

Estudios de la movilidad de ETP's en suelos contaminados por residuos mineros (jales).

Famari Valdez de Jesús¹, Reyes-Cruz Victor E.^{1*}, Veloz Rodríguez María Aurora¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, UAEH. Carr.
Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca. Hidalgo, México, CP 42184

* E-mail: reyesacruz16@yahoo.com *

Palabras claves: Elementos potencialmente tóxicos, Electroodos de pasta de carbono, Movilidad, Caracterización , jales.

1. Introducción

Las actividades mineras en el distrito de Zimapán, sobre todo durante el siglo XX con la introducción de la flotación como proceso de beneficio y concentración de valores, favoreció la disposición (no controlada) en superficie de residuos mineros (jales y terreros). La exposición de los depósitos de residuos mineros abandonados a condiciones de intemperie, ha favorecido su erosión e intemperismo, provocando la dispersión de partículas con metales y metaloides hacia suelos, así como la movilidad química (disolución y transporte en medio acuoso) de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) [1], como: As, Cd, Pb, Sb, Hg, Zn, Cu y Fe principalmente. Es por ello que es de vital importancia la remediación de los suelos del distrito minero de Zimapán para evitar los altos riesgos ecológicos y en la salud de la comunidad expuesta provocado por jales históricos.

Antes de proponer alternativas de la disminución de los EPT's en suelos contaminados del Distrito Minero de Zimapán se requiere el estudio de la movilidad de éstos con el fin de determinar los procesos de oxidación y reducción que presentan los minerales puros provenientes de los jales en los suelos; así como las interacciones galvánicas que estén presentes en estos minerales. Las técnicas electroquímicas en la última década, han sido utilizadas para el estudio de la reactividad de sulfuros metálicos en electrodos sólidos y de pasta de carbón. Sin embargo, este arreglo electroquímico tiene más que ofrecer en la

caracterización, reactividad y la movilización de sulfuros minerales . Es por ello que en este trabajo se utilizan para determinar la movilidad de los ETP's presentes en los suelos de Zimapán.

2. Experimental

2.1 Preparación de muestras

Las muestras de suelo fueron obtenidas de un muestreo exploratorio de las principales zonas de exposición de riesgo en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo (México). Se recolectaron muestras de 6 perfiles subdivididas en horizontes a diferentes profundidades; las muestras fueron secadas a 40 °C durante 48 horas y se tamizaron a un tamaño de partícula de -200 mallas para su empleo. El análisis químico de las muestras de suelos, se realizó previa digestión en horno de microondas, empleando una mezcla de HNO₃ al 25% y HCL al 10% para determinar el total recuperable. El análisis químico de metales pesados en los extractos de la digestión de los suelos, se realizó mediante un espectrómetro de Absorción Atómica (Varian Spectra AA 220) equipado con horno de grafito GTA-110. El análisis de arsénico para las mismas muestras de extractos, se realizó empleando un espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Analyst 200 equipado con un sistema FIAS 100 acoplado con un generador de hidruros. La composición química de los suelos en % en peso se muestra en la Tabla 1.

Para la preparación de los electrodos de trabajo se utilizó polvo de grafito Alfa Aesar, con un tamaño de partícula de 2-15 μm con 99.9995% de pureza. El aceite de silicón que se utilizó como aglutinante fue de Sigma-Aldrich [Densidad 0.963 g/ml (25°C), Viscosidad 200 cSt (25 °C)].

La solución utilizada como electrolito fue: 0.2 M NaNO₃ ; 0.1M NaHCO₃, 0.06M NaCl, 0.2M NaSO₄ pH 7.9 (medio lixivante). Para lo cual se utilizó agua desionizada con una resistencia específica de 18.2 MΩ cm⁻¹, los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El electrolito fue burbujeado previamente y mantenido con atmósfera de nitrógeno durante 10 minutos, en todos los experimentos.

Tabla 1. Análisis químico de los 6 perfiles de suelos del Distrito Minero de Zimapán [2].

Concentración de los EPT's en suelos contaminados de Distrito Minero de Zimapán (ppm)					
Perfil	Horizonte	As	Zn	Cd	Pb
1	HJ	3000	600	20	800
	HJA	300	280	10	400
	HJB	200	65	5	20
2	1	280	230	5	240
	2	135	90	5	130
	3	60	85	5	80
	4	90	90	5	90
3	1A	18300	14000	100	4500
	1B	14000	11000	100	4000
	2	3000	2000	100	500
	3	6400	3300	100	600
	4	5300	2000	100	550
	5	4500	3500	100	1100
4	6	1000	1300	100	400
	1	3000	1800	15	2200
	2	120	150	2	15
5	3	140	160	1	10
	1	250	380	5	430
	2	155	120	2	210
6	3	165	150	2	250
	1	12000	5000	5	850
	2	730	280	0	420
	3	210	100	0	280
	4	480	220	0	1400

2.2. Equipo y procedimientos

Para los estudios electroquímicos, se utilizó una celda típica de tres electrodos a temperatura ambiente y acondicionada para mantener una atmósfera inerte (con nitrógeno). Como contraelectrodo se utilizó una barra sólida de grafito. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de sulfatos (SSE) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$ [$E = 615 \text{ mV vs SHE}$], inmerso en un capilar de Luggin. Todos los valores de potencial fueron convertidos a la escala del electrodo estándar de hidrógeno (SHE, sumando 0.615 Volts). Para preparar los electrodos de trabajo se mezclaron cuidadosamente 0.2 g de grafito y 0.8 g de suelo con 0.3 ml de aceite de silicón, hasta homogeneizar en un mortero de ágata. La pasta resultante se colocó dentro de un tubo de 7 cm de longitud con 0.2 cm de diámetro interno, el cual tiene la función de contenedor del electrodo de trabajo. La superficie del electrodo fue renovada y homogeneizada antes de cada experimento.

Para la realización de los estudios electroquímicos se utiliza un equipo potenciostato-galvanostato de la marca PAR, modelo 263A conectado a una PC. El manejo de las técnicas se realiza mediante el software proporcionado por la misma compañía. Las densidades de corriente fueron calculadas dividiendo la corriente entre el área de la sección transversal (0.0314 cm^2) de la superficie del electrodo de trabajo que está en contacto con el electrolito.

3. Discusión de Resultados.

De acuerdo a la tabla de concentración de elementos (Tabla 1) de los suelos del distrito minero de Zimapán, se destacan los perfiles geológicos con mayor grado de contaminación (perfil 1, 3, 4 y 6, principalmente); también se destaca que los horizontes más superficiales de estos perfiles fueron los más contaminados, que podría ser un indicador del impacto de los jales en los suelos. Para la caracterización electroquímica de los suelos contaminados, en este trabajo se presenta primeramente el comportamiento electroquímico de uno de los perfiles que presentaron mayor grado de contaminación (perfil 3), posteriormente se

mostrará el comportamiento electroquímico de uno de los perfiles con menor grado de contaminación (perfil 4), considerado como posible zona de referencia.

3.1 Caracterización electroquímica del perfil 3

En la figuras 1a se muestran las respuestas voltamperométricas de los CPE-perfil 3, horizontes 1A, 1B y 2 del barrido hacia la dirección negativa y positiva (figuras 1ai y 1aii; respectivamente) en un medio que simula las condiciones de lixiviación de la región de Zimapán. Mientras que en la figura 1aiii se muestra el comportamiento electroquímico en la dirección positiva después de realizar la concentración de los productos de oxidación en la interface del electrodo de trabajo, mediante la imposición de un potencial constante de 1.4 V durante 10 minutos. Como forma de comparación se muestran las respuesta voltamperométricas del perfil 3 (figuras 1b) en un medio de NaNO_3 ; estas respuestas ya han sido discutidas con anterioridad [3]. Sin embargo, se muestran para determinar la movilidad de EPT's en los suelos del distrito minero de Zimapán.

En los voltamperogramas de las figuras 1ia, 1ib iniciadas en dirección negativa, no se observan procesos de reducción en ninguno de los siete horizontes; en los 2 medios electrolíticos. Al invertir el barrido en dirección anódica sólo se observa un proceso de oxidación el cual comienza a partir de un potencial de 1.15 V.

Por otra parte, las respuestas voltamperométricas del perfil 3 en la dirección positiva (curvas ii), permiten observar un proceso de oxidación en los tres horizontes, que tiende a incrementar su densidad de corriente a partir de un potencial de 1.5 V (figuras 1aii y 1bii). Este proceso de oxidación es atribuido a la disolución los EPT's. Al invertir el barrido en dirección catódica se observa sólo un proceso de reducción en los 3 horizontes, el cual puede ser atribuido a la reducción de ETP's oxidados en el barrido directo. Así mismo cuando se invierte la dirección del barrido hacia potenciales más positivos, no se observan procesos de oxidación definidos en los 3 horizontes. Este comportamiento podría indicar que la respuesta voltamperométrica que se observa es debida sólo al suelo y no a los sulfuros que lo contaminan. Por esta razón, se concentraron los productos de oxidación de los sulfuros en la interface del electrodo de trabajo (CPE), aplicando

un potencial de oxidación durante 15 minutos, para posteriormente realizar una voltamperometría en la dirección positiva (Figuras 1aiii, 1biii).

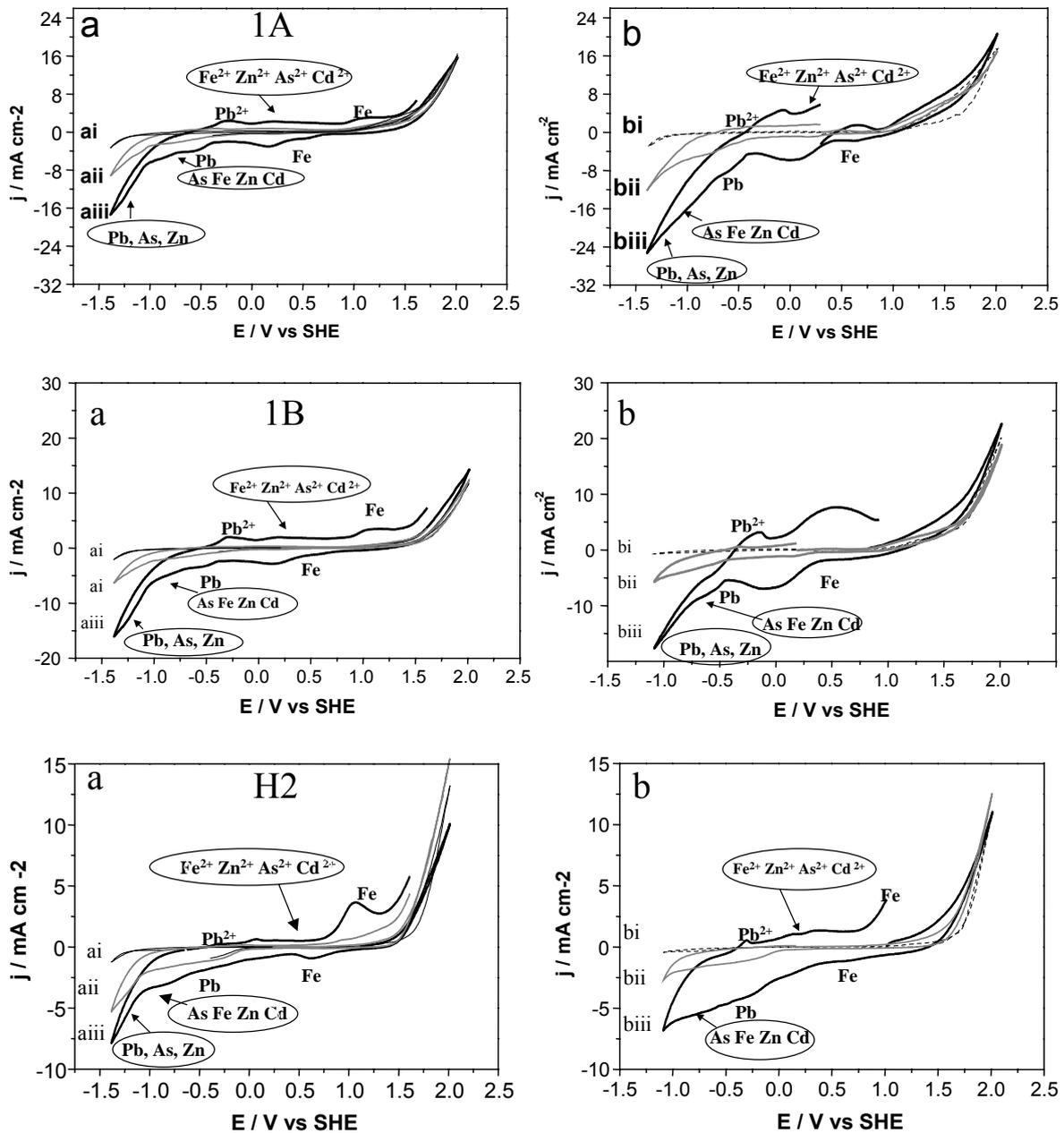


Figura 1. Voltamperogramas obtenidos sobre CPE-suelo 20:80% en peso del Perfil 3 horizontes 1A, 1B y 2 en: a) 0.1 M de NaNO_3 y b) medio lixiviante a una velocidad de barrido (v) de 20 mV s^{-1} . El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas ii y iii) y negativa (curvas i). El voltamperograma de la curva aiii se realizó después de concentrar los EPT's en la interface del electrodo al imponer un potencial constante de 1.4 V durante 900 seg.

Los voltamperogramas de la figura aiii y 1biii en la dirección positiva, muestran un proceso de oxidación en los tres horizontes. Como se mencionó anteriormente, este proceso de oxidación están relacionados con la oxidación de los minerales

sulfurosos, disolución los EPT's. Cuando se invierte el barrido en la dirección negativa se observa los procesos de reducción, de Fe, Zn, As, Pb y Cd.

3.2 Caracterización electroquímica del perfil 4

En la figuras 2a se muestran las respuestas voltamperométricas de los CPE-perfil 4, horizontes 1, 2 y 3 del barrido hacia la dirección negativa y positiva (figuras 2ai y 2aii; respectivamente) en un medio que simula las condiciones de lixiviación de la región de Zimapán. La figura 2aiii se muestra el comportamiento electroquímico en la dirección positiva después de realizar la concentración de los productos de oxidación en la interface del electrodo de trabajo. Al igual que en el perfil 3 como forma de comparación se muestran las respuesta voltamperométricas (figuras 2b) del perfil 4 en un medio de NaNO_3 .

Las respuestas voltamperométricas de las curvas i y ii en los horizontes del perfil presentan el mismo comportamiento de los proceso de oxidación y reducción que los horizontes del perfil 3. Este comportamiento no permite observar los procesos de los EPT's que se lixivian del suelos. Es por ello que se hace necesario la concentración los productos de oxidación de los sulfuros en la interface del electrodo de trabajo (CPE), aplicando un potencial de oxidación durante 15 minutos, posteriormente una voltamperometría en la dirección positiva (Figuras 2aiii, 2biii).

En los voltamperogramas de la figura aiii y 1biii en la dirección positiva, se pueden observar los procesos de reducción de oxidación de Fe, Zn, As, Pb y Cd provenientes de los productos de oxidación del barrido directo de los EPT's.

Estos resultados indican que se pueden observar con esta técnica de CPE los procesos oxido reducción de EPT's en bajas y altas concentraciones bajo las condiciones de lixiviación del sitio.

Al comparar los voltamperogramas cuando se concentran los EPT's en ambos medio y en los dos perfiles se observa modificaciones en la forma de las respuesta de reducción y oxidación. Este comportamiento es atribuido a que la especie de se moviliza en el medio lixivante es un PbCO_3 en lugar del PbO que se lixivía en el medio de NaNO_3 [4]. Además se aprecian modificaciones la

densidad de corriente que el pico de oxidación del Pb que se encuentra un potencial de -0.25V . Este comportamiento es atribuido a que la lixiviación de As interfiere en la lixiviación del Pb.

Cuando se tiene una alta concentración de As la lixiviación de Pb disminuye dando lugar a una menor movilidad de Pb y una mayor movilidad de As en las condiciones de lixiviación del distrito minero de Zimapán.

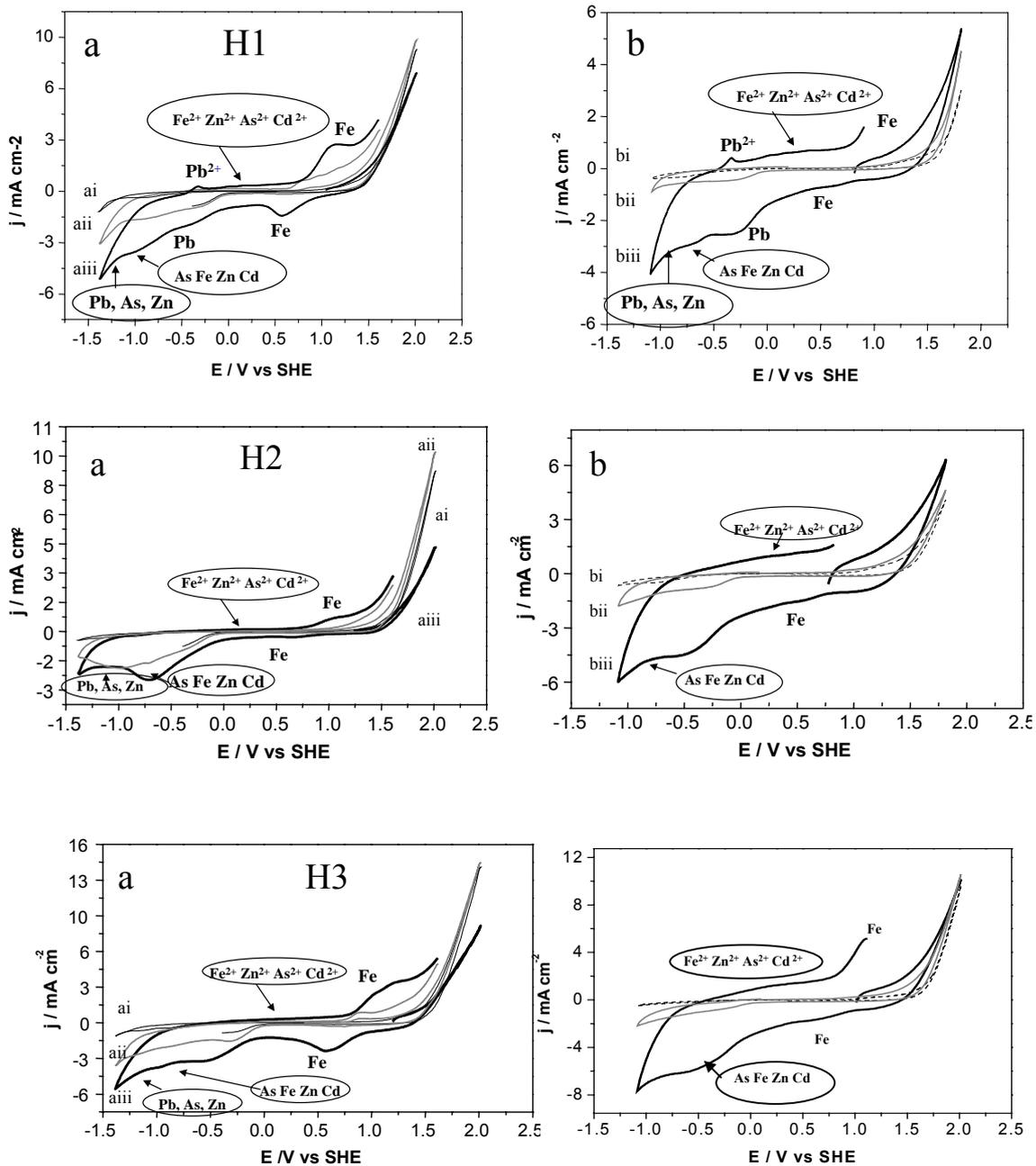


Figura 2. Voltamperogramas obtenidos sobre CPE-suelo 20:80% en peso del Perfil 4 horizontes 1, 2 y 3 en: a) 0.1 M de NaNO_3 y b) medio lixivante a una velocidad de barrido (v) de 20 mV s^{-1} . El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas ii y iii) y negativa (curvas i). El voltamperograma de la curva aiii se realizó después de concentrar los EPT's en la interface del electrodo al imponer un potencial constante de 1.4 V durante 900 seg .

4. Conclusiones

Las técnicas electroquímicas con electrodos de pasta de carbón (EPC), nos permitieron comprobar su conveniencia para el estudio de la movilidad de suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos (EPT's).

Se tiene una mayor movilidad de Pb bajo las condiciones de lixiviación del sitio cuando se tiene una concentración menor de As.

Cuando se tiene una alta concentración de As se presenta una disminución en la lixiviación de Pb y incremento la movilidad de As en las condicione de lixiviación del distrito minero de Zimapán. Este comportamiento puede ser atribuido a una interacción galvánica entre estos dos elemento.

5. Referencias.

- 1 Smith K S. And Huyck H. L.O., The enviroment Geochemistry of Mineral Deposits. Part A. Soc. Econ. Geol. Review in Econ. Geol., 6^a (1999), 29.
2. I. Jimenez Protocolo tesis de maestría UASLP (2005).
3. C Canales. C., Tesis de Licenciatura UAEH (2007).
4. G. Urbano R., Protocolo de Doctorado en Ciencia de los Materiales UEAH (2008).