende del uso que se le da al agua residual.

Considerando solamente como un indicativo del grado de peligrosidad a la cantidad soluble de los EPT's, se observa que las muestras de jales mineros de la zona Norte pueden generar problemas de contaminación por zinc, mientras que los residuos mineros de las zonas Centro y Suroeste pueden ser una fuente de contaminación de arsénico y zinc. Sin embargo, no hay que perder de vista que los valores que se están comparando corresponden a situaciones diferentes, ya que los valores máximos permisibles son los que ya se tienen en un agua residual a la cual se le da un uso específico, mientras que en primera, el lixiviado de un jal minero no es una agua residual y si su contenido por algún motivo estuviera en contacto con algún receptor abiótico habría que considerar el efecto de dilución, además de que las concentraciones solubles de los residuos mineros se determinaron bajo condiciones de laboratorio, que pueden ser un caso extremo de lo que realmente ocurre en los depósitos de jales mineros, debido a la relación muestra:extractante, al tiempo de contacto y a la agitación mecánica utilizados.

Por otro lado, la concentración soluble de una especie en disolución depende de su concentración total y de parámetros como el pH, por lo que a continuación se representan los porcentajes encontrados de concentración soluble con respecto a la total para cada elemento en las tres zonas de estudio.



En el siguiente gráfico se presenta el comportamiento de la solubilidad de plomo en los tres grupos de muestras de jales mineros del país.

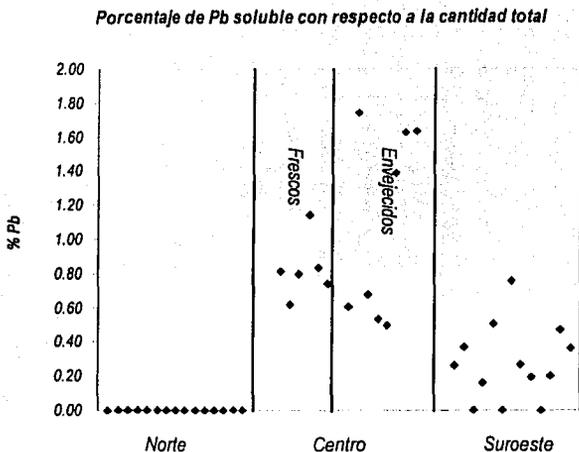
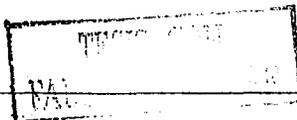


Gráfico 13. Porcentaje de Pb soluble con respecto al total para las tres zonas de muestreo.

En este caso se tiene que las muestras de las zonas Centro y Suroeste presentan los porcentajes de plomo soluble más altos, mientras que los residuos mineros de la zona Norte exhibe los valores más bajos, sin embargo, para todos los casos la cantidad que se encuentra como especie soluble no excede más del 2% de la cantidad total.

En el gráfico 14 se muestra el comportamiento de la solubilidad de zinc en los tres grupos de muestras de residuos mineros del país.



Porcentaje de Zn soluble con respecto a la cantidad total

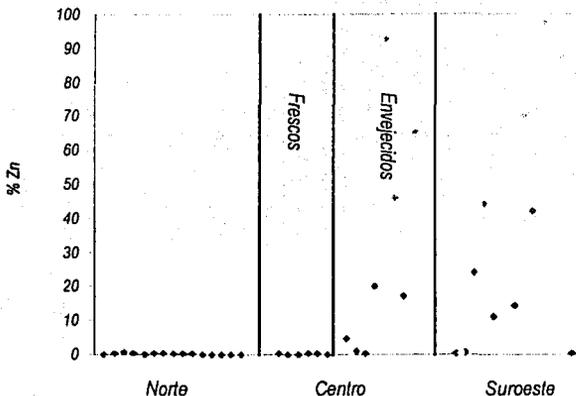


Gráfico 14. Porcentaje de Zn soluble con respecto al total para las tres zonas de muestreo.

Varías de las muestras de las zonas Suroeste y Centro envejecidas (cuyos valores de pH corresponden a medios ácidos), presentan altos porcentajes de zinc como especie soluble pudiendo llegar a ser mayores al 90%, mientras que los jales mineros de las zonas Norte y Centro frescas (cuyos valores de pH corresponden a medios básicos y neutros respectivamente), presentan porcentajes de solubilidad menores al 1%.

En el siguiente gráfico se presenta el comportamiento de la solubilidad de cobre en los tres grupos de muestras de residuos mineros del país.

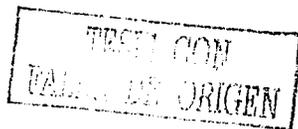
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Con la finalidad de evaluar el efecto del pH de extracción sobre la solubilidad de los metales pesados y arsénico, se realizaron experimentos de cuantificación de especies solubles a pH controlado (pH = 5.5) en las muestras de jales mineros de la zona Suroeste. Los valores de concentración de los elementos pesados y arsénico se presentan en la siguiente tabla:

Muestra	As mg/L	As mg/Kg	Pb mg/L	Pb mg/Kg	Zn mg/L	Zn mg/Kg	Cu mg/L	Cu mg/Kg
S-1	<0.0025	<0.05	<1	<20	9.14	82	<0.2	<4
S-2	<0.0025	<0.05	<1	<20	5.87	116	<0.2	<4
S-3	<0.0025	<0.05	<1	<20	0.74	15	<0.2	<4
S-4	<0.0025	<0.05	<1	<20	3.29	66	<0.2	<4
S-5	<0.0025	<0.05	<1	<20	105.39	2098	0.04	0.8
S-6	<0.0025	<0.05	<1	<20	298.62	5952	0.10	1.99
S-7	<0.0025	<0.05	<1	<20	0.21	4	<0.2	<4
S-8	0.01	0.2	<1	<20	6.30	124	<0.2	<4
S-9	0.03	0.6	<1	<20	25.97	517	0.01	0.2
S-10	<0.0025	<0.05	<1	<20	53.54	1065	0.01	0.2
S-11	<0.0025	<0.05	<1	<20	43.93	867	0.21	4.4
S-12	<0.0025	<0.05	<1	<20	38.79	774	0.06	1.2
S-13	<0.0025	<0.05	<1	<20	0.97	19	<0.2	<4

Tabla 21. Valores de concentraciones solubles de As, Pb, Cu, y Zn para las muestras de la zona Suroeste en experimentos de extracción a pH controlado (pH = 5.5).

Si se comparan los valores presentados en las *tablas 19 y 21* se observa que al incrementarse el valor de pH del experimento de extracción se tiene una menor concentración soluble de arsénico, zinc y cobre, es decir la disponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos disminuye (*gráficos 16, 17 y 18*).



Efecto del pH de extracción sobre la solubilidad de arsénico

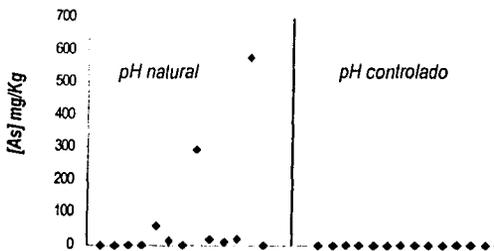


Gráfico 16. Efecto del pH sobre el experimento de extracción de As.

Efecto del pH de extracción sobre la solubilidad de zinc

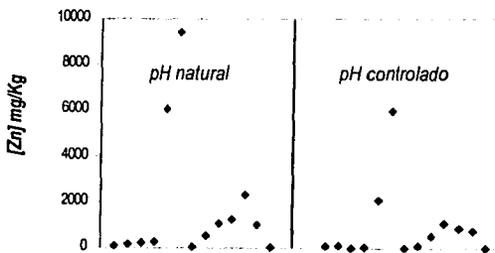
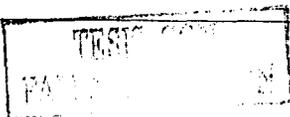


Gráfico 17. Efecto del pH sobre el experimento de extracción de Zn.



Mineral	Tipo de mineral	No de muestras
Albita, $(Na,Ca)(Si,Al)_3O_8$	Primario	2(15)
Arsenito de zinc, $Zn(AsO_2)_2$	Secundario	2(15)
Calcita, $CaCO_3$	Primario	15(15)
Calcopinita, $CuFeS_2$	Primario	3(15)
Caolinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Primario	7(15)
Caolinita-montmorillonita, $Na_0.3Al_1.7Si_3.7O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	Primario	3(15)
Cuarzo, SiO_2	Primario	15(15)
Esfalerita, ZnS	Primario	1(15)
Goetita, $FeO(OH)$	Secundario	9(15)
Hematita, Fe_2O_3	Secundario	4(15)
Jamesonita, $FePb_4Sb_4S_{14}$	Primario	1(15)
Magnetita, Fe_3O_4	Secundario	3(15)
Montmorillonita, $Si-Al-Fe-Mg-O$	Primario	1(15)
Óxido de plomo, PbO_2	Secundario	3(15)
Oxihidróxido de hierro, $FeOOH$	Secundario	2(15)
Pirita, FeS_2	Primario	5(15)
Silicato de sodio y aluminio hidratado, $Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 12H_2O$	Primario	6(15)
Sulfato de sodio, $Na_2S_2O_7$	Secundario	1(15)
Sulfato hidróxido de zinc hidratado, $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$	Secundario	4(15)
Yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Secundario	10(15)

Tabla 22. Fases mineralógicas presentes en las muestras de la zona Norte.

Como se puede observar en la tabla 22 los minerales primarios más comunes son el cuarzo y la calcita ya que de un total de 15 muestras todas los contienen. La presencia de $CaCO_3$ indica un posible mecanismo de estabilización de los EPT's existentes en este grupo de jales mineros, ya que puede actuar como una especie amortiguadora del pH y por lo tanto modificar la solubilidad de metales pesados y arsénico. Los minerales secundarios más comunes en este grupo de muestras son la goetita y el yeso, de los cuales, al primero también se le atribuyen propiedades de estabilización de metales pesados y arsénico debido a procesos de sorción.

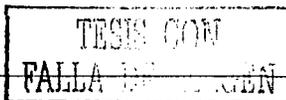
La *tabla 23* muestra las fases mineralógicas existentes en los residuos mineros de la zona Centro del país.

<i>Mineral</i>	<i>Tipo de mineral</i>	<i>Jales frescos</i>	<i>Jales envejecidos</i>
Calcita, CaCO_3	Primario	5(5)	0(8)
Caolinita-montmorillonita, $\text{NaO}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Primario	2(5)	1(8)
Cuarzo, SiO_2	Primario	5(5)	7(8)
Goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$	Secundario	0(5)	4(8)
Óxido de calcio y aluminio $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Secundario	5(5)	0(8)
Pirita, FeS_2	Primario	0(5)	3(8)
Pirrolita, FeS_3	Primario	2(5)	1(8)
Sulfato hidróxido de zinc hidratado, $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Secundario	2(5)	3(8)
Sulfato-óxido de plomo $\text{Pb}_5\text{O}_4\text{SO}_4$	Secundario	0(5)	2(8)
Yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Secundario	0(5)	6(8)

Tabla 23. Fases mineralógicas presentes en las muestras de la zona Centro.

En esta tabla se indica que las muestras de jales frescos contienen un mayor número de minerales primarios, mientras que las muestras de jales envejecidos tienen un mayor número de minerales secundarios. La presencia de calcita en las muestras de residuos mineros frescos y su ausencia en las muestras envejecidas, propone que la capacidad de amortiguamiento de estos jales no es suficiente para contrarrestar la generación de drenajes ácidos, lo cual además se deja ver en los valores de pH determinados ya que mientras las muestras frescas tienen valores de pH cercanos a la neutralidad, las muestras envejecidas tienen valores de pH ácidos.

Por último en la *tabla 24* se presentan los constituyentes mineralógicos de las muestras de la zona Suroeste del país.



<i>Mineral</i>	<i>Tipo de mineral</i>	<i>No de muestras</i>
Albita, $(Na,Ca)(Si,Al)_2O_6$	Primario	1(13)
Argentopirita, $AgFeS_2$	Primario	1(13)
Arseniato de plomo-cobre, $PbCuAs_2O_7$	Secundario	3(13)
Calcita, $CaCO_3$	Primario	3(13)
Calcopirita, $CuFeS_2$	Primario	1(13)
Caolinita-montmorillonita, $NaO_3Al_2Si_4O_{13}(OH)_4 \cdot 4H_2O$	Primario	3(13)
Cuarzo, SiO_2	Primario	12(13)
Feldespato, $Na-K Na CaAlSi_3O_7$	Primario	2(13)
Galena, PbS	Primario	2(13)
Keyita, $(Cu,Zn,Cd)_2(AsO_4)_2$	Secundario	2(13)
Massicota, PbO	Secundario	5(13)
Óxido de plomo, PbO_2	Secundario	5(13)
Pirita, FeS_2	Primario	6(13)
Yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Secundario	13(13)

Tabla 24. Fases mineralógicas presentes en las muestras de la zona Suroeste.

Como se puede observar, el cuarzo es el mineral primario más común en este grupo de muestras, mientras que el mineral secundario de mayor frecuencia es el yeso. Cabe mencionar que solamente tres muestras exhiben calcita en su composición, lo cual no indica que en un principio las demás no la hayan contenido, ya que este mineral pudo ser disuelto completamente por la generación de drenajes ácidos de los minerales sulfurados presentes.

Considerando los resultados de DRX encontrados para las tres zonas del país se tiene que las muestras de jales envejecidos presentan con mayor frecuencia minerales secundarios, mientras que los jales frescos principalmente exhiben minerales primarios en su composición. La presencia de minerales que regulan el pH influye sobre la oxidación de los jales mineros, ya que generalmente los procesos de oxidación son más lentos en medios básicos. Esto se observa en las muestras de la zona Norte que pertenecen a jales envejecidos, cuyos valores de pH corresponden al de un medio básico y que aún presentan minerales primarios en su composición.

6.1.5 Concentración total de calcio en algunas muestras de jales mineros

Con la finalidad de evaluar la capacidad de amortiguamiento de los residuos mineros analizados es necesario conocer la cantidad de calcita, y debido a las características de los yacimientos mineros de los cuales provienen los jales estudiados, la cantidad de calcio determinada se puede atribuir principalmente al CaCO_3 , presente en un principio en las muestras de los residuos mineros.

En la *tabla 25* se muestran los valores porcentuales de calcio de algunas muestras de jales mineros de las tres zonas del país.

<i>Muestra</i>	<i>%Ca</i>
<i>N 1-0</i>	<i>40.26467</i>
<i>N 2-0</i>	<i>56.11561</i>
<i>N 2-4</i>	<i>50.44893</i>
<i>N 3-0</i>	<i>8.07845</i>
<i>C-1</i>	<i>23.72288</i>
<i>C-3</i>	<i>11.97731</i>
<i>C-11</i>	<i>15.63804</i>
<i>C-13</i>	<i>12.37914</i>
<i>S-1</i>	<i>3.16262</i>
<i>S-7</i>	<i>4.39644</i>
<i>S-10</i>	<i>9.13118</i>

Tabla 25. Contenidos de Ca de algunas muestras de jales mineros de las tres zonas de estudio.

Si se compara el contenido de calcio en los tres grupos de zonas de muestreo, se tiene que los jales mineros de la zona Norte de los subgrupos 1 y 2 exhiben el mayor contenido en relación al que presentan las muestras del Centro, del subgrupo 3 de la zona Norte y del Suroeste del país (*gráfico 19*).

Representación gráfica de la concentración de Ca de las tres zonas de estudio

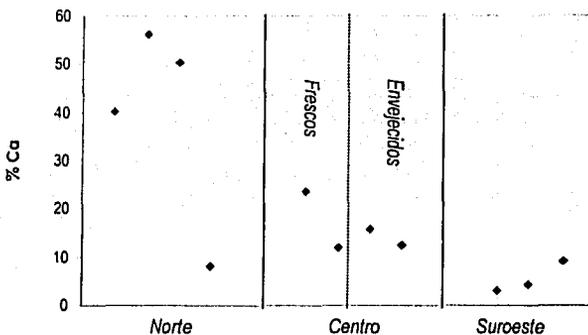
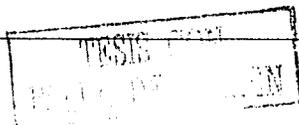


Gráfico 19. Representación gráfica del contenido de calcita en las muestras de residuos mineros estudiados.

Sin embargo, no hay que olvidar que como las muestras envejecidas de las zonas Centro y Suroeste presentan valores de pH de medios ácidos, el calcio determinado ya no debe de encontrarse como calcita, es decir, esta especie participó en la reacción de neutralización de los drenajes ácidos produciendo yeso ya que los análisis de DRX indican su presencia.

Si se considera que una muestra de la zona Norte presenta una cantidad de Ca similar a los valores determinados para las muestras de la zona Suroeste, se puede decir que la cantidad de drenaje ácido generado en la zona Norte es menor que la presente en los residuos mineros de las zonas Centro y Suroeste, ya que de acuerdo con los datos de pH determinados su valor corresponde al de un medio básico, cosa que no ocurre en los otros dos sitios de estudio.



6.1.6 Espectrometría de IR de jales mineros

Las muestras de jales mineros fueron analizadas por esta técnica, y se encontró que dependiendo de su lugar de origen y de su capacidad de amortiguamiento de drenajes ácidos exhiben espectros característicos.

Se obtuvieron los espectros de IR de algunas muestras de la zona Norte, los cuales al compararse mostraron las mismas bandas de absorción, lo que indica que tienen los mismos grupos funcionales. En el siguiente gráfico se presenta el espectro característico de este grupo de muestras.

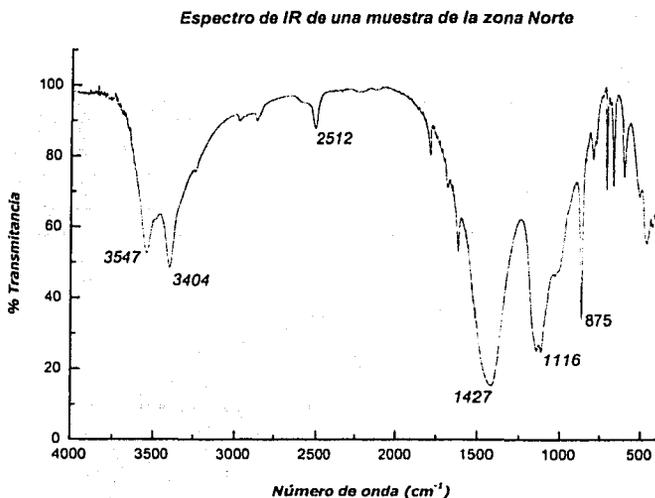
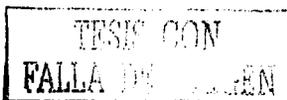


Gráfico 20. Espectro característico de las muestras de la zona Norte.



Las bandas de absorción de 3547 y 3404 cm^{-1} son características de grupos OH' enlazados a centros metálicos, posiblemente de Fe. Su presencia indica que en estos jales mineros ha tenido lugar un proceso de oxidación, pero si se toman en cuenta los resultados de pH, potencial y conductividad se podría pensar que son jales que no han sufrido alteración con el paso del tiempo. Sin embargo, si se consideran las bandas de absorción de 1427 y 875 cm^{-1} es clara la presencia de CaCO_3 , por lo la FT-IR identifica nuevamente a este mineral como la especie capaz de amortiguar el drenaje ácido generado durante los procesos de oxidación. La presencia de calcita en estas muestras de residuos mineros puede ser indicativo de una concentración suficiente para llevar a cabo el proceso de neutralización que controla la solubilidad de EPT's.

Para el grupo de muestras de la zona Centro se obtuvieron dos tipos de espectros de IR, los cuales se presentan en el *gráfico 21*.

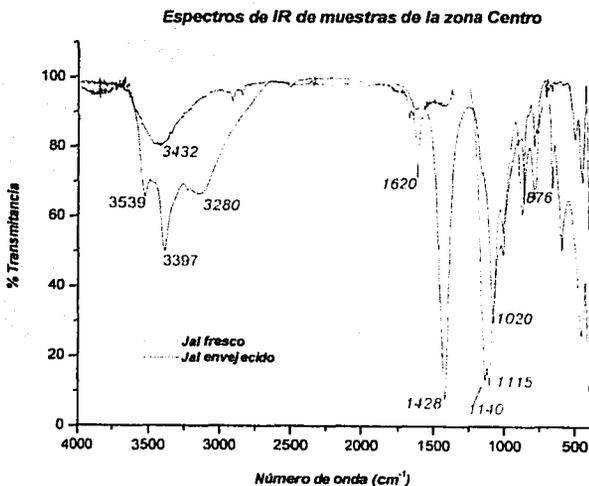
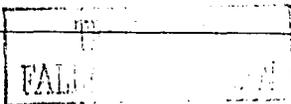


Gráfico 21. Espectros de IR característicos de las muestras de la zona Centro.



Si se observan los dos espectros de IR en la zona que se encuentra arriba de los 3000 cm^{-1} , se puede identificar la presencia de grupos OH^- tanto en las muestras de jales frescos como en las de envejecidos, sin embargo, se podría decir que existe un mayor número de especies en procesos de oxidación en las muestras de residuos mineros envejecidos, ya que existe una mayor cantidad de bandas de absorción en este grupo de muestras. En los residuos mineros de esta zona del país se observa que dependiendo de su tiempo de existencia se tienen diferencias en sus espectros de infrarrojo, ya que los jales frescos presentan las bandas de absorción de 1427 y 875 cm^{-1} que como ya se explicó con anterioridad son característicos de calcita, mientras que el espectro de IR de las muestras envejecidas carece de las señales para CaCO_3 , lo cual confirma que la cantidad de este mineral en las muestras de residuos mineros de esta zona del país es insuficiente para contrarrestar el efecto de los procesos de oxidación, es decir, no se logra amortiguar el drenaje ácido producido.

Por último se tiene el espectro característico de las muestras de la zona Suroeste:

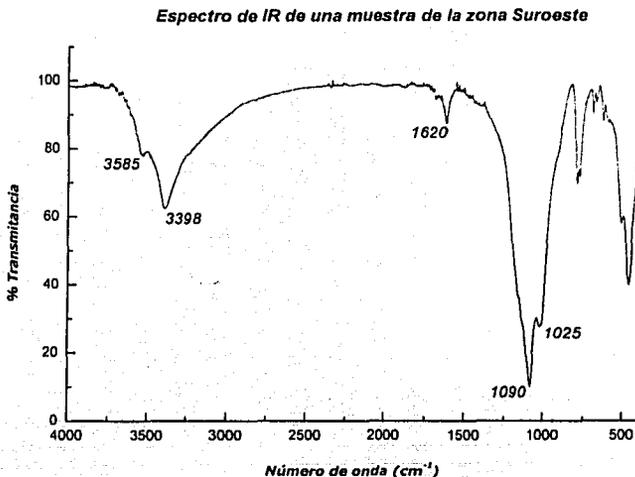
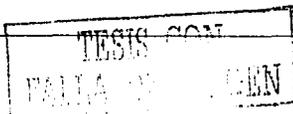


Gráfico 22. Espectro de IR característico de las muestras de la zona Suroeste.

Las muestras de esta zona del país pertenecen a jales envejecidos oxidados y su espectro característico carece de la presencia de bandas de calcita.

Por lo que el FT-IR puede servir como una herramienta para evaluar la capacidad de amortiguamiento de un jal minero.

Además, como la presencia de calcita amortigua el pH del residuo minero y el proceso de oxidación depende de condiciones como la acidez del medio, se puede decir que la existencia de las bandas de absorción características de CaCO_3 , pueden servir para un seguimiento de los procesos de oxidación, ya que estos consumen cantidades de este mineral.



6.1.7 Titulaciones ácido-base de jales mineros

Con la finalidad de identificar las especies con propiedades ácido-base existentes en las muestras de jales mineros de las tres zonas de estudio, se realizaron titulaciones con HCl y NaOH.

Las curvas de titulación con HCl obtenidas para los residuos mineros de las tres zonas de estudio, exhiben un comportamiento similar, el cual se describe a continuación:

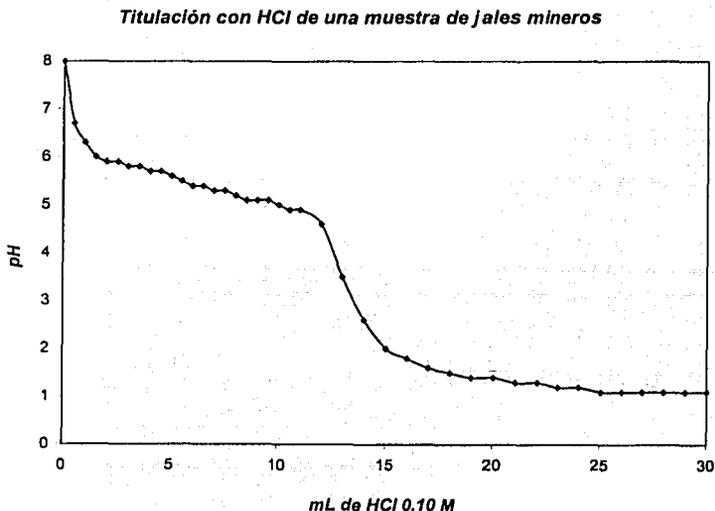
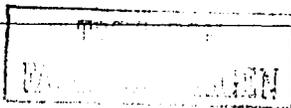


Gráfico 23. Curva de titulación con HCl de una muestra de jales mineros.

Examinando de manera visual el gráfico obtenido, solamente se presenta un punto de equivalencia. Para comprobarlo se realizó el tratamiento matemático de la



primera derivada, el cual indicó que se tiene en un volumen de reactivo titulante igual a 13 mL.

El modelo que se propone para estos resultados es el de un equilibrio ácido-base:



Donde B^- simboliza la especie básica contenida en la muestra del jal, HB su ácido conjugado y H^+ es el reactivo titulante.

Para determinar el valor de pKa^* de este sistema, se sabe que antes del punto de equivalencia solamente se tienen en disolución las especies HB y B^- , por lo que el cálculo de pH se realiza con la ecuación de un sistema amortiguado, es decir:

$$pH = pKa^* + \log \frac{[B^-]}{[HB]}$$

Se obtiene un valor de pKa^* porque no se controlaron factores como fuerza iónica, temperatura, viscosidad, etc.

Esta ecuación se puede expresar en términos del valor x , el cual está definido como:

$$x = \frac{\text{No de moles de reactivo titulante agregado}}{\text{No de moles de analito iniciales}} = \frac{C_{tit} \cdot V_{agreg}}{C_{it} \cdot V_p \text{ equiv}}$$

Donde C_{tit} es la concentración del HCl, V_{agreg} es el volumen agregado en cada punto y $V_{p\text{ equival}}$ es el volumen de titulante utilizado en el punto de equivalencia. Por lo que la ecuación de pH queda así:

$$pH = pKa^* + \log \frac{(1-x)}{(x)}$$

Si se gráfica el valor de pH en función del $\log(1-x)/x$ en el intervalo $0 < x < 1$, se obtiene curva lineal cuya ordenada al origen es el valor de pKa^* . A continuación se presenta el gráfico obtenido:

Determinación experimental del valor de pKa^*

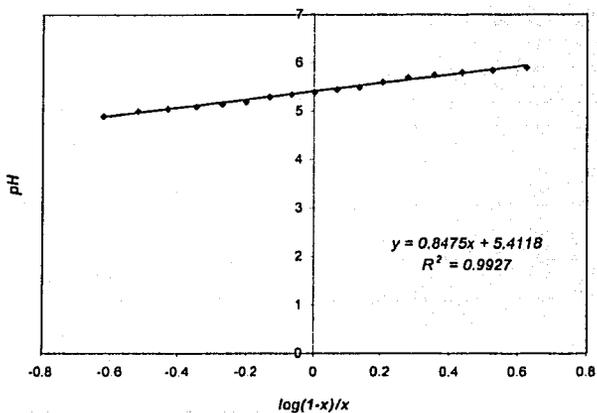


Gráfico 24. Determinación del valor de pKa de una especie que constituye los jales mineros.

Es decir, el valor de pK_a^* determinado experimentalmente es de 5.4. Cabe mencionar que al realizar las adiciones de HCl a esta muestra, se observó el desprendimiento de un gas, el cual fue identificado como CO_2 , un producto de la siguiente reacción ácido-base:



Sin embargo, el valor de pK_a termodinámico reportado en la literatura para el sistema H_2CO_3/HCO_3^- es de 6.3 (fuerza iónica nula), lo cual deja ver una diferencia apreciable entre los valores experimental y teórico, que se puede atribuir a la fuerza iónica del medio existente durante el experimento y a la posible existencia de un equilibrio secundario de complejación sobre la especie HCO_3^- , el cual desplazaría el equilibrio principal (de disociación del ácido) hacia la derecha, es decir, la especie ácida se vuelve más fuerte, por lo que el valor de pK_a disminuye.

Cabe mencionar que un equilibrio secundario de complejación no sólo puede actuar sobre el HCO_3^- , sino que también podría existir sobre el H_2CO_3 . No obstante, como el valor de pK_a disminuye se puede considerar que el valor de la constante de formación del complejo con el bicarbonato es mayor que el perteneciente al del ácido carbónico.

Como ya se describió, el No de moles de HCO_3^- se determinó con la concentración del HCl y su volumen utilizado en el punto de equivalencia. Con esto se llegó a la conclusión de que las muestras de la zona Norte son las que tienen un mayor contenido de HCO_3^- , seguidas de los residuos mineros de la zona Centro, mientras que los jales mineros de la zona Suroeste presentan la menor cantidad.

Posteriormente, se procedió con la titulación con NaOH. El comportamiento de las muestras de la zona Norte fue diferente al presentado por los residuos mineros de las zonas Centro y Suroeste.

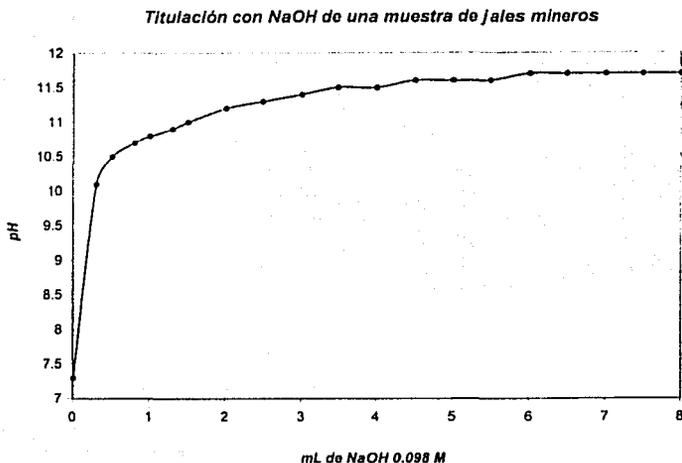


Gráfico 25. Curva de titulación con NaOH de una muestra de jales mineros de la zona Norte.

El gráfico 25 representa la titulación de una muestra de residuo minero perteneciente a la zona Norte del país, de la cual se sabe mediante FRX que tiene un alto contenido de HCO_3^- y un bajo grado de oxidación. La reacción ácido-base es la siguiente:



En esta curva de titulación no se aprecia un punto de equivalencia completamente definido, lo cual, si se considera que el valor termodinámico de pK_a del sistema $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ es de 10.3, se puede atribuir a que no se tiene una reacción tan cuantitativa como la presente en la titulación del bicarbonato con HCl. Hay que considerar que para este sistema ácido-base, un equilibrio secundario de complejación

sobre la especie HCO_3^- incrementaría el valor de pK_a , lo que provocaría una reacción aún menos cuantitativa con NaOH.

En el siguiente gráfico, se exhibe el comportamiento de la curva de titulación con NaOH de una muestra de la zona suroeste.

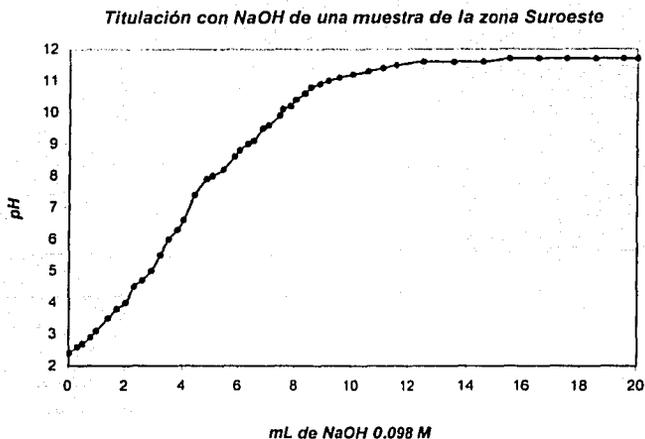
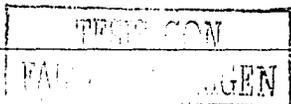


Gráfico 26. Curva de titulación con NaOH de una muestra de jales mineros de la zona Suroeste.

En esta curva se observan varios puntos de inflexión no muy bien definidos, lo que indica que existen varias especies ácidas. La falta de una buena definición de los puntos de equivalencia se debe a una baja concentración de las especies tituladas y en algunos casos, varias de éstas tienen valores de pK_a cercanos lo que complica aún más la resolución. Las especies con carácter ácido que posiblemente hayan sido valoradas son: silicatos, aluminosilicatos y/o cationes metálicos.



6.1.8 Curvas intensidad/potencial de jales mineros

Primeramente se determinó el dominio de electroactividad para cada electrodo en función del pH. A continuación se presentan los resultados obtenidos para el electrodo de pirita.

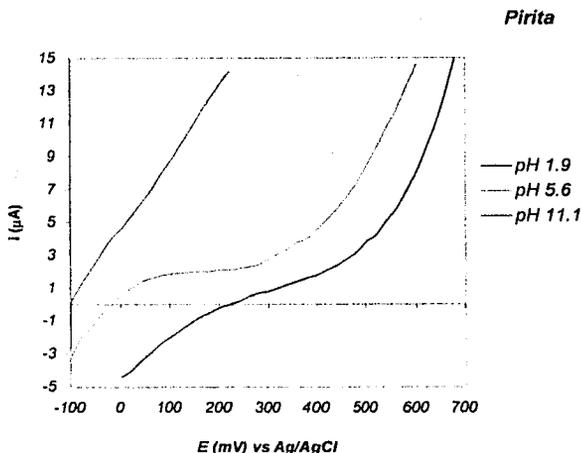


Gráfico 27. Curvas intensidad potencial obtenidas con un electrodo de pirita a diferentes valores de pH.

Como se puede observar, el dominio de electroactividad disminuye conforme el pH del medio se incrementa, es decir, la señal de oxidación se tiene en un valor de potencial más bajo si el pH del medio aumenta.

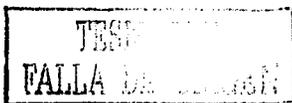
En la *tabla 26*, se muestran los valores de potencial en donde se incluyen las barreras de oxidación para cada pH, así como la reacción anódica que la caracteriza, cabe mencionar que este último dato se tomó de lo reportado en la literatura.⁽¹⁾

pH del medio	E (mV) vs Ag/AgCl	Reacción involucrada
1.9	500	$FeS_2 \longrightarrow Fe^{2+} + 2S^0 + 2e^-$
5.6	300	$FeS_2 \longrightarrow Fe^{2+} + 2S^0 + 2e^-$
11.1	-100	$FeS_2 + 10H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2SO_4^{2-} + 18H^+ + 14e^-$

Tabla 26. Señales de oxidación para el electrodo de pirita a diferentes valores de pH⁽⁹⁾.

De acuerdo con esto, en valores de pH muy ácidos la oxidación de este mineral sulfurado genera iones ferroso con alto grado de dispersión, ya que no podrán precipitar como su respectivo hidróxido, por lo que esta especie puede migrar hacia lugares que tengan la suficiente cantidad de agua y aire para producir Fe^{3+} .

A continuación se presentan las curvas intensidad potencial obtenidas con el electrodo de calcopirita.



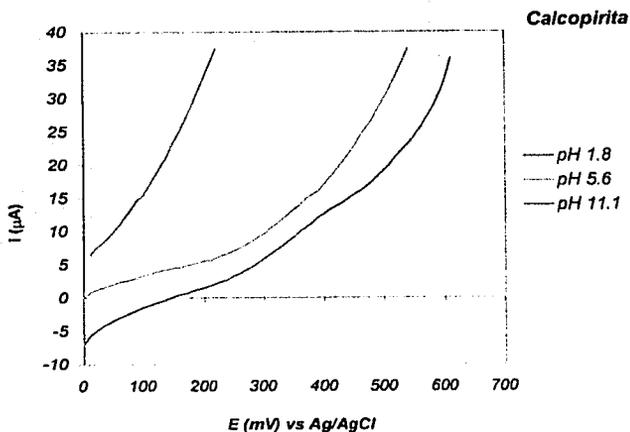
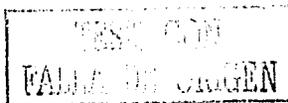


Gráfico 28. Curvas intensidad potencial obtenidas con un electrodo de calcopirita a diferentes valores de pH.

El gráfico 28 muestra que al incrementarse el pH del medio la barrera de oxidación se tiene en un valor de potencial menor, lo cual nos indica que en medios ácidos se tiene un dominio de electroactividad más grande.

En la siguiente tabla se presentan los valores de potencial en donde se incluyen las señales de oxidación para este sistema, así como las reacciones anódicas involucradas, las cuales se encuentran reportadas en la literatura⁽¹⁰⁾.



pH del medio	E (mV) vs Ag/AgCl	Reacción anódica
1.8	400	$\text{CuFeS}_2 \longrightarrow \text{CuS} + \text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + 2e^-$
5.6	330	$\text{CuFeS}_2 \longrightarrow \text{CuS} + \text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + 2e^-$
11	40	$\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuS} + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2e^-$

Tabla 27. Señales de oxidación para el electrodo de calcopirita a diferentes valores de pH⁽¹⁰⁾.

Como se puede apreciar la oxidación de este mineral sulfurado produce covelita y azufre. Si el valor del pH del medio es menor que 6.8 se liberan iones ferroso, los cuales podrán precipitar dependiendo de su concentración y de la de iones hidroxilo presentes. Es por esto, que si el valor de pH del medio es muy bajo la dispersión de los iones Fe^{2+} será mayor, ya que no se tendrá suficiente OH^- para precipitar a este catión.

Por último se exhibe el comportamiento del electrodo de galena.

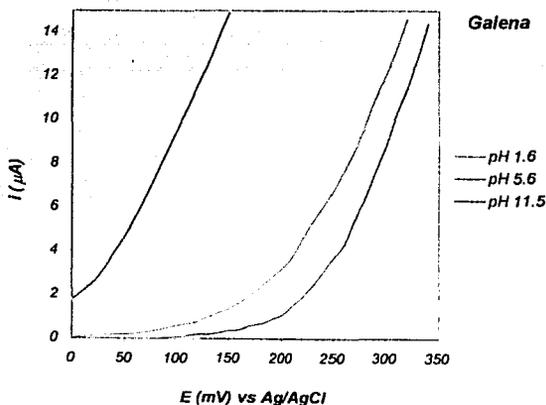
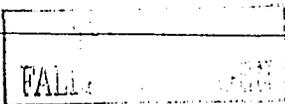


Gráfico 29. Curvas intensidad-potencial obtenidas con un electrodo de galena a diferentes valores de pH.



Para este electrodo se observa que la barrera de oxidación en un medio de pH igual a 11.5, se tiene en el valor de potencial más bajo, mientras que para un pH de 5.6 la señal de oxidación se presenta en un valor de potencial más alto. Sin embargo, para este sistema no ocurre lo mismo que para los otros electrodos, ya que si se tiene un valor de pH muy ácido en este caso 1.6, la barrera de oxidación se encuentra en un valor de potencial intermedio a los presentados por los medios de pH de 5.6 y 11.5. Esto se puede atribuir a que en valores de pH cercanos a la neutralidad uno de los productos de oxidación es el óxido de plomo, el cual se deposita fuertemente sobre el electrodo de galena.

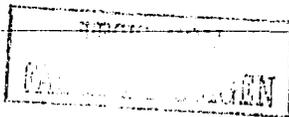
En la *tabla 28*, se presentan los valores de potencial en donde se tienen las señales de oxidación para el electrodo de galena, así como las reacciones que las caracterizan de acuerdo con los datos reportados en la literatura⁽⁹⁾.

pH del medio	E (mV) vs Ag/AgCl	Reacción anódica
1.6	180	$PbS \longrightarrow Pb^{2+} + S^0 + 2e^-$
5.6	220	$PbS + 5H_2O \longrightarrow PbO + SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$
11.5	20	$PbS + 2H_2O \longrightarrow HPbO_2^- + S^0 + 3H^+ + 2e^-$

Tabla 28. Señales de oxidación para el electrodo de galena a diferentes valores de pH⁽⁹⁾.

Una vez que se identificaron estos tres sistemas, se trazaron las curvas intensidad/potencial en presencia de las muestras de residuos mineros considerando el valor del pH del medio resultante. La finalidad de esto fue la de evaluar la posible formación de complejos de los minerales estudiados, pirita, calcopirita y galena con algún otro constituyente de los jales mineros.

La existencia de complejos en las muestras de residuos mineros se podría proponer por la aparición de señales de oxidación dentro de la zona de electroactividad, que se manifiestan por el aumento de la intensidad de corriente en función del barrido de potencial.



Pirita en presencia de jales mineros

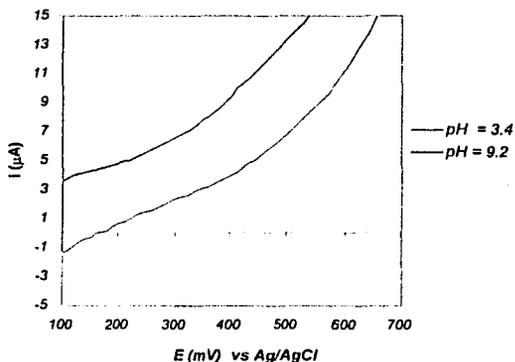


Gráfico 30. Curvas intensidad-potencial obtenidas con un electrodo de pirita en presencia de residuos mineros.

Calcopirita en presencia de jales mineros

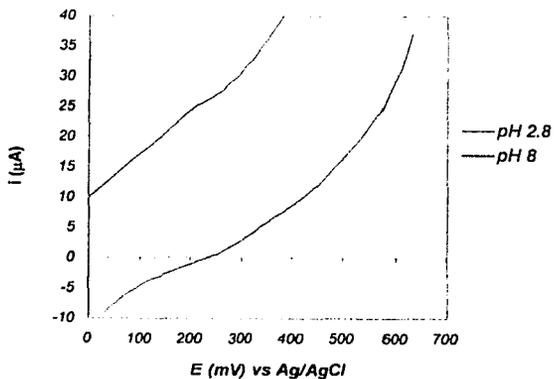


Gráfico 31. Curvas intensidad-potencial obtenidas con un electrodo de calcopirita en presencia de residuos mineros.



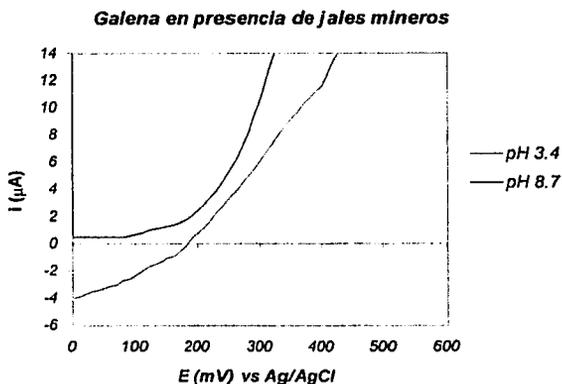
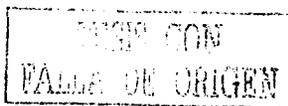


Gráfico 32. Curvas intensidad-potencial obtenidas con un electrodo de galena en presencia de residuos mineros.

Las curvas intensidad/potencial obtenidas en presencia de los jales mineros no muestran señales anódicas que indiquen la presencia de complejos, sin embargo no se pueden descartar la existencia de especies no electroactivas. El comportamiento de las curvas intensidad/potencial en ausencia y presencia de los residuos mineros es similar, es decir, las barreras de oxidación se tienen en valores de potencial semejantes y estas dependen del pH del medio. Además se observa que al incrementarse el valor del pH del medio, la barrera de oxidación se desplaza hacia valores de potencial menores, lo cual puede atribuirse al depósito de especies producidas durante la reacción electroquímica sobre el electrodo de trabajo.

La información obtenida mediante esta técnica servirá para proponer un mecanismo de sorción viable entre los residuos mineros y los EPT's presentes.



6.1.9 Potencial electrocinético de jales mineros

Se determinaron los valores de potencial electrocinético bajo diferentes condiciones de pH, y se encontró un comportamiento similar entre los jales mineros del mismo grupo. A continuación se presentan los resultados característicos de cada zona de muestreo.

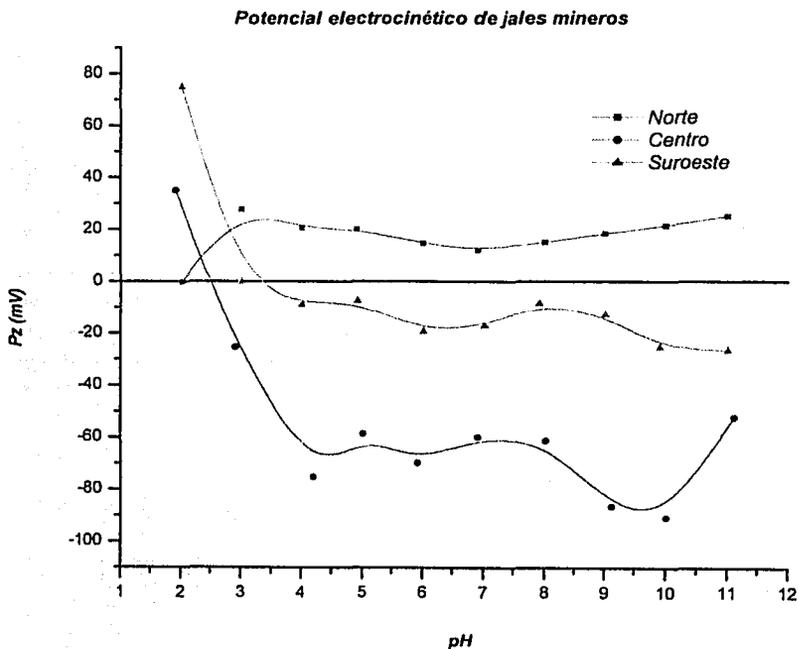
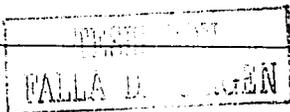


Gráfico 33. Potencial electrocinético de las muestras de jales mineros.



Las muestras de las zonas Centro y Suroeste, poseen una carga superficial nula cuando el valor de pH es de 2.5 y 3.5 respectivamente, es decir, como su valor de PZ es igual a cero las partículas de los jales mineros carecen de movilidad bajo esas condiciones de acidez. Si el pH del medio es mayor que estos valores, las partículas de jales en disolución exhiben valores de potencial electrocinético menores que cero, lo que indica que poseen una carga superficial negativa. Si el pH del medio es menor que el valor de pH de carga cero, tienen una carga superficial positiva.

Por otro lado, las muestras de la zona Norte exhiben una carga superficial positiva en de todo el intervalo de pH estudiado, es decir, presentan valores de potencial electrocinético mayores que cero.

A varias muestras de la zona Norte, se les realizó un tratamiento para eliminar los carbonatos presentes, al residuo resultante se le determinó el potencial electrocinético bajo diferentes condiciones de pH, y se encontró un comportamiento similar al exhibido por las muestras de las zonas Centro y Suroeste. En el *gráfico 34* se muestra la dependencia del potencial electrocinético con el pH después de haber eliminado los carbonatos.

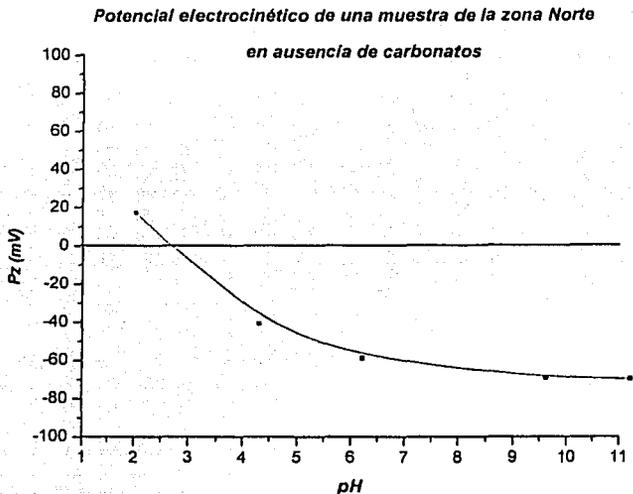
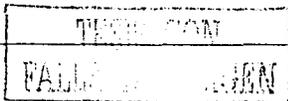


Gráfico 34. Potencial electrocinético de una muestra de la zona Norte en ausencia de carbonatos.

Las partículas de jales mineros tienen un valor de potencial electrocinético igual a cero cuando el valor de pH es de 2.5. Por encima de este valor tienen una carga superficial negativa y por debajo una carga superficial positiva. Es decir, al eliminar los carbonatos presentes en las muestras de residuos mineros de la zona Norte, éstas exhiben el mismo comportamiento de potencial zeta que las muestras de las zonas Centro y Suroeste. Esto indica que la presencia de carbonatos influye sobre el comportamiento superficial de las muestras de jales mineros, debido a que se tienen valores de PZ diferentes.

Los resultados obtenidos con estos experimentos se utilizarán más adelante para realizar una propuesta del posible mecanismo de sorción de los EPT's por los residuos mineros.



Por otro lado, durante el ajuste de pH para la determinación del potencial electrocinético de las disoluciones de todos los residuos mineros, se observó la formación de un precipitado rojizo en el intervalo de pH entre 4 y 10, el cual, mediante un estudio cualitativo utilizando clorhidrato de hidroxilamina y o-fenantrolina (o-fen), fue identificado como Fe^{3+} . El compuesto o-fenantrolina reacciona de manera específica con el ión Fe^{2+} para formar el complejo $Fe(o-fen)_3^{2+}$ de color característico, mientras que con el ion Fe^{3+} no reacciona. El ensayo cualitativo se realizó añadiendo primeramente la o-fenantrolina a las disoluciones de los jales mineros y no se observó la formación del complejo, sin embargo, cuando se adicionó primeramente clorhidrato de hidroxilamina (especie reductora), si se observó la coloración característica del complejo de hierro con o-fen.

A continuación se presenta el diagrama de distribución de especies para el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} en función del pH. En él se puede apreciar que la especie de Fe^{3+} que predomina en ese Intervalo de pH es el $Fe(OH)_3$.

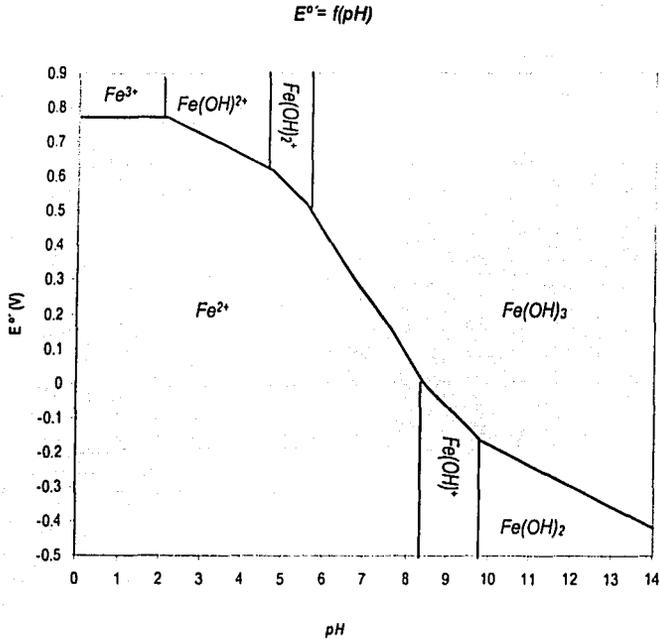


Gráfico 35. Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ para una concentración 1M de Fe.

TESIS CON
 FALLA DE CUBIEN

6.2. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN DE LOS RESIDUOS MINEROS

Con la finalidad de evaluar la capacidad de sorción de los jales mineros, se seleccionó una muestra representativa de éstos en cada zona de estudio.

Las isotermas de sorción de las siguientes especies: As^{V} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , se obtuvieron graficando la relación x/m en función de la concentración inicial de cada elemento.

Donde la relación x/m se define como:

$$\frac{x}{m} = \frac{\text{g de elemento sorbidos por la muestra de jales}}{\text{g del residuo minero utilizados en cada experimento de sorción}}$$

Los gramos sorbidos de cada elemento, se calcularon por diferencia entre la cantidad adicionada inicialmente a la muestra de jales y la cantidad determinada por absorción atómica.

Cabe mencionar que para cada experimento de sorción se determinó el valor de pH del medio.

6.2.1. Arsénico

A continuación se presenta el gráfico de sorción de arsénico de las tres zonas de muestreo. En éste se representa la curva x/m en función de la concentración inicial de As^{V} .

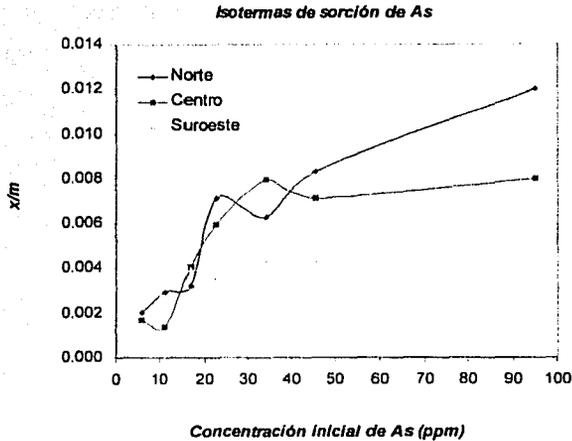


Gráfico 36. Isotermas de sorción de As de las tres zonas de muestreo.

Las isotermas de sorción de arsénico no presentan un comportamiento del tipo Langmuir, ya que no se tiene una respuesta lineal de la relación x/m en función de la concentración inicial de arsénico (C_0) en el intervalo de bajas concentraciones, y tampoco se alcanza la saturación del sorbente. Al realizar el tratamiento matemático para una isoterma del tipo Freundlich, no se tiene una respuesta lineal del $\log x/m = f(\log de C_0 As)$, por lo que tampoco este modelo se ajusta a los resultados obtenidos. La forma de las isotermas puede atribuirse a un comportamiento de sorción mixta, es decir, química y física, lo que implica una combinación de efectos de atracción electrostática, formación de enlaces covalentes o de coordinación, además de interacciones del tipo de Van der Waals. De acuerdo con esto existe una multicapa de moléculas de sorbato sobre el sorbente. Como la especie As_2O_5 se encuentra completamente soluble en el intervalo de concentraciones utilizadas en este experimento se descarta el efecto de precipitación.

Si se observa el gráfico 36, alrededor de una concentración inicial de As^V de 30 ppm se comienza a manifestar una posible saturación de los residuos mineros, es

dejar, el sorbente ya no puede retener más sorbato. Se presenta la siguiente tendencia de sorción de arsénico en las muestras de jales: Norte = Centro > Suroeste.

Como ya se mencionó en la parte de generalidades el arsénico es fuertemente retenido por los oxihidróxidos de hierro que son especies estables en medios cercanos a la neutralidad o básicos, esto puede explicar que las muestras de las zonas Norte y Centro retengan más arsénico que la muestra de la zona Suroeste, ya que las dos primeras tienen valores de pH de 6.4 y 5.7 respectivamente, mientras que la muestra de la zona suroeste tiene un valor de 2.9.

Con la finalidad de describir aún más el mecanismo de sorción de este elemento, se muestran a continuación el diagrama de abundancia relativa de especies de As^{V} en función del pH y una tabla que resume una serie de características relacionadas con éste.

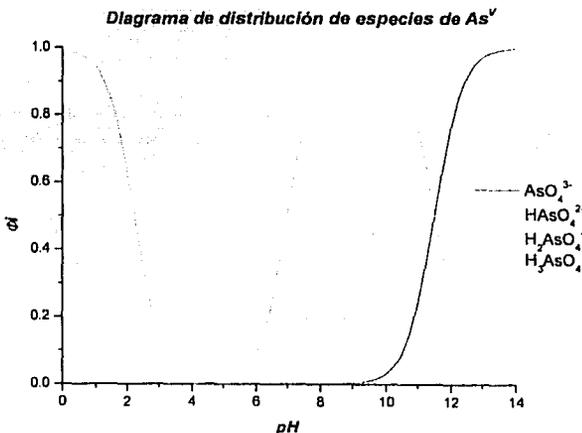


Gráfico 37. Diagrama de distribución de especies de arsénico en función del pH.

Tipo muestra	pH del medio	Carga superficial	Especies predominantes
Norte (N 2-0)	6.4	Positiva	$HAsO_4^{2-}$ y $H_2AsO_4^-$
Centro (C-2)	5.7	Negativa	$H_2AsO_4^-$
Suroeste (S-3)	2.9	Negativa	H_3AsO_4 y $H_2AsO_4^-$

Tabla 29. Características de los experimentos de sorción de arsénico.

De acuerdo con los resultados encontrados, en la zona Norte el mecanismo de sorción de este elemento pudiese estar influenciado por un efecto de atracción electrostática, ya que la muestra del residuo minero posee una carga superficial de signo opuesto a la de las especies iónicas predominantes de arsénico.

Sin embargo, el efecto de tipo electrostático queda descartado para las muestras de las zonas Centro y Suroeste, ya que no son posibles las interacciones asociadas a las mismas cargas.

La posible formación de un complejo de arsénico podría ser la vía de estabilización de este elemento, lo que conlleva a sugerir que las especies complejantes (hidróxidos u oxihidróxidos de hierro) probablemente se encuentren en una concentración adecuada en las muestras de las zonas Norte y Centro.

6.2.2. Cobre

En el *gráfico 38* se presentan las isotermas de sorción de cobre y se puede apreciar la siguiente tendencia por zona de muestreo: Norte > Centro, mientras que la muestra de la zona Suroeste no presenta retención de este elemento.

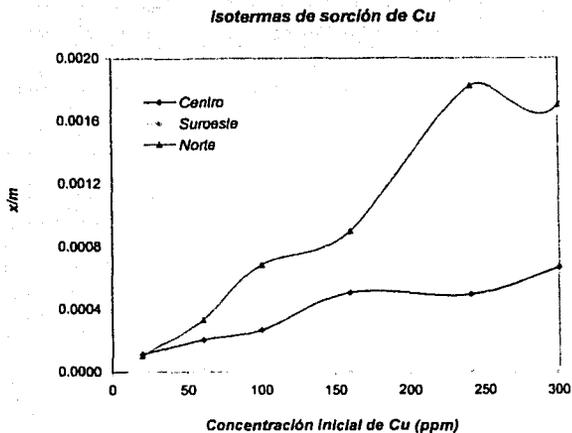


Gráfico 38. Isotermas de sorción de Cu para jales mineros de las tres zonas de muestreo.

Las isotermas de sorción de cobre tampoco presentan un comportamiento del tipo Langmuir o Freundlich.

Con la finalidad de explicar el fenómeno de sorción de cobre, a continuación se presenta el diagrama de abundancia relativa de sus respectivos hidróxidos, en el cual, se muestra el intervalo de pH en el que predomina cada especie.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

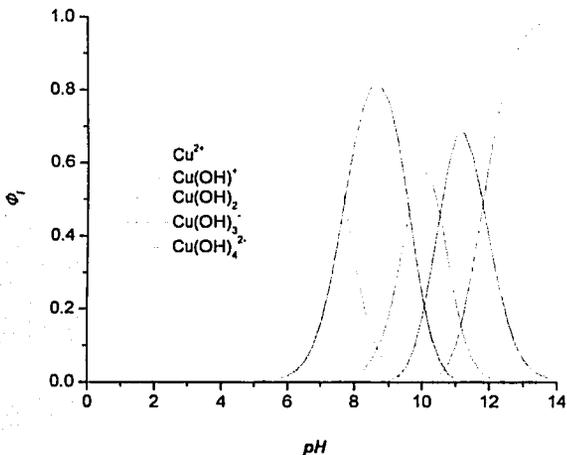
Diagrama de abundancia relativa de especies de Cu^{2+} 

Gráfico 39. Diagrama de distribución de especies de cobre en función del pH.

Además, es necesario indicar la fracción soluble de cobre en el intervalo de concentraciones estudiadas con respecto al pH, para esto se presenta el siguiente gráfico.

TESIS CON
FALLA DE ARGÜEN

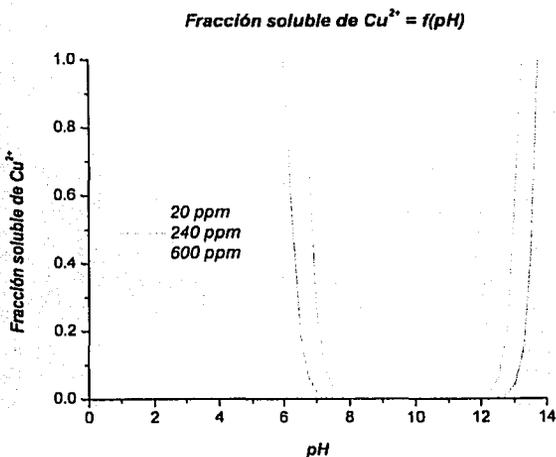
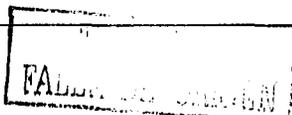


Gráfico 40. Grado de solubilidad de cobre en función del pH.

En la *tabla 30*, se presenta un resumen de las características encontradas como son: el tipo de muestra, el valor de pH del experimento de sorción y la carga superficial del residuo minero a ese pH, la cual fue determinada mediante potencial electrocinético.

Tipo muestra	pH del medio	Carga superficial	Especies predominantes	Fracción soluble
Norte (N 2-0)	6.2	Positiva	Cu^{2+} y $\text{Cu}(\text{OH})^+$	1 (20ppm)
				0.2 (600ppm)
Centro (C-2)	5.2	Negativa	Cu^{2+}	1 (20ppm)
				0.2 (600ppm)
Suroeste (S-3)	3.6	Negativa	Cu^{2+}	1 (20 ppm)
				0.2 (600 ppm)

Tabla 30. Características de los experimentos de sorción de cobre.



Como se vio con anterioridad, la muestra de la zona Norte es la que presenta los mayores valores de x/m , es decir, retiene una mayor cantidad de cobre en comparación con lo encontrado para las otras dos muestras de jales mineros. En ese valor de pH este elemento puede existir como dos especies cargadas positivamente, lo cual indica que no puede haber una interacción del tipo electrostático, ya que la carga superficial del residuo minero también es positiva. Sin embargo, se observa que cuando la concentración de cobre es de 600 ppm, solamente una fracción de 0.2 estará soluble a ese valor de pH, por lo que en este residuo minero la estabilización del cobre se puede atribuir a un fenómeno de precipitación sobre la muestra de jales provocada por el pH del medio.

En el valor de pH impuesto por la muestra de la zona Centro, el cobre predomina como una especie cargada positivamente, por lo que en este caso sí podría existir un fenómeno de atracción electrostática entre el cobre y el residuo minero, ya que este último presenta una carga superficial negativa en ese valor de pH. Pero si la concentración inicial de cobre es de 600 ppm, solamente una pequeña fracción podría estar en forma soluble, lo cual indica que en esta muestra de jales mineros, se tienen dos contribuciones en la retención del cobre, el fenómeno de tipo electrostático y el efecto de precipitación.

En la parte de generalidades se mencionó que los precipitados de Fe^{3+} tienen una gran capacidad de sorción y coprecipitación para cobre, esto puede explicar que las muestras de las zonas Norte y Centro retengan al cobre, ya que sus valores de pH favorecen la presencia y precipitación de hidróxidos u oxihidróxidos de Fe, proceso durante el cual, el Cu puede quedar "atrapado" en los cúmulos de precipitación provocando la disminución de su solubilidad.

Por último se observa que para el intervalo de concentraciones utilizadas en este estudio, la muestra de la zona Suroeste no retiene nada de cobre, por lo que los efectos de atracción electrostática, precipitación y coprecipitación no están presentes.

Además, para cobre se tienen valores de x/m más bajos que los encontrados para arsénico, es decir, las muestras de jales mineros retienen una mayor cantidad de arsénico que de cobre.

6.2.3. Plomo

En el siguiente gráfico se muestra la curva obtenida para la relación x/m en función de la concentración inicial de plomo. En éste se puede apreciar la siguiente tendencia de retención de este elemento: Norte > Suroeste > Centro.

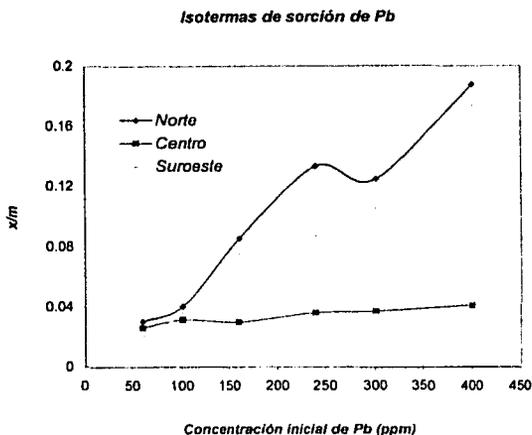


Gráfico 41. Isotermas de sorción de plomo para jales mineros de las tres zonas de muestreo.

Los modelos de las isotermas de sorción de Langmuir y Freundlich tampoco se ajustan a lo determinado experimentalmente, por lo que el mecanismo de sorción de plomo puede atribuirse a una combinación de sorción física y química.

En el gráfico 41 se observa que la muestra de la zona Centro alcanza su nivel de saturación de plomo ya que el valor de x/m prácticamente permanece constante en el intervalo de concentraciones estudiadas.

A continuación se presenta el diagrama de abundancia relativa de los respectivos hidróxidos de plomo, en el cual se muestran los intervalos de pH en los que predomina cada especie.

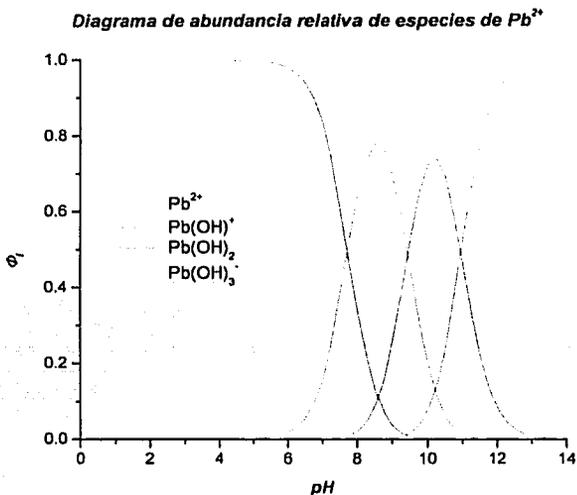


Gráfico 42. Diagrama de distribución de especies de plomo en función del pH.

En el *gráfico 43* se presenta la fracción soluble de plomo en función del pH en el intervalo de concentraciones estudiadas, en el cual se puede observar que la fracción total de plomo añadida bajo las condiciones de pH utilizadas para el desarrollo de los experimentos se encuentra completamente soluble.

TESIS CON
VALIA DE ORIGEN

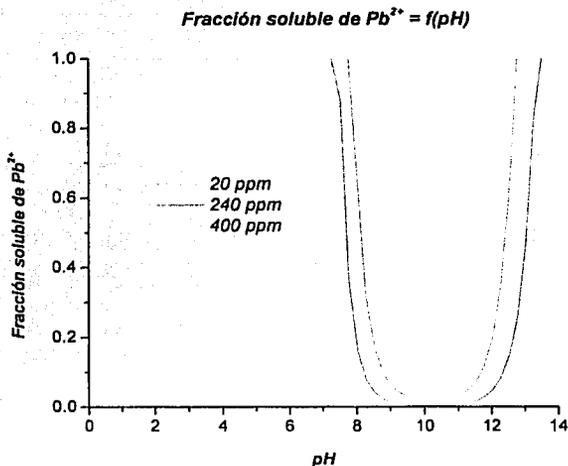


Gráfico 43. Grado de solubilidad de plomo en función del pH.

En la *tabla 31* se resumen las características encontradas, como son el tipo de muestra, el valor de pH del experimento de sorción y la carga superficial del residuo minero a ese pH.

Tipo muestra	pH del medio	Carga superficial	Especies predominantes	Fracción soluble
Norte (N 2-0)	5.5	Positiva	Pb^{2+}	Completamente soluble
Centro (C-2)	4.5	Negativa	Pb^{2+}	Completamente soluble
Suroeste (S-3)	4.2	Negativa	Pb^{2+}	Completamente soluble

Tabla 31. Características de los experimentos de sorción de plomo.

Una vez más la muestra de la zona Norte es la que más plomo puede retener, sin embargo, el mecanismo de sorción de esta especie no puede atribuirse a los efectos de atracción electrostática ni al de precipitación como hidróxido ($Pb(OH)_2$). El primero no puede existir ya que el residuo minero y la especie predominante de plomo en ese valor de pH tienen la misma carga. El segundo tampoco puede darse ya que el plomo se encuentra completamente soluble en todo el intervalo de concentraciones estudiadas.

Para las muestras de las zonas Centro y Suroeste, las condiciones de pH y potencial electrocinético son semejantes. En este caso pudiese existir un fenómeno de atracción electrostática, ya que el residuo minero posee una carga superficial opuesta en signo a la exhibida por la especie predominante de plomo. Sin embargo, la muestra de la zona Suroeste tiene valores de x/m mayores a los presentados por la muestra de la zona Centro, es decir, la primera retiene más plomo. Esto nos lleva a decir que el mecanismo de sorción de plomo no se encuentra fuertemente asociado a un efecto de atracciones electrostáticas.

Además si se considera que la muestra de la zona Centro es un jal fresco, se puede decir que la cantidad de productos de oxidación que la constituyen es menor que si se encontrara oxidada, como es el caso de las muestras de las zonas Norte y Suroeste, por lo que se puede decir que estas últimas poseen una mayor cantidad de especies como SO_4^{2-} . Se propone que la posible vía de retención de plomo pueda ser la formación de compuestos poco solubles como $PbSO_4$ y/o PbO_2 , cuya presencia se confirma en algunas muestras de residuos mineros tomando en cuenta los resultados de DRX. Esto puede explicar que los residuos mineros estudiados de las zonas Norte y Suroeste retengan más plomo que el proveniente de la zona Centro.

Si se comparan los valores de las relaciones x/m para arsénico, cobre y plomo se tiene que este último elemento presenta los valores mayores, es decir, las muestras de jales mineros retienen más plomo que arsénico y que cobre.

6.2.4. Zinc

Por último se presenta el gráfico de sorción para zinc. En éste se observa que las muestras de jales mineros tienen la siguiente tendencia de sorción: Norte>Centro, mientras que la muestra de la zona Suroeste no retiene nada de zinc.

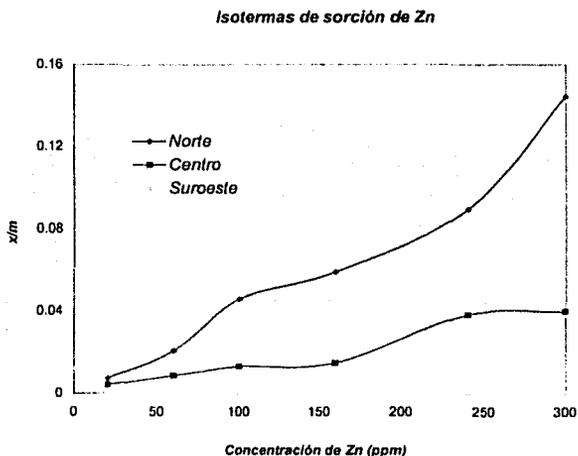


Gráfico 44. Isotermas de sorción de zinc para jales mineros de las tres zonas de muestreo.

También se presenta el diagrama de abundancia de los correspondientes hidróxidos de zinc en función del pH (Ver gráfico 45).

TESIS CON
FALLA DE SORCIÓN

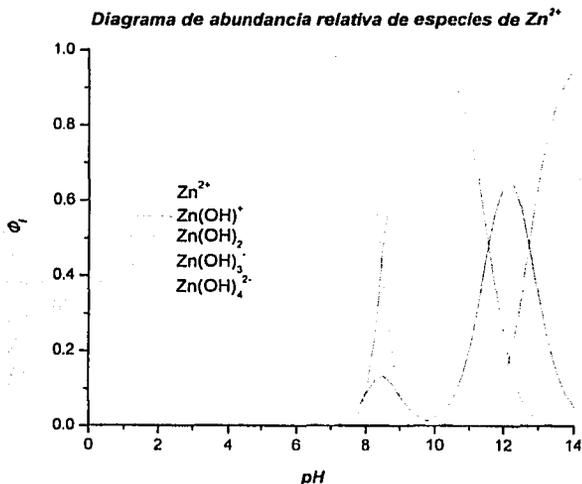


Gráfico 45. Diagrama de distribución de especies de zinc en función del pH.

Y la fracción soluble de Zn²⁺ en función del pH, la cual es del 100 % en el intervalo de concentraciones estudiadas (Ver gráfico 46).

TESTE CON
 FALLA DE ORIGEN

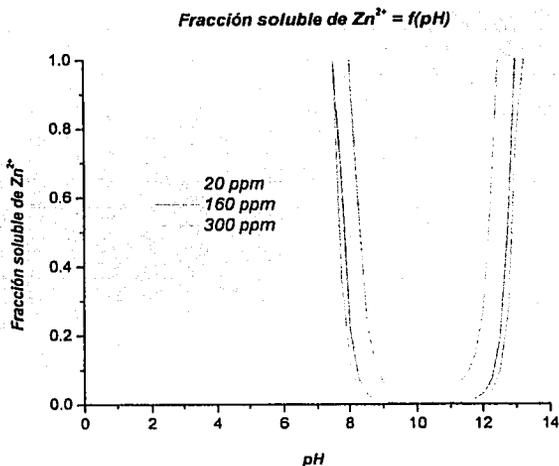
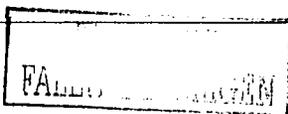


Gráfico 46. Grado de solubilidad de zinc en función del pH.

Por último en la *tabla 32*, se resumen las características encontradas como son: el tipo de muestra, el valor de pH del experimento de sorción y la carga superficial del residuo minero a ese pH.

Tipo muestra	pH del medio	Carga superficial	Especies predominantes	Fracción soluble
Norte (N 2-0)	5.7	Positiva	Zn^{2+}	Completamente soluble
Centro (C-2)	5.0	Negativa	Zn^{2+}	Completamente soluble
Suroeste (S-3)	4.4	Negativa	Zn^{2+}	Completamente soluble

Tabla 32. Características de los experimentos de sorción de zinc.



Para la muestra de la zona Norte quedan descartados los efectos de atracción electrostática y de precipitación como $Zn(OH)_2$, sobre el mecanismo de sorción de zinc. La interacción electrostática no es posible ya que la carga de la especie que predomina en ese valor de pH y la carga superficial de la muestra del residuo minero son del mismo signo. Tampoco existe una precipitación del zinc en el intervalo de concentraciones estudiadas bajo esas condiciones de pH.

El mecanismo de sorción de zinc en la muestra de la zona Centro puede atribuirse al efecto de atracción electrostática, ya que la carga superficial del residuo minero es opuesta en signo a la de la especie predominante de zinc.

Por otro lado, se observa que la muestra de la zona Suroeste no retiene ninguna cantidad de zinc aún cuando pudiese existir un efecto de atracción electrostática.

Considerando que la muestra de la zona Norte es la que presenta la mayor capacidad de sorción de zinc seguida en magnitud por la de la zona Centro, se podría decir que el principal efecto sobre el mecanismo de sorción es la de la posible coprecipitación por la presencia de especies de Fe (hidróxido u oxihidróxido) estables en los valores de pH de las muestras estudiadas.

Sin embargo, si se consideran los datos obtenidos mediante los análisis de DRX, en algunas muestras de las zonas Norte y Centro existe $ZnSO_4$, pudiendo ser la formación de esta especie el posible mecanismo de retención de zinc.

Con base en los valores encontrados de x/m, la muestra de jales mineros de la zona Norte presenta la siguiente tendencia de retención: $Zn^{2+} > Pb^{2+} > As^V > Cu^{2+}$.

La muestra de la zona Centro exhibe la siguiente preferencia de sorción: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > As^V > Cu^{2+}$.

Mientras que la muestra de la zona Suroeste no retiene ninguna cantidad de cobre y zinc, pero retiene más plomo que arsénico.

De acuerdo con esto, el mecanismo de sorción depende del elemento y es consecuencia de un conjunto de efectos, los cuales pueden ser: atracciones

electrostáticas, precipitación, formación de complejos insolubles y coprecipitación. En concordancia con lo reportado en la literatura, la posible existencia de complejos insolubles se puede atribuir a la existencia de oxihidróxidos de hierro, por lo que el grado de retención depende del pH del medio, el cual no solamente influye sobre la precipitación de los elementos estudiados, sino que tiene un efecto directo sobre las zonas de predominio de las especies de hierro. Además, como el grado de sorción depende del pH, las fases mineralógicas existentes juegan un papel muy importante sobre el mecanismo de retención, por lo cual, la presencia de minerales que amortigüen el pH en valores cercanos o mayores a la neutralidad en las muestras de jales, provocarán una menor disponibilidad de zinc, plomo, arsénico y cobre, es decir, a mayor concentración de calcita se tiene una mayor retención de estos elementos, lo cual no quiere decir que este mineral actúe solamente sobre la precipitación de Pb, Zn y Cu como sus respectivos hidróxidos, sino que también influye sobre la estabilidad de otra especie como los oxihidróxidos de Fe que intervienen sobre el mecanismo de sorción de los EPT's estudiados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

- La presencia de EPT's como arsénico, plomo, zinc y cobre en las muestras de jales mineros analizados, indica que éstos pueden ser una fuente de contaminación potencial
- Los residuos mineros que poseen los valores de pH más altos, presentan los valores de potencial, conductividad específica y concentraciones solubles de metales pesados y arsénico más bajos, por lo que el grado de movilidad de estos últimos disminuye
- Los resultados obtenidos mediante ICP indican el siguiente contenido de calcita en las muestras de jales mineros: Norte (subgrupos 1 y 2) > Centro > Norte (subgrupo 3) ≈ Suroeste
- Los jales mineros de la zona Centro y Suroeste no poseen la cantidad suficiente de calcita para amortiguar el drenaje ácido generado durante el proceso de oxidación
- La concentración soluble de arsénico, plomo, cobre y zinc, depende de su concentración total, de la edad del residuo minero y de las especies mineralógicas con propiedades ácido-base presentes
- Una vez identificados los elementos que constituyen las muestras de jales mineros se llegó a la conclusión de que los análisis totales de metales pesados y arsénico deben realizarse mediante ICP, mientras que la determinación de los elementos solubles se debe llevar a cabo por medio de ICP-masas, todo esto con la finalidad de minimizar las interferencias de la matriz estudiada
- El número de minerales secundarios presentes en las muestras de jales mineros se incrementa cuando se tienen valores de potencial mayores, es decir, las muestras más oxidadas tienen una mayor diversidad de éstos

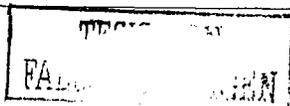
- ☞ Mediante FT-IR es posible identificar la capacidad de amortiguamiento y el grado de oxidación de un jaleo minero, debido a la presencia o ausencia de las bandas características de absorción de los grupos OH^- y CO_3^{2-}
- ☞ Las titulaciones ácido-base indican la presencia de varias especies ácidas y únicamente a la calcita como especie básica
- ☞ El dominio de electroactividad de los electrodos sólidos utilizados, depende del pH y se observa que en medios ácidos la especie que actúa como oxidante se vuelve más fuerte, ya que la barrera anódica se desplaza hacia valores de potencial más altos, mientras que en medios básicos la especie que actúa como reductor es la que se vuelve más fuerte, por lo que la barrera de oxidación aparece en valores de potencial menores
- ☞ Las curvas intensidad/potencial obtenidas no indican la presencia de complejos electroactivos
- ☞ La carga superficial de las partículas que conforman los jales mineros depende de su composición y del pH
- ☞ Con base en los valores encontrados de x/m , la muestra de jales mineros de la zona Norte presenta la siguiente tendencia de retención: $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{As}^{\text{V}} > \text{Cu}^{2+}$. La muestra de la zona Centro exhibe la siguiente preferencia de sorción: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{As}^{\text{V}} > \text{Cu}^{2+}$. Mientras que la muestra de la zona Suroeste no retiene ninguna cantidad de cobre y zinc, pero retiene más plomo que arsénico.
- ☞ El mecanismo de retención de arsénico en los residuos mineros estudiados puede atribuirse a la formación de complejos, posiblemente con especies de Fe
- ☞ La estabilización de cobre por las muestras de jales mineros puede atribuirse a procesos de precipitación como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y/o coprecipitación con especies de Fe
- ☞ La posible vía de retención de plomo en las muestras de residuos mineros, puede ser la formación de compuestos poco solubles como PbSO_4 o PbO_2

- La retención de zinc por los jales mineros analizados puede atribuirse a la formación de especies poco solubles como $ZnSO_4$, y/o fenómenos de coprecipitación con especies de hierro.

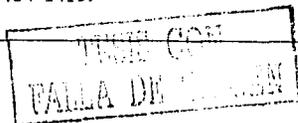
CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

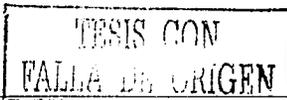
1. Ahmed, S. M. and Giziewicz, E. (1992). *ELECTROCHEMICAL STUDIES OF IRON SULPHIDES IN RELATION TO THEIR ATMOSPHERIC OXIDATION AND PREVENTION OF ACID DRAINAGE*. International Symposium on Electrochemistry in Mineral Processing, 372-390.
2. Bain, J. G., Blowes, D. W., Robertson, W. D., Frind, E. O. (2000). *MODELLING OF SULFIDE OXIDATION WITH REACTIVE TRANSPORT AT MINE DRAINAGE SITE*. J. Cont. Hidrol. **41**(1/2), 23-47.
3. Bowell, R. J. (1994). *SORPTION OF ARSENIC BY IRON OXIDES AND OXYHYDROXIDES IN SOILS*. Appl. Geochem. **9**, 279-286.
4. Cappellen, P. V., Charlet, L., Stumm, W. and Wersin P. (1993). *A SURFACE COMPLEXATION OF THE CARBONATE MINERAL-AQUEOUS SOLUTION INTERFACE*. Geochim. Cosmochim. Acta **57**, 3505-3518.
5. Castellanos, M. A. (1993). *PARA QUITARLE EL POLVO. IMPORTANCIA DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN LA QUÍMICA*. Educación Química, **4**(4), 208-217.
6. Cravotta, C. A. and Trahan, M. K. (1999). *LIMESTONE DRAINS TO INCREASE PH AND REMOVE DISSOLVED METALS FROM ACIDIC MINE DRAINAGE*. Appl. Geochem. **14**, 581-606.
7. CUADERNOS DE POSGRADO 29. Química Inorgánica.(1990). México: UNAM. 21-43.
8. Frost, R. R., and Griffin R. A. (1977). *EFFECT OF PH ON ADSORPTION OF ARSENIC AND SELENIUM FROM LANDFILL LEACHATE BY CLAY MINERALS*. Soil. Sci. Soc. Am. J. **41**, 53-57.



9. Gardner, J. R. and Woods, R. (1979). *A STUDY OF THE SURFACE OXIDATION OF GALENA USING CYCLIC VOLTAMMETRY*. J. Electroanal. Chem. **100**, 447-459.
10. Gardner, J. R. and Woods, R. (1979). *AN ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF THE NATURAL FLOTABILITY OF CHALCOPYRITE*. Int. J. Min. Process. **6**, 1-16.
11. Gray, N.F. (1997). *ENVIRONMENTAL IMPACT AND REMEDIATION OF ACID MINE DRAINAGE: A MANAGEMENT PROBLEM*. Environ. Geol. **30**(1/2), 62-71.
12. Holmström, H., Ljungberg, J. and Öhlander, B. (1999). *ROLE OF CARBONATES IN MITIGATION OF METAL RELEASE FROM MINING WASTE*. Evidence from humidity cells tests. Environ. Geol. **37**(4), 267-280.
13. Jennings, S. R., Dollhopf, D. J. and Inskeep W. P. (2000). *ACID PRODUCTION FROM SULFIDE MINERALS USING HYDROGEN PEROXIDE WEATHERING*. Appl. Geochem. **15**, 247-255.
14. Juillot, F., Ildefonse, Ph., Morin, G., Calas, G., Kersablec, A. M. and Benedetti, M. (1999). *REMOBILIZATION OF ARSENIC FROM BURIED WASTES AT AN INDUSTRIAL SITE: MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CONTROL*. Appl. Geochem. **14**, 1031-1048.
15. Krotzly, S. and Sucha, L. (1985). *HANDBOOK OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN ANALYTICAL CHEMISTRY*. (pp. 124-129). U.S.A.: John Wiley and Sons.
16. Lewis, R. J. (1993). *HAZARDOUS CHEMICALS DESK REFERENCE*. (pp 346-350, 1332-1340). U.S.A.: Van Nostrand Reinhold.
17. Lin, Z. (1997). *MOBILIZATION AND RETENTION OF HEAVY METALS IN MILL-TAILINGS FROM GARPENBERG SULFIDE MINES, SWEDEN*. Sci. Total Environ. **198**, 13-31.
18. Masel, R. I. (1989). *PRINCIPLES OF ADSORPTION AND REACTION ON SOLID SURFACES*. (pp. 235-253). U.S.A.: John Wiley and Sons.
19. Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D. and Patrick W. H. (1991). *EFFECT OF REDOX POTENTIAL AND PH ON ARSENIC SPECIATION AND SOLUBILITY IN A CONTAMINATED SOIL*. Environ. Sci. Technol. **25**, 1414-1419.



20. Mottana, A., Crespi, R., y Libario, G. (1980). *GUÍA DE MINERALES Y ROCAS*. (3ª. Ed.) (pp. 415-423). España: Grijalbo.
21. Nakamoto, K. (1997). *INFRARED AND RAMAN SPECTRA OF INORGANIC AND COORDINATION COMPOUNDS. PARTE A, THEORY AND APPLICATIONS IN INORGANIC CHEMISTRY*. (5 th edition) (pp 159, 161, 170, 182). U.S.A.: John Wiley and Sons.
22. Reardon, E. J., Warren, J. and Hoobs, M. (1993). *REDUCTION OF TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS IN ALKALINE WASTE POREWATERS BY DELOMITIZATION*. Environ. Sci. Technol. **27**, 310-315.
23. Romero, F. (2001). *PROCESOS GEOQUÍMICOS DE CONTROL DE LA MOVILIDAD DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN UNA PRESA DE JALES ABANDONADOS. TRABAJO DE INVESTIGACIÓN B*. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. UNAM. México.
24. Roussel, C., Néel, C. and Brill, H. (2000). *MINERALS CONTROLLING ARSENIC AND LEAD SOLUBILITY IN AN ABANDONED GOLD MINE TAILINGS*. Sci. Total Environ. **263**, 209-219.
25. Sallsbury, E. y Ford, W. E. (1969). *TRATADO DE MINERALOGÍA*. (pp. 416-434). México: CECSA.
26. Sharma, R. S. and Al-Busaidi T.S. (2001). *GROUNDWATER POLLUTION DUE TO A TAILINGS DAM*. Eng. Geol. **60**, 235-244.
27. Skoog, D. A., Holler F. J. y Nieman, T. A. (1992). *PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL* (5ª. ed.) (pp. 219-226, 291-297, 410-427). España: McGraw Hill.
28. Toral, M. T. (1973). *FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES Y SISTEMAS DISPERSOS*. (pp. 87-101, 110-122). España: Urmo.
29. U.S. Environmental Protection Agency (1994). *TECHNICAL DOCUMENT. ACID MINE DRAINAGE PREDICTION*. EPA 530-R-94-036, NTIS PB94-201829.



- a. www.ingenieroambiental.com/arsenico/remocionarsenicosalta.htm
- b. www.galeon.hispavista.com/todoaire/plomo.htm
- c. www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/003360.htm
- d. www.mem.qob.pe/wmem/legisla/aa/manedrenaje.pdf
- e. www.technology.infomine.com/enviromine/ard/home.htm

IMPRESO CON
PAPEL DE ORIGEN