

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA ÁREA ACADÉMICA EN MATERIALES Y METALURGIA

"CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA
REACTIVIDAD DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TOXICOS
(EPT's) PRESENTES EN SUELOS CONTAMINADOS DEL
DISTRITO MINERO DE ZIMAPÁN"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

PRESENTA:
CARLOS ALBERTO CANALES CABAÑAS

ASESOR: DR. VÍCTOR ESTEBAN REYES CRUZ.

PACHUCA HIDALGO, ENERO 2007

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a DIOS, por brindarme vida y sabiduría para poder disfrutar de uno de los momentos más grandes y felices de mi vida "SER UN PROFESIONISTA". Gracias SEÑOR, por permitirme ver cristalizado un sueño y disfrutarlo con TODAS las personas que forman parte de él, gracias SEÑOR, mil gracias!.

De igual manera, quiero agradecer, aún cuando ya no este presente, a mi abuelita LUCHA, quien seguramente estaría orgullosa de mi. A ti abue, quiero dedicar éste trabajo y decirte simplemente "cumplí mi promesa". Gracias abue, donde quiera que estés reacuerda que TE AMO Y TE EXTRAÑO MUCHO!.

A mi abuelita CARMELA, quien con sus consejos y regaños a sabido orientar mi camino. A ti abue, quiero agradecerte de todo corazón la ayuda que siempre has brindado a mi familia. Siempre recordare tus consejos....... gracias! TE AMO!

PAPÁ, quiero que sepas que es muy difícil escribir unas líneas para ti, y lo es simple y sencillamente porque no hay palabras para describir el profundo agradecimiento que tengo hacia ti. Gracias a ti, tengo el mejor ejemplo de amor hacia un hijo, entregar tú vida para poder brindarnos siempre lo mejor. Quiero que sepas que no te fallaré y que haré mi mayor esfuerzo por ser mejor día a día para que te sientas muy orgulloso de mí y sobre todo que el gran sacrificio que has hecho se vea reflejado. Este triunfo también tuyo, nunca lo olvides! TE AMO PA'

MAMÁ, que puedo decirte si tú eres la persona más importante de mi vida, quien ha estado presente en cada paso, cada alegría y cada tristeza de mi vida. De ti, tengo un gran ejemplo, la inteligencia. Gracias a ti, hoy soy quien soy, siéntete orgullosa por ello MA'. Gracias por amarme y por comprenderme, gracias por todo esto mamá. Por ultimo quiero que sepas que cuentas conmigo, nunca lo olvides. TE AMO MAMITA!

Este agradecimiento es el más especial y es dedicado a MI HERMANO OSCAR, quiero que sepas que a lo largo de mi camino siempre he pensado en ti, eres el complemento de mi vida. Quiero que sepas hermano que mi titulo es para ti, es tuyo hermano, es el mejor regalo que puedo ofrecerte. Gracias por ser la persona que eres conmigo y gracias por confiar en mi. Como ya te lo he dicho hermano, TE AMO MUCHO!!

BRIELLE, mi sobrinita, a ti quiero agradecerte el llegar a la vida de todos nosotros, quizá en unos años podrás leer estas líneas y te darás cuenta que eres la razón mas importante por la cual hoy debemos salir adelante. Ya formas parte de mi vida. TE AMO!!

NADIESITA, antes de un agradecimiento, quiero que sepas que hoy en día representas parte importante en mi vida, hablar de ti es hablar del AMOR DE MI VIDA. Gracias por formar parte de mi vida y por soportarme, gracias por quererme y por comprenderme. Eres también, parte importante de este sueño! Gracias por estar conmigo AMOR DE MI VIDA!!

BETY; ANDY y LALO, gracias por dejarme formar parte de su vida!!

Dr. VICTOR, por usted siento un gran respeto y admiración. Gracias por permitirme ser parte de su equipo, por brindarme su conocimiento y por ayudarme a ver concluido un sueño. Quiero que sepa que me siento afortunado de haber encontrado a una persona como usted en mi camino. Espero siempre contar con su amistad. Mil gracias DOC.

Dra. AURORA, gracias por brindarme su apoyo y por todos sus consejos. DIOS bendiga a toda su familia!!.

DIANA, JUAN, ISHAC, PELÓN, ENANO, PAULINO, REBECA, ESTRELLA, PANDY, VERO, NAJERA Y CUCHIS, gracias por su amistad!!

A TODOS MIS MAESTROS, mil gracias por sus enseñanzas!!
A QUIEN SERÁ LA RAZÓN MÁS GRANDE DE MI EXISTIR MIL GRACIAS!!!
A todos ustedes GRACIAS!!!!!

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS					
INTRODUCCIÓN	I	1			
CAPITULO I	ANTECEDENTES DEL PROYECTO	2			
·	tancia de la Industria Minera a lo largo de la historia. io de la reactividad de sulfuros minerales empleando	2			
Técnicas Electro	químicas.	9			
1.3. Objeti	vo General	12			
1.4. Objeti	vos Particulares	12			
OADÍTUU O O		40			
CAPITULO 2	DESARROLLO EXPERIMENTAL.	13			
2.1. Estrategia ex	rperimental.	13			
2.2. Parte	experimental.	14			
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18			
3.1. Preparación	de Electrodos de Pasta de Carbón con suelos				
contaminados po	r Sulfuros Minerales.	18			
3.1.1 Muestras de	e Suelos	18			
3.2. Estudios Vol	tamperométricos de los EPT´s de suelos				
	r Jales Históricos del Distrito Minero de Zimapán.	19			

3.2.1. Estudio Voltamperométrico del Perfil 3	20
3.2.2. Estudio Voltamperométrico del Perfil 5	24
3.2.3. Estudio Voltamperométrico del Perfil 1, 2, 4 y 6	27
3.3. Estudios Voltamperométricos de Inversión anódica de los EPT´s	
de Suelos contaminados por Jales Históricos del Distrito	
Minero de Zimapán.	35
3.3.1. Estudio Voltamperométrico del Perfil 3 Horizonte 1A	35
3.3.2. Estudio Voltamperométrico del Perfil 3 Horizonte 1B	37
3.3.3. Estudio Voltamperométrico del Perfil 3 Horizonte 2	38
3.3.4. Estudio Voltamperométrico del Perfil 5 Horizonte 1	40
3.3.5. Estudio Voltamperométrico del Perfil 5 Horizonte 2	43
3.3.6. Estudio Voltamperométrico del Perfil 5, Horizonte 3	45
CONCLUSIONES GENERALES	48
REFERENCIAS	50

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1.	Muestras de 6 perfiles subdivididas en horizontes (a diferentes profundidades) de las principales zonas de exposición de riesgo.	7
2.2.	Celda electroquímica típica de tres electrodos empleada para el estudio de los EPT's.	15
2.3.	Equipo PARC 263A	16
3.1	Procedimiento para la elaboración de los Electrodos de Pasta de Carbón.	18
3.2.1a.	Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 3 horizontes 1A y 1B en 0.1 M de NaNO ₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ . El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.	20
3.2.1b.	Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 3 horizontes 2, 3 y 4 en 0.1 M de NaNO ₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ . El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.	21
3.2.1c.	Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 3 horizontes 5 y 6 en 0.1 M de NaNO ₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ . El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.	22
3.2.2a.	Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 5 horizontes 1, 2 y 3 en 0.1 M de NaNO ₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ . El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV	25

3.2.3a.	Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del
	Perfil 1 horizontes J, JA y JB en 0.1 M de NaNO ₃ y una velocidad de
	barrido de 20 mV s ⁻¹ . El barrido de potencial fue iniciado en dirección
	positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva
	c se realizó después de concentrar los EPT's en la interfase al
	imponer un potencial constante de 1400 mV.

27

3.2.3b. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 2 horizontes 1 y 2 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a).El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT's en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

28

3.2.3c. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 2 horizontes 3 y 4 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT's en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

29

3.2.3d. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 4 horizontes 1, 2 y 3 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

30

3.2.3e. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 6 horizontes 1 y 2 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

31

3.2.3f. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 6 horizontes 3 y 4 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interface al imponer un potencial constante de 1400 mV.

32

3.3.1.	Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del
	Perfil 3 Horizonte 1A, en 0.1 M de NaNO ₃ (V = 20 mV s ⁻¹). El barrido
	de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los
	potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V ≤ E ≤ 1.4
	V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo $E_{0} = -1.8 \text{ V}$
	SSE.

34

3.3.2. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 3 Horizonte 1B, en 0.1 M de NaNO₃ (V = 20 mV s⁻¹). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V \leq E \leq 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo E₀₋ = -1.8 V / SSE.

36

3.3.3. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 3 Horizonte 2, en 0.1 M de NaNO₃ (V = 20 mV s⁻¹). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V \leq E \leq 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo E₀₋ = -1.8 V / SSE.

38

3.3.4. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 5 Horizonte 1, en 0.1 M de NaNO₃ (V = 20 mV s⁻¹). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V \leq E \leq 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo E₀₋ = -1.8 V / SSE.

40

3.3.5. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 5 Horizonte 2, en 0.1 M de NaNO₃ (V = 20 mV s⁻¹). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V \leq E \leq 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo E₀₋ = -1.8 V / SSE.

42

3.3.6. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 5 Horizonte 3, en 0.1 M de NaNO $_3$ (V = 20 mV s $^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V \leq E \leq 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo E $_{0-}$ = -1.8 V / SSE.

44

INTRODUCCIÓN

En México, la industria minera por tradición ha sido una de las principales actividades productivas a través de los años (después de la conquista); actualmente nuestro país enfrenta problemas de control del impacto ambiental generado por altos volúmenes de residuos sulfurosos depositados en presas de jales. Entre los residuos (jales) que se generan durante esta explotación minera se encuentran los sulfuros sin valor económico como la pirita (FeS₂), pirrotita (FeS) y arsenopirita (FeAsS); los minerales de ganga (silicatos, carbonatos, etc.), además de bajas cantidades de los sulfuros con valor económico (PbS, ZnS, CdS, FeCuS₂, etc.) que no fueron recuperados por las plantas concentradoras. Estos residuos constituyen en este tipo de menas hasta 85% del material procesado, por lo cual, la cantidad de mineral que se envía a la presa de jales es de miles de toneladas.

En el caso especifico del Distrito Minero de Zimapán se han depositado residuos mineros en presas de jales, donde las características climáticas del sitio, han provocado que se dispersen o movilicen en una extensa área urbana y rural con resultado de suelos superficiales contaminados por As y metales pesados con alto potencial tóxico (EPT's: plomo, zinc y cadmio, principalmente). Aunado a esto, los jales presentan evidencia de alteración por oxidación y lixiviación de metales, los cuales pueden contaminar aguas superficiales y mantos freáticos por lo que merecen ser caracterizados con el fin de conocerlos y poder proponer una iniciativa de proceso para resolver el problema concreto del impacto ambiental.

En este trabajo se aborda esta problemática realizando la caracterización electroquímica preliminar de la reactividad de los EPT's contenidos en los suelos contaminados por Jales Históricos del Distrito Minero de Zimapán. Los resultados de la caracterización de los EPT's tiene como finalidad proponer alternativas que permitan disminuir los altos riesgos ecológicos y en la salud de la comunidad expuesta provocado por Jales Históricos.

1

1.1. Importancia de la Industria Minera a lo largo de la historia.

La industria minera indiscutiblemente ha tenido un peso importante en el desarrollo de la economía mundial a lo largo de la historia. En México se han explotado minas que contienen metales preciosos desde antes de la llegada de los españoles, pero fue hasta el periodo colonial que se estableció como una de las industrias más importantes del país, lo cual sigue siendo vigente en nuestros días. Basta recordar que México es mundialmente reconocido como el primer productor de plata (aportando el 6% de la producción mundial en 1999).

Siendo relevante este tipo de actividad por la evolución tecnológica en el beneficio y la recuperación de metales base y preciosos (cobre, plomo, zinc, plata, oro, platino, entre otros), desde los procesos primitivos de fundición, amalgamación, cianuración, flotación, hasta los procesos modernos de lixiviación. Sin embargo, la exploración, explotación y beneficios de metales base y preciosos conlleva un problema de actualidad, la acumulación de residuos mineros (jales y estériles) que se han producido durante todo este tiempo. Por tal motivo, la industria minero – metalúrgica es globalmente considerada como una de las principales fuentes de metales tóxicos que contaminan al medio ambiente, afectando a los ecosistemas desde el subsuelo hasta la atmósfera, incluyendo suelos y cuerpos de agua superficiales y subsuperficiales [Nriagu, J.O. y Pacyna J.M. 1988]. Las principales fuentes contaminantes reconocidas en este tipo de industria, son los procesos de fundición, las descargas no controladas en cuerpos de aguas naturales y la disposición no controlada en superficie de residuos mineros (jales y terreros).

De estos últimos, los residuos fragmentados tipo jales, normalmente son almacenados o depositados en superficie dentro de embalses o presas sobre distintos tipos de terrenos [Troncoso, J.H. 1999]. Bajo condiciones no controladas de exposición a las condiciones climáticas prevalecientes en el sitio de

disposición, puede ocurrir una dispersión de contaminantes por medios físicos (erosión, transporte eólico y pluvial), o bien una alteración de los residuos con la consecuente movilidad química (disolución y transporte en medio acuoso) de elementos potencialmente tóxicos [Smith, K.S y Huyck, H.L.O. 1999].

Sin duda, uno de los más serios impactos negativos de la minería, es el ser una de las más importantes fuentes de arsénico y metales pesados en el ambiente [Nriagu, J.O. y Pacyna J.M. 1988], aunque también se han reconocido las fuentes naturales que provocan la alta concentración de arsénico en cuerpos de aguas naturales [Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. 2002], [Williams M. 2001]. Por ejemplo, se estima que, en la actualidad, al menos diez millones de mexicanos ingieren agua contaminada con arsénico, como consecuencia de la contaminación natural de acuíferos, debido a que en el subsuelo rocas de origen volcánico contienen este elemento en concentraciones traza, movilizándose por procesos oxido - reductivos [Armienta M. y col. 2001]. Algunas localidades en las que se encuentran los mayores índices de contaminación son: La Comarca Lagunera, el área de Zimapán, Hgo; así como algunas poblaciones de los estados de Chihuahua, Sonora, San Luis Potosí, Guanajuato y Baja California.

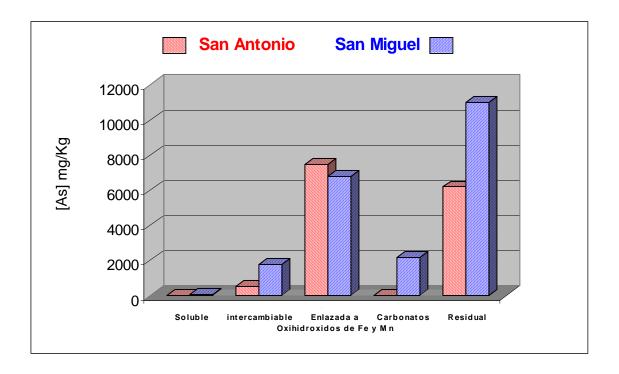
En el caso del Distrito Minero de Zimapán, se ha explotado una mineralización polimetálica característica de un sistema tipo Skarn de Pb-Zn-Ag [Chavez, L. y col. 1999]. Los yacimientos polimetálicos tipo Skarn además de contener a los citados metales de valor económico, contienen cadmio y arsénico como principales impurezas químicas, donde el cadmio se encuentra principalmente dentro de la Esfalerita (ZnS), mientras que el arsénico en forma de Arsenopirita (FeAs) [Nava J. y col. 2002].

La adsorción de las especies de arsénico sobre superficies minerales de distinta naturaleza depende de la característica fisicoquímica de la interfase, donde destacan la influencia del pH [Clifford, D.A. y Ghurye, G.L. 2002]. La adsorción de especies de arsénico (V) sobre geotita (FeOOH), es por ejemplo más favorable que la de especies de arsénico (III) a valores de pH cercano de 5 a 6, mientras que a valores de pH por encima de 7 u 8, el arsénico (III) tendría una

mayor afinidad por adsorberse en estos sólidos. En el caso del arsénico (V), su adsorción especifica en superficies minerales podrá sin embargo cambiar, sobre todo a valores menores de pH, en presencia del fosfato (PO₄³⁻) el cual compite por los sitios de adsorción con el AsO₄³⁻ [Dixit, S. y Hering, J.G. 2003]. Sin embargo, al disminuir el área superficial específica y por lo tanto la densidad de sitios de adsorción que acompaña la transformación de óxidos de hierro amorfos a fases cristalinas podría incrementar la movilidad de As; por lo tanto la movilización de As durante la transformación de óxidos de hierro dependerá de la afinidad relativa de los minerales originales y transformados para las especies de As [Dixit, S. y Hering, J.G. 2003]. Además, los cambios en condiciones de E, pH y la concentración de agentes orgánicos complejantes, podrían favorecer la disolución de algunas de las especies minerales secundarias, lo cual introduciría nuevamente al arsénico en el sistema acuoso o provocaría su redistribución en alguna nueva especie receptora.

En cuanto a metales como el Plomo, Cadmio, Níquel, Vanadio, Cromo, Cobre, Aluminio, Zinc y Manganeso, son elementos tóxicos si se encuentran en altas concentraciones. Sin embargo, también son micronutrientes necesarios para los seres vivos. Cualquiera que sea el caso, como elemento tóxico o micronutriente, en ocasiones estos elementos se encuentran en formas químicas no solubles dependiendo de las condiciones del suelo, por lo que es difícil su asimilación en seres vivos. Solo en algunos casos, los procesos geoquímicos o bioquímicos dominantes podrían favorecer el incremento de su solubilidad, al cambiar su estado químico y/o mineralógico. En muchos casos, los jales mineros han sido dispuestos cerca de valles y tierras cultivadas sin tratamiento apropiado, por lo que se exponen a la erosión e intemperismo, lo que provoca estos cambios de especies y por tanto de solubilidad [Razo I. y col. 2004].

Estudios realizados en Jales Históricos del Distrito Minero de Zimapán identificaron concentraciones totales de arsénico para los jales conocidos como San Antonio entre 4000 y 14600 mg/Kg, con una abundancia mineralogica de Calcita (CaCO₃) y Yeso (CaSO₄2H₂O). En una zona reforestada sobre los jales, reportaron concentraciones de arsénico entre 2550 y 6140 mg/Kg, predominando el Yeso. Mientras que en los jales de San Miguel cuantificaron concentraciones cercanas a 20000 mg/Kg de As total [Mendez, M. y Armienta, M.A. 2003]. En general, se observó una mayor distribución de arsénico en la fracción intercambiable y la unida a carbonatos para los jales de San Miguel, evidenciando la posible liberación de arsénico en condiciones de intercambio catiónico.



Distribución del Arsénico por especies asociadas de los Jales Históricos del Distrito Minero de Zimapán, Hgo., [Mendez, M. y Armienta, M.A. 2003]

Aun así, la comprensión de la distribución del arsénico y otros metales pesados en materiales geológicos es critica para entender su influencia una vez que impactan suelos o sedimentos, particularmente para monitorear cualquier perturbación futura debido a la influencia humana o por eventos naturales.

Según Knox y col. una contaminación del suelo ocurre cuando un elemento o sustancia está presente en concentraciones mayores a las naturales, como resultado de la actividad humana y tiene un efecto perjudicial neto en el ambiente y sus componentes [Knox, A.S. 1999]. Algunos de los elementos químicos como el Plomo, Mercurio, Cadmio, Níquel, Vanadio, Cromo, Cobre, Aluminio, Arsénico o Plata, etc., que se encuentran distribuidos en determinadas concentraciones del medio ambiente, tales como aire, agua y suelo, pueden ser considerados como sustancias tóxicas si se encuentran en concentraciones que puedan manifestar o provocar un daño a los seres vivos. Para fines de este estudio, estos elementos se han denominado "Elementos Potencialmente Tóxicos" (EPT's) los cuales podemos definir como aquellos elementos, que pueden provocar efectos a la salud debido a una acumulación en la cadena trófica y/o exposición directa a medios contaminados, incluso estando en concentraciones muy pequeñas [Echarri, P.L. 2005].

En este caso, se ha relacionado la variación de la peligrosidad de los jales a las diferencias en la movilidad de los EPT's, donde la fracción soluble es la de mayor peligro, ya que podría ser movilizada o incluso presenta alto riesgo de biodisponibilidad para los seres vivos [Mendez, M. y Armienta, M.A. 2003]. Considerando como principales EPT's, por el riesgo toxicológico que representan, al Arsénico, Plomo y Cadmio, se realizó recientemente un estudio para determinar la bioaccesibilidad en fase gástrica e intestinal de estos tres contaminantes en 9 muestras de Jales del Distrito Minero de Zimapán [Tellez, H.J. 2005]. El porcentaje de bioaccesibilidad en fase gástrica e intestinal del As en las nueve muestras fue significativamente baja (<5%), lo que implica que los contenidos de As biodisponibles en el tracto gastrointestinal sea notablemente inferior al Arsénico total contenido como Arsenopirita (FeAsS), la cual prácticamente no es soluble bajo las condiciones del tracto gastrointestinal [Ruby, M.V. y col. 1999]. Sin embargo, en condiciones de suelo, la Arsenopirita seguramente no será estable por lo que probablemente su bioaccesibilidad se verá incrementada al

cambiar la especie portadora del Arsénico, sobre todo aquel asociado a los óxidos de Fe-Mn y carbonatos.

En cuanto a la bioaccesibilidad del plomo, este EPT presenta porcentajes entre 50 y 75% en fase gástrica para algunas muestras, mientras que para otras su bioaccesibilidad es menor de 5%. En cualquier caso, la bioaccesibilidad del Pb en la fase intestinal disminuye hasta valores menores de 14%, puesto que este EPT forma complejos insolubles a las condiciones de pH de la fase intestinal. Las diferencias importantes en el porcentaje de bioaccesibilidad en fase gástrica obtenidas para el plomo en los Jales de Zimapán, se atribuyó a diferencias en la especiación de los compuestos portadores de plomo: galena (PbS) en las muestras con bajo porcentaje de bioaccesibilidad, y cerusita (PbCO₃) en las muestras con porcentajes de bioaccesibilidad superiores de 20%.

En estudios recientes del Distrito Minero de Zimapán se realizó un muestreo exploratorio para determinar el impacto de los jales en los suelos ubicados en cuencas donde se desarrolló principalmente la actividad minera histórica y se depositaron los residuos tipo jales. En este estudio se tomaron 28 muestras de suelo por horizonte a través de 6 perfiles de suelo [Jiménez, I. 2005].

La información generada de los estudios realizados a estos 6 perfiles muestran, mediante el análisis granulométrico, que una gran parte de las muestras de suelo tienen tendencia a la arena, clasificándose dentro de la categoría "franco arenosa" un promedio de 70% de arena, 26% de limo y 4% de arcilla en las muestras. En general, mientras mayor es la profundidad del horizonte en el perfil, mayor será su contenido de la fracción de arena. [Jiménez, I. 2005].

Además el estudio por DRX de las muestras de suelo, proporciona información sobre la composición mineralógica de la matriz no metálica en la que se encuentran los EPT's. Prácticamente en todas las muestras estudiadas, la calcita (CaCO₃) es la especie mineral más abundante, siguiendo en orden de abundancia el cuarzo (SiO₂) y yeso (CaSO₄.2H₂O). Estos minerales son

característicos de suelos en un ambiente geológico carbonatado, aunque se refleja la mineralización skarn a través de la presencia del cuarzo y la wollastonita (CaSiO₃). También se destaca que al menos en los horizontes más superficiales de los perfiles 1 y 3, se identificó la presencia de pirita (FeS₂) y hedembergita (CaFeSiO₆), que podrían ser indicadores del impacto de los jales en los suelos. Sólo en un horizonte del perfil 3 se identificó por esta técnica una especie mineral con contenidos de EPT's, en este caso, la anglesita (PbSO₄). Debe destacarse que precisamente el horizonte de donde proviene esta muestra parece corresponder a un horizonte constituido exclusivamente por jales mineros, los cuales probablemente impactaron ese perfil de suelo durante algún derrame histórico.

Por otra parte, el análisis químico de los seis perfiles determinan que la concentración de la mayoría de los EPT's es mayor en las muestras del horizonte más superficial, sobre todo para arsénico, plomo y zinc, así como en menor medida para el cobre. Esto podría ser indicativo de un posible impacto de los suelos a partir de los jales mineros, considerando que las concentraciones de estos EPT's en los horizontes superiores son equivalentes a los reportados para los jales del área. Las concentraciones de As, Pb y Zn alcanzan hasta las 3000 mg/Kg en el perfil 3 mientras que para el perfil 2 la concentración de estos elementos no es superior a 300 mg/Kg.

Finalmente, los resultados de los contenidos bioaccesibles de arsénico y plomo para los 6 perfiles de suelo mostraron que las concentraciones de As bioaccesible en los horizontes superficiales son significativamente menores a las concentraciones totales del EPT. Lo cual indica que la concentración de As en la evaluación de riesgo en salud es menor a la concentración total del EPT. Cabe señalar, sin embargo, que aún cuando el contenido bioaccesible de As es menor que el total, estas concentraciones bioaccesibles en los horizontes superficiales es mayor a la concentración de referencia para suelos de uso agrícola y residencial (22 mg/Kg As). Mientras que la concentración bioaccesible de Pb en los horizontes superficiales permanece superior a las concentraciones de

referencia para suelos de cualquier tipo de uso (400 mg/Kg en suelos de uso residencial y 750 mg/Kg en suelos de uso industrial), para los perfiles 1, 3, 4 y 6.

Los resultados del estudio de los 6 perfiles de los suelos contaminados en el Distrito Minero de Zimapán muestran la importancia de remediación 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 reactividad 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 ultima década, han sido utilizadas para el estudio de la reactividad de sulfuros metálicos en Electrodos Sólidos y de Pasta de Carbón.

1.2. Estudio de la reactividad de sulfuros minerales empleando Técnicas Electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas con Electrodos de Pasta de Carbón han mostrado su conveniencia en la caracterización de la reactividad de sulfuros minerales puros como la pirita, arsenopirita y galena, entre otros. Es importante mencionar que la sensibilidad de los EPC-mineral es alta debido a sus bajas corrientes residuales; además, ciertos minerales poco conductores pueden ser estudiados empleando la técnica de EPC-mineral, lo cual no se puede lograr empleando Electrodos Sólidos. Esto último es debido a que un mineral poco conductor homogéneamente disperso en una matriz de grafito, ve mejorada su conductividad. Entre los trabajos más recientes del estudio de minerales puros de los principales metales contaminantes con EPC se encuentran:

Monroy y González, 1997, optimizaron los procesos industriales involucrando oxidaciones químicas o biológicas de arsenopirita y para controlar el

drenaje de rocas ácidas demostraron que un estudio voltamperométrico con Electrodos de Pasta de Carbón (EPC) provee una posible alternativa para la caracterización de superficies de arsenopirita. Esto significa la presencia de sulfuros o FeAsO₄, capas pasivas en la superficie son mostradas cuando la arsenopirita es previamente oxidada por un químico y métodos biológicos asistidos. La presencia de sulfuros o FeAsO₄ fue confirmada por DRX e IR. De otra manera la heterogeneidad de los precipitados formados durante los procesos previos de oxidación fueron detectados por los EPC- mineral. Estas observaciones fueron comprobadas por fotomicrografías de SEM de los tratamientos superficiales de la arsenopirita.

Ahlberg y Asbjörnsson, 1994, muestran un estudio electroquímico de dos muestras de esfalerita altamente puras (sólo contenían 0.8% y 8.2% de hierro en su estructura), en medios ácidos, donde concluyen que la esfalerita con bajo contenido en hierro es inactiva en un medio de ácido perclórico y clorhídrico. Además ellos mismos demostraron que en un medio de ácido sulfúrico la electrodisolución de la esfalerita se incrementa.

D. Nava, 2002, muestran un estudio sistemático, que permite establecer zonas de potencial en donde se lleva a cabo la disolución oxidativa de cada uno de los sulfuros minerales (calcopirita, galena, arsenopirita, esfalerita, pirita y tetraédrita) presentes en concentrado de calcopirita; utilizando Electrodos de Pasta de Carbón, en 1.7M de H₂SO₄. Los resultados de este estudio muestran que hay una tendencia a oxidarse en la dirección galena-calcopirita-pirita, por lo que se puede realizar una oxidación selectiva de dichos sulfuros minerales.

Cisneros-González, 2000, mostraron que durante la electrodisolución anódica de galena pueden formarse complejos insolubles con cationes de plomo, sobre la superficie de galena, los cuales inhiben la electrodisolución de este sulfuro metálico. Por esta razón se han estudiado diferentes medios electrolíticos, destacando que en medio de percloratos y pH ácidos, el proceso de electrodisolución es favorecida. De igual manera, muestran que durante la disolución anódica de galena, en medio de ácido perclórico, las especies de

azufre pueden ser oxidadas en diferentes estados de oxidación en función del potencial aplicado (como azufre elemental, tiosulfatos y sulfatos principalmente).

D. Nava, 2004, estudiaron un concentrado de esfalerita en un medio de ácido sulfúrico mostrando los intervalos de potencial en los cuales son oxidados, los diferentes minerales contenidos en el concentrado de esfalerita.

Nava, Oropeza y González, 2002 reportaron que las disoluciones anódicas de galena proveniente de un mineral concentrado es inhibida por la formación de sulfuros elementales en el mineral. A través de la caracterización voltamperométrica de especies producidas en la interfase después de microelectrólisis a potencial constante, la presencia de sulfuros elementales, PbS₂O₃ y PbSO₄ fueron detectados. Los estudios cronoamperométricos realizados prueban que los sulfuros elementales inhiben la electrodisolución de la galena y la presencia de iones Pb(II) en la interfase da como resultado una gran porosidad en la capa formada.

Urbano 2006, reportaron que en un concentrado de esfalerita, la reactividad electroquímica de la galena fue disminuida y desplazada a potenciales más positivos respecto al mineral de galena de alta pureza. Este comportamiento puede ser atribuido a la protección galvánica de la esfalerita contenida en la galena, favoreciendo su oxidación. De otra manera, la oxidación de la esfalerita fue disminuida por la formación de una capa pasiva la cual es disuelta a potenciales mas positivos, provocando la oxidación de otros minerales como CuFeS₂, CdS y FeAsS presentes en una menor proporción en el concentrado de esfalerita.

Sin embargo, en estos trabajos de investigación sólo se aborda lo referente a los procesos de oxidación y reducción de sulfuros minerales puros. Por tal motivo este trabajo de investigación propone el análisis de EPT's presentes en suelos contaminados por Jales Históricos empleando Técnicas Electroquímicas (como una técnica innovadora en la caracterización de minerales) y Electrodos de Pasta de Carbón.

Para lo cual se plantean los siguientes objetivos:

1.3 Objetivo General

Determinar las condiciones experimentales para la caracterización electroquímica de la reactividad de EPT's presentes en suelos contaminados por Jales Históricos del Distrito Minero de Zimapán.

1.4 Objetivos Particulares

- Determinar las condiciones experimentales para la preparación de Electrodos de Pasta de Carbón (EPC) con suelos contaminados por sulfuros minerales.
- Demostrar que es posible efectuar la caracterización de la reactividad de EPT's utilizando Electrodos de Pasta de Carbón.
- Proponer una metodología que permita llevar a cabo la caracterización de la reactividad de EPT's de forma más precisa.
- Identificar los intervalos de potencial a los cuales ocurren los procesos óxidoreducción de EPT's utilizando la técnica voltamperométrica y cronoamperométrica.

Con el fin de generar el marco teórico adecuado y situar la atención del lector se presentan:

Los antecedentes de la contaminación generada por EPT´s provenientes de jales. Además, la descripción de las investigaciones realizadas sobre algunos estudios referentes a la reactividad de sulfuros minerales puros con Electrodos de Pasta de Carbón (Capitulo I).

La metodología experimental utilizada para llevar a cabo la caracterización electroquímica de la reactivad de los EPT's. Dicha estrategia esta basada en voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías a potencial de inversión controlado (Capitulo II).

Los resultados de la reactividad de los EPT's presentes en suelos contaminados del Distrito Minero de Zimapán. Estos resultados son analizados con fundamento a la caracterización de sulfuros minerales puros, la cual ha sido previamente realizada [Urbano, G. 2006] esto con la finalidad de determinar la reactividad e intervalos de potencial a los cuales tienen lugar los procesos óxido-reducción de estos elementos (Capitulo III).

Finalmente, se presentan las conclusiones generales obtenidas a partir de los resultados experimentales.

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Las técnicas electroquímicas han mostrado ser una alternativa más en la caracterización de sulfuros minerales de la industria minero-metalúrgica mediante estudios Voltamperométricos con Electrodos de Pasta de Carbono EPC. En este trabajo experimental se propone una estrategia experimental para caracterizar la reactividad de los EPT's presentes en suelos contaminados por Jales Históricos

2.1. Estrategia experimental.

Estudios de las condiciones requeridas para la preparación de Electrodos de Pasta de Carbón con suelos contaminados por sulfuros minerales.

Estudio voltamperométrico iniciado en dirección catódica y anódica de 6 perfiles de suelos contaminados por Jales Históricos del Distrito Minero de Zimapán, para determinar si es posible efectuar la caracterización de la reactividad de EPT's utilizando Electrodos de Pasta de Carbón.

Estudio Voltamperométrico iniciado en dirección anódica de los 6 suelos contaminados después de concentrar los EPT's en la interfase, con el propósito de caracterizar la reactividad de EPT's de forma más precisa.

Estudio voltamperométrico de inversión anódica concentrando los EPT's en la interfase con el fin de identificar los intervalos de potencial a los cuales ocurren los procesos óxido - reducción de EPT's.

2.2. Parte experimental.

Para el estudio de la contaminación generada por EPT's y para la elaboración de los Electrodos de Pasta de Carbón EPC se realizó un muestreo exploratorio en la zona de estudio donde se recolectaron muestras de 6 perfiles (*Figura 2.1*) subdivididas en horizontes (a diferentes profundidades) de las principales zonas de exposición de riesgo, cercanos a la presa de Jales Santa María en el Distrito Minero de Zimapán (Hidalgo) y tamizadas a un tamaño de partícula de 180 μm. El grafito utilizado para la preparación de los electrodos de trabajo de CPE con los suelos contaminados fue polvo de grafito Alfa Aesar, con un tamaño de partícula de 2-15 μm y pureza de 99.9995%. 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)].

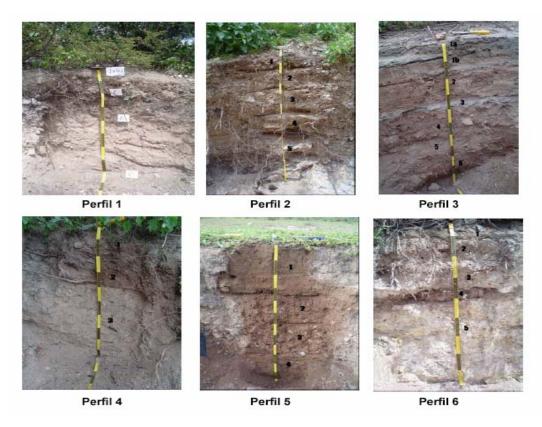


Figura 2.1. Muestras de 6 perfiles subdivididas en horizontes (a diferentes profundidades) de las principales zonas de exposición de riesgo.

Para los estudios Voltamperométricos, se utilizó una celda de vidrio Pyrex de 100 ml de capacidad, un sistema de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) con entrada y salida de nitrógeno (*Figura 2.2*). Como electrodo de trabajo se utilizó el EPC preparado con cada uno de los diferentes horizontes de 6 perfiles de los suelos contaminados del Distrito Minero de Zimapán. Se utiliza un electrodo de referencia de sulfatos (SSE) Hg/Hg₂SO_{4(s)}/K₂SO_{4(sat)} [E = 615 mV vs. el electrodo saturado de hidrógeno (SHE)] inmerso en un capilar de Luggin y un electrodo auxiliar de grafito.

La solución utilizada para el estudio voltamperométrico de este trabajo fue una solución 0.1~M de $NaNO_3$. Dicha solución se preparó con agua desionizada de $18~M\Omega~cm^{-1}$ y reactivos de grado analítico. El pH se mantuvo constante en 6.5~y la solución fue desoxigenada con nitrógeno durante 10~min. antes de realizar el estudio voltamperométrico. Durante el experimento se mantiene el flujo de N_2 sobre la solución con la finalidad de mantener una atmósfera libre de oxigeno, esto para evitar la oxidación de la superficie del electrodo.

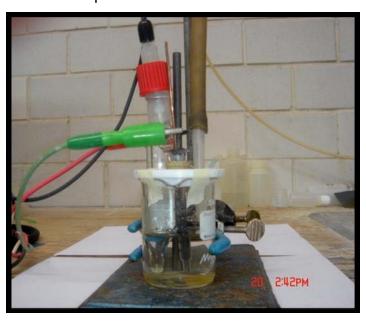


Figura 2.2. Celda electroquímica típica de tres electrodos empleada para el estudio de los EPT's.

Se utilizó un equipo potenciostato-galvanostato de la marca PAR, modelo 263A conectado a una PC (*Figura 2.3*). El manejo de las técnicas se realiza mediante el software proporcionado por la misma compañía.



Figura 2.3. Equipo PARC 263A

3.1 Preparación de Electrodos de Pasta de Carbón con suelos contaminados por Sulfuros Minerales.

3.1.1 Muestras de Suelos

Para la caracterización de la reactividad de los suelos, se recolectaron muestras de suelos en el Distrito Minero de Zimapán cercanos a las presas de Jales Santa María y San Miguel (muestreo exploratorio). El análisis químico de este muestreo se presenta en la tabla 1.

Previo al estudio electroquímico es necesario tratar las muestras con la finalidad de lograr las mejores condiciones posibles que faciliten su estudio, por ello, fue necesario un secado de las muestras para eliminar la humedad en el suelo, lo cual se realizó dentro de un horno (escala laboratorio) a temperatura controlada (30-50°C) durante 48hrs (el rango de temperatura depende de la exactitud del horno). Una vez secadas las muestras se tamizaron hasta lograr un tamaño de partícula de - $200~\mu m$.

Logradas estas condiciones experimentales se procede a la preparación de los Electrodos de Pasta de Carbón (*Figura 3.1*); cuya composición esta basada en 0.2g de grafito y 0.8g de suelo con 0.2ml de silicón (de acuerdo a procedimiento de sulfuros minerales utilizado por Urbano, 2006). Sin embargo, debido a que la composición y estructura de los suelos contaminados del Distrito Minero de Zimapán no es la misma, la cantidad de silicón se estuvo modificando. La cantidad de silicón encontrada en este estudio para obtener una consistencia adecuada en la pasta que se utilizara como electrodo de trabajo (EPC con los suelos contaminados) fluctúo entre 0.2 ml y 0.3 ml. La pasta resultante se colocó dentro de un tubo de 7 cm de longitud con 0.2 cm de diámetro interno, el cual funge como contenedor del electrodo

de trabajo y la superficie de cada electrodo fue renovada y homogeneizada antes de cada experimento.

Tabla 1. Análisis químico de 6 perfiles de suelos contaminados del Distrito Minero de Zimapán (Jiménez, 2005).

Perfil	Horizonte	Coordenadas		Concentración de los EPT's en suelos contaminados de Distrito Minero d Zimapán (ppm)						
		UTMhor	UTMver	As	Bi	Sb	Cu	Zn	Cd	Pb
	HJ			3000	70	60	80	600	20	800
1	НЈА	458	2292,8	300	70	60	30	280	10	400
	НЈВ			200	70	60	20	65	5	20
	1			280	75	60	55	230	5	240
	2		0000400	135	75	60	30	90	5	130
2	3	457513	2292463	80	70	55	28	85	5	80
	4			90	75	60	26	90	5	90
	1A			18300	100	110	1500	14000	100	4500
	1B			14000	100	110	1200	11000	100	4000
	2			3000	100	110	200	2000	100	500
3	3	457748	2292526	6400	100	110	200	3300	100	600
	4			5300	100	110	200	2000	100	550
	5			4500	100	110	200	3500	100	1100
	6			1000	100	110	110	1300	100	400
	1			3000	65	145	250	1800	15	2200
4	2	458427	2291968	120	60	55	15	150	2	15
	3			140	55	50	10	160	1	10
	1			250	70	55	80	380	5	430
5	2	457711	2292468	155	70	55	40	120	2	210
	3			165	60	50	40	150	2	250
	1			12000	90	100	300	5000	5	850
	2			730	80	90	70	280	0	420
6	3	4581	2293216	210	80	90	60	100	0	280
	4			480	80	90	70	220	0	1400



Fig. 3.1 Procedimiento para la elaboración de los Electrodos de Pasta de Carbón.

3.2 Estudios Voltamperométricos de los EPT's de Suelos contaminados por Jales Históricos del Distrito Minero de Zimapán.

Las figuras que a continuación se presentan son las respuestas voltamperométricas de los perfiles 1, 2, 3, 4, 5 y 6 de los suelos ubicados en la malla de muestreo exploratorio del Distrito Minero de Zimapán en sus diferentes horizontes. En las curvas a y b, se muestran las respuestas voltamperométricas cuando el barrido se inicia en dirección catódica y anódica respectivamente. Mientras que las curvas c muestran las respuestas voltamperométricas en dirección anódica después de realizar la concentración de los productos de oxidación mediante la imposición de un potencial constante de 1400 mV durante 10 min. En este trabajo de investigación se presentan los estudios voltamperométricos de los perfiles que presentaron la mayor y menor concentración de EPT's en el suelo del Distrito Minero de Zimapán (perfiles 3 y 5).

Posteriormente se presentan los resultados voltamperométricos de los perfiles 1, 2, 4 y 6.

3.2.1 Estudio Voltamperométrico del Perfil 3

En las figuras 3.2.1a, 3.2.1b y 3.2.1c se muestran los voltamperogramas del perfil 3 en los horizontes denominados en la malla de muestreo como 1A, 1B, 2, 3, 4, 5 y 6, respectivamente.

En las respuestas voltamperométricas iniciadas en dirección catódica (curvas a) del perfil 3, no se observan procesos de reducción en ninguno de los siete horizontes. Al invertir el barrido en dirección anódica sólo se observa un proceso A1 de oxidación en los siete horizontes (figuras 3.2.1a, 3.2.1b 3.2.1c) el cual comienza a partir de un potencial de 500 mV. Este proceso de oxidación puede ser atribuido a la disolución los EPT's ó a la oxidación del grafito de los EPC. Al invertir nuevamente el barrido en dirección catódica se observa sólo en los horizontes 3 y 4 un proceso de reducción C1 en el intervalo de potencial de 1100 mV (figura 3.2.1b) el cual es atribuido a la reducción del grafito ya que éste se presenta en un intervalo de potencial de 1200 a 1400 mV que es donde se tiene una respuesta de reducción del grafito.

En las respuestas voltamperométricas en dirección anódica (curvas *b*) del perfil 3, se observa un proceso de oxidación A2 en los siete horizontes (figuras 3.2.1a, 3.2.1b y 3.2.1c), que tiende a incrementar su densidad de corriente a partir de un potencial de 250 mV, el cual es atribuido una vez más a la oxidación de los EPT's. Al invertir el barrido en dirección catódica se observa un proceso de reducción C2 solo en el horizonte 3, en el intervalo de potencial de 1100 mV (figura 3.2.1b) el cual es atribuido a la reducción del grafito; de igual modo se observa un proceso de reducción C3 que inicia a partir de un potencial de –600 mV en los siete horizontes. Por otra parte, al invertir nuevamente el potencial en dirección anódica, sólo en los horizontes 1A y 1B se observa un proceso de

oxidación A3 (figura 3.2.1a). Estos procesos catódicos y anódicos pueden ser atribuidos a la reducción de los EPT's disueltos en el barrido directo y a la oxidación de estos.

Es importante mencionar que la diferencia de potencial que se observa donde se lleva a cabo la oxidación de los EPT's (procesos A1 y A2) se debe a la modificación que sufre la interface cuando se realiza el barrido de potencial en dirección catódica.

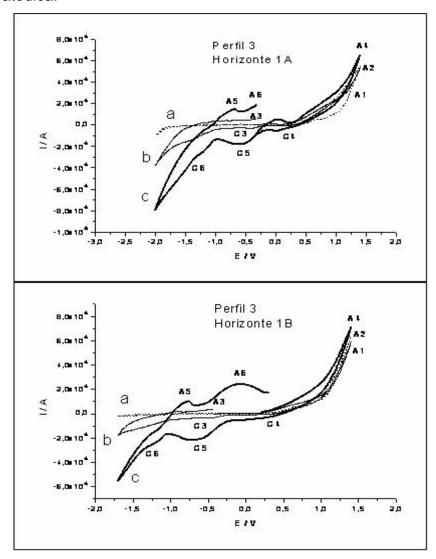


Figura 3.2.1a. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 3 horizontes 1A y 1B en 0.1 M de $NaNO_3$ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

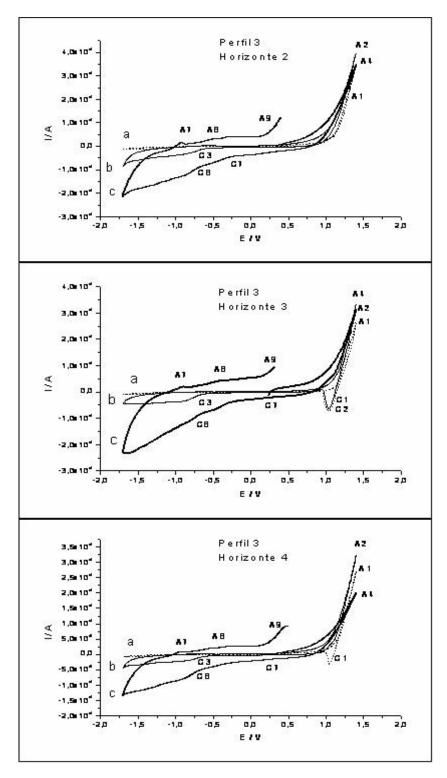


Figura 3.2.1b. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 3 horizontes 2, 3 y 4 en 0.1~M de $NaNO_3$ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

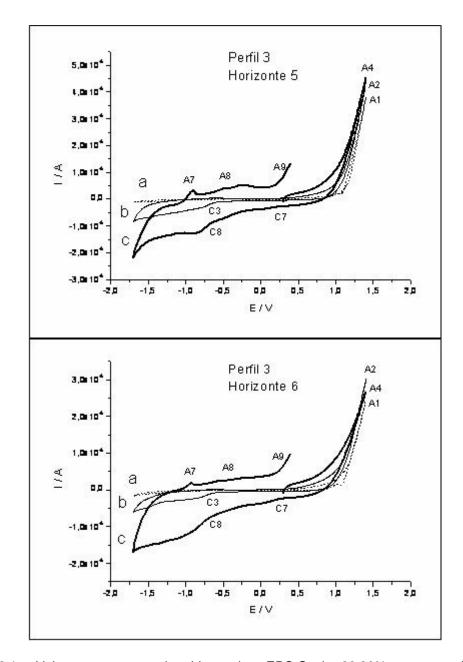


Figura 3.2.1c. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 3 horizontes 5 y 6 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

Los resultados voltamperométricos del perfil 3 indican la disolución de los EPT's. Sin embargo, el no tener más que una respuesta de oxidación característica de los sulfuros minerales puros podría indicar la ausencia de los contaminantes en los suelos, por ello se realiza la concentración de los productos de oxidación imponiendo un potencial de 1400 mV durante 10min

(Cronoamperometría) del perfil 3 en todos sus horizontes para después realizar una Voltamperometría en dirección anódica (curvas *c*).

En las respuestas voltamperométricas iniciadas en dirección anódica (curvas c), se observa un proceso de oxidación A4 en los siete horizontes (figuras 3.2.1a, 3.2.1b y 3.2.1c) el cual incrementa su densidad de corriente a partir de un potencial de 400 mV y es atribuido a la oxidación de los EPT's. Al invertir el barrido en dirección catódica se observan tres procesos de reducción C4, C5 y C6 para los horizontes 1A y 1B (figura 3.2.1a) los cuales inician a partir de un potencial de 250 mV, -250 mV y -1100 mV respectivamente. Mientras que para los horizontes del 2 al 6 (figuras 3.2.1b y 3.2.1c) se observan al menos dos procesos de reducción C7 y C8 los cuales inician en un potencial de 250 mV y -700 mV. Por otra parte, al invertir el barrido en dirección anódica se observan dos procesos de oxidación A5 y A6 en los horizontes 1A y 1B en un potencial de -1000 mV y 500 mV (figura 3.1.1a). Mientras que en los horizontes del 2 al 6 se tienen tres procesos de oxidación A7, A8 y A9 (figuras 3.1.1b y 3.1.1c) los cuales inician en un potencial de -1000 mV, -500 mV y 250 mV. Los procesos anódicos que se tiene en todos los horizontes del perfil 3 pueden ser atribuidos a los correspondientes procesos de oxidación de los productos de reducción de lo EPT's.

3.2.2 Estudio Voltamperométrico del Perfil 5

La figura 3.2.2a muestra los voltamperogramas del perfil 5 en sus horizontes 1, 2 y 3 respectivamente.

En las respuestas voltamperométricas iniciadas en dirección catódica (curvas a) del perfil 5, se observa un proceso de reducción C1 en el horizonte 3 (figura 3.2.2a) a partir de un potencial de -1000 mV. Mientras que al invertir el barrido en dirección anódica sólo se observa un proceso de oxidación A1 para los tres horizontes a partir de un potencial de 500 mV (figura 3.2.2a). Este proceso de

oxidación nuevamente es atribuido a la disolución de EPT's ó a la oxidación del grafito de los EPC.

En las respuestas voltamperométricas en dirección anódica (curvas *b*) del perfil 5, se observa un proceso de oxidación A2 en los tres horizontes (figura 3.2.2a) que tiende a incrementar su densidad de corriente a partir de un potencial de 500 mV, el cual es atribuido a la oxidación de los EPT's. Al invertir el barrido en dirección catódica solo se observa un proceso de reducción C2 que inicia en un potencial de -600 mV para los tres horizontes y sólo en el horizonte 3 se aprecia otro proceso de reducción C3 (figura 3.2.2a) a partir de un potencial de -1800 mV.

Los resultados Voltamperométricos del perfil 5 nuevamente indican la disolución de los EPT's. Sin embargo, las graficas anteriores no muestran una respuesta de oxidación después de invertir la dirección de barrido de potencial, lo cual hace necesario realizar la concentración de los productos de oxidación. Tal concentración se lleva a cabo imponiendo un potencial de 1400 mV durante 10min y después de realizar una voltamperometría en dirección anódica.

En las respuestas voltamperométricas iniciadas en dirección anódica (curvas *c*) del perfil 5, se observa un proceso de oxidación A3 en los 3 horizontes (figura 3.2.2a) el cual incrementa su densidad de corriente a partir de un potencial de 400 mV y es atribuido a la oxidación de los EPT's. Al invertir el barrido en dirección catódica se observan al menos tres procesos de reducción C5, C6 y C7 en los 3 horizontes, los cuales inician a partir de un potencial de 250 mV, -700 mV y -1200 mV respectivamente. Al invertir el barrido en dirección anódica se observan tres procesos de oxidación A4, A5 y A6 en todos los horizontes del perfil 5, los cuales se llevan a cabo a partir de un potencial de -1000 mV, -500 mV y 250 mV respectivamente. Estos procesos anódicos pueden ser atribuidos a los correspondientes procesos de oxidación de los productos de reducción de lo EPT's.

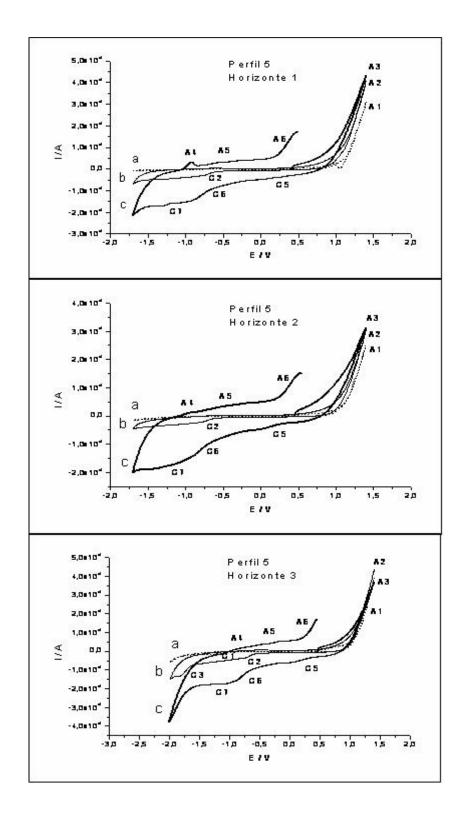


Figura 3.2.2a. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 5 horizontes 1, 2 y 3 en 0.1~M de $NaNO_3$ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV

3.2.3 Estudio Voltamperométrico del Perfil 1, 2, 4 y 6

En las figuras 3.2.3a, 3.2.3b, 3.2.3c, 3.2.3d, 3.2.3e y 3.2.3f se muestran los voltamperogramas de los perfiles 1, 2, 4 y 6 en sus diferentes horizontes respectivamente.

En las respuestas voltamperométricas iniciadas en dirección catódica (curvas a) se observa un proceso de reducción C1 en todos los horizontes de los perfiles 1, 2 y 4 (figuras 3.2.3a, 3.2.3b, 3.2.3c y 3.2.3d). Este proceso de reducción puede ser atribuido a la reducción del medio o a la reducción de especies oxidadas de los EPT's presentes en estos horizontes. Al invertir el barrido en dirección anódica sólo se observa un proceso de oxidación A1 en todos sus horizontes de los perfiles 1, 2, 4 y 6 (figuras 3.2.3a, 3.2.3b, 3.2.3c, 3.2.3d, 3.2.3e y 3.2.3f). Este proceso de oxidación puede ser atribuido a la disolución los EPT's provenientes de los suelos contaminados por los Jales Históricos ó a la oxidación del grafito de los EPC. Al invertir nuevamente la dirección del barrido de potencial en dirección catódica se observa un proceso de reducción C6 el cual es atribuido a la reducción del grafito en los horizontes J y 1 de los perfiles 1 y 2 respectivamente y en todos los horizontes del perfil 6 (figuras 3.2.3a, 3.2.3b, 3.2.3e y 3.2.3f). Este proceso indica que en estos horizontes además de la disolución de los EPT's se lleva a cabo la oxidación del grafito de los EPC ya que en trabajos de la literatura, bajo las mismas condiciones se tiene una respuesta de reducción del grafito a partir de un potencial de 1500 mV [Urbano, G. 2006].

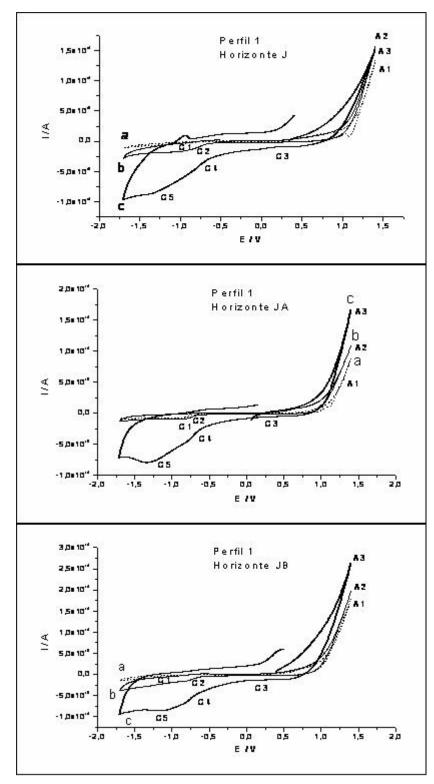


Figura 3.2.3a. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 1 horizontes J, JA y JB en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

En las respuestas voltamperométricas iniciadas en dirección anódica (curva b) se observa un proceso de oxidación A2 atribuido a la oxidación de los EPT's en los cuatro perfiles 1, 2, 4 y 6 (figuras 3.2.3a, 3.2.3b, 3.2.3c, 3.2.3d, 3.2.3e y 3.2.3f). Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica se observa el proceso de reducción C7 del grafito en el horizonte 1 del perfil 2 (figura 3.2.3b) y en todos los horizontes del perfil 6 (figuras 3.2.3e y 3.2.3f). De igual manera se observa un proceso de reducción C2 en los cuatro perfiles (figuras 3.2.3a, 3.2.3b, 3.2.3c, 3.2.3d, 3.2.3e y 3.2.3f).

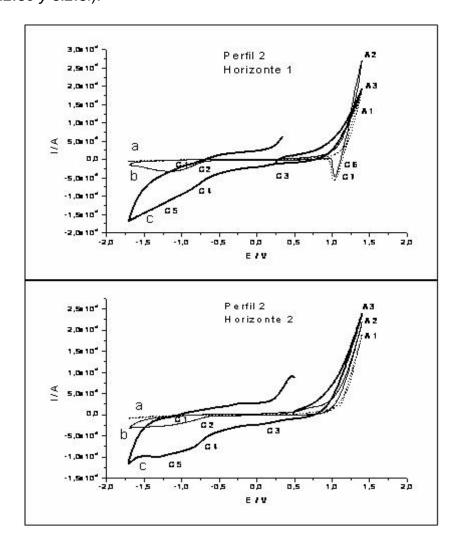


Figura 3.2.3b. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 2 horizontes 1 y 2 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

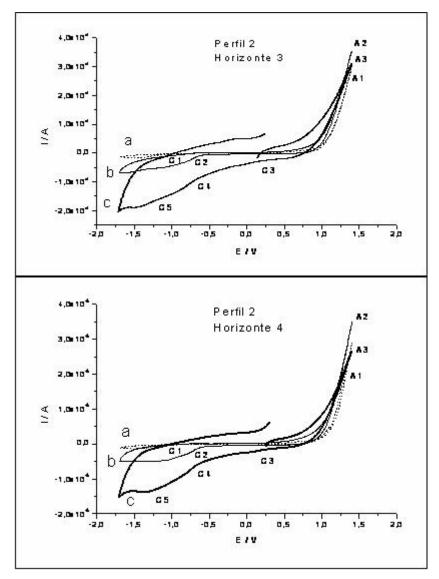


Figura 3.2.3c. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 2 horizontes 3 y 4 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

Los resultados voltamperométricos de los perfiles 1, 2, 4 y 6 podrían indicar la disolución de los EPT's, debido a que se tiene una respuesta de reducción de los productos oxidados en el barrido directo. Sin embargo, el no tener más que una respuesta de oxidación característica de los sulfuros minerales puros (un incremento alto en la densidad de corriente en potenciales cercanos a 1100 mV) podría indicar la ausencia de los contaminantes en los suelos aledaños a los Jales Históricos.

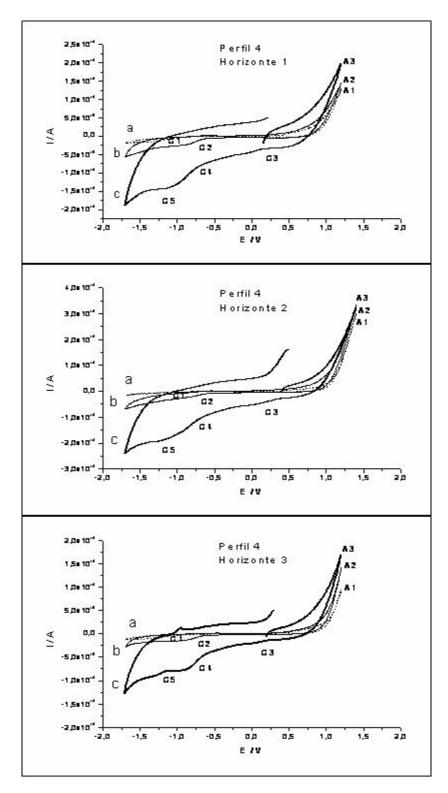


Figura 3.2.3d. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 4 horizontes 1, 2 y 3 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

En las respuestas voltamperométricas iniciadas en dirección anódica (curva c), se presenta el proceso la oxidación de los EPT's A3 en los cuatro perfiles (figuras 3.2.3a, 3.2.3b, 3.2.3c, 3.2.3d, 3.2.3e y 3.2.3f). Mientras que al invertir el barrido de potencial en dirección catódica se observan tres procesos de reducción C3, C4 y C5 en los cuatro perfiles (figuras 3.2.3a, 3.2.3b, 3.2.3c, 3.2.3d, 3.2.3e y 3.2.3f).

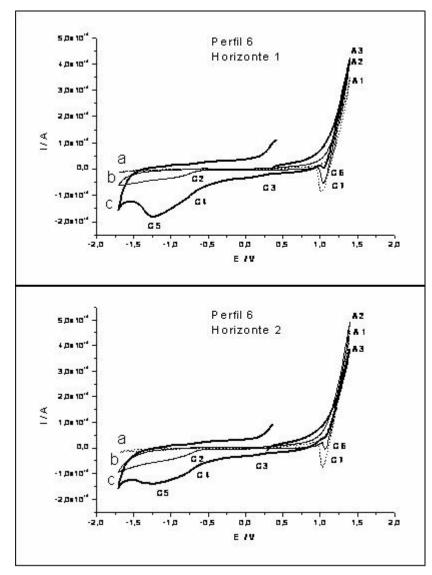


Figura 3.2.3e. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 6 horizontes 1 y 2 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interfase al imponer un potencial constante de 1400 mV.

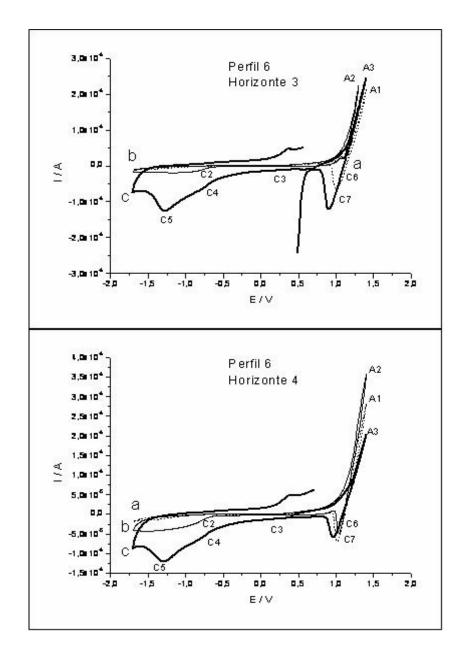


Figura 3.2.3f. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelo 20:80% en peso del Perfil 6 horizontes 3 y 4 en 0.1 M de NaNO₃ y una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas b y c), negativa (a). El voltamperograma de la curva c se realizó después de concentrar los EPT´s en la interface al imponer un potencial constante de 1400 mV.

Los resultados de la concentración de los EPT's en la interface del EPC hasta este momento muestran los procesos de oxidación y reducción de los EPT's en todos los perfiles en estudio. Sin embargo, las respuestas de reducción en todos los perfiles muestran procesos o picos anchos los cuales son indicativos de que se tiene más de un proceso de reducción en los intervalos donde se presentan estas

respuestas. Es por ello que se realiza un estudio voltamperométrico de inversión anódica para determinar los intervalos de potencial donde se reducen los EPT's, así como los intervalos de potencial donde se lleva a cabo la disolución de éstos.

3.3 Estudios Voltamperométricos de Inversión Anódica de los EPT´s de Suelos contaminados por Jales Históricos del Distrito Minero de Zimapán.

Las figuras 3.3.1 presentan las respuestas voltamperométricas únicamente de los perfiles 3 y 5 de los suelos ubicados en la maya de muestreo exploratorio, en sus 3 primeros horizontes, esto con la finalidad de mostrar una comparación cuando se tiene una mayor y menor concentración de EPT's presentes en el suelo. Las curvas muestran las respuestas voltamperométricas después de hacer la concentración de los productos de oxidación mediante la imposición de un potencial constante anódico durante 10min (Cronoamperometría). El potencial impuesto en la cronoamperometría es el potencial en donde se realiza la inversión anódica de los voltamperogramas; en un intervalo de 500 mV a 1400 mV.

3.3.1 Estudio Voltamperométrico del Perfil 3 Horizonte 1A

En la figura 3.3.1 se muestran los voltamperogramas del perfil 3, horizonte 1A.

En la figura 3.3.1a se observa que al cambiar el potencial anódico en el intervalo de inversión 500 mV a 700 mV se tiene un proceso de reducción en un intervalo de potencial de -1200 mV a -1750 mV y un proceso de oxidación en el intervalo de potencial de -1200 mV a -500 mV, el cual corresponde al depósito de Zn y la disolución de éste. Estos intervalos de potencial corresponden a la caracterización del Zn proveniente de un concentrado de esfalerita (ZnS, PbS, CuFeS₂, FeAsS y Ag) realizado en un estudio previo [Urbano, G. 2006] el cual muestra que el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción del Zn es

-1700 mV a -2000 mV y para su correspondiente proceso de oxidación en un intervalo de potencial de -1000mV a -500mV.

En la figura 3.3.1b se tiene que al realizar la inversión anódica en el intervalo de potencial de 1100 mV a 1400 mV se observan tres procesos catódicos en los intervalos de potencial de 400 mV a –250 mV, debido a la reducción de FeOOH, otro en –250 mV a –1000 mV debido a la reducción del Pb y por ultimo en el intervalo de potencial de –1000 mV a –1800 mV debido a la reducción de Zn y As respectivamente. También se observa que en la parte anódica se tiene un proceso de oxidación en el intervalo de potencial de –1000 mV a –500 mV debido a la disolución de Zn, Pb y As. Los intervalos de potencial de reducción del FeOOH y As; así como el intervalo potencial de oxidación del As corresponden a los determinados en estudios de minerales puros de arsenopirita [Urbano, G. 2006].

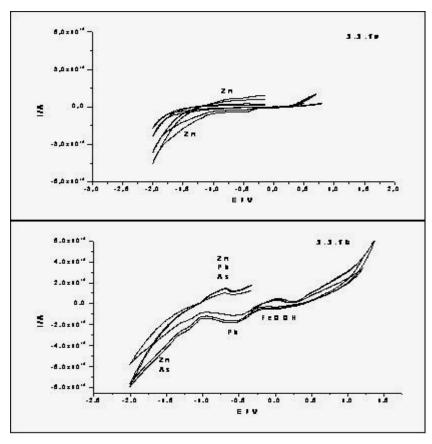


Figura 3.3.1. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 3 Horizonte 1A, en 0.1 M de NaNO $_3$ (V = 20 mV s $^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V \leq E \leq 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo E $_0$ - = -1.8 V / SSE.

3.3.2 Estudio Voltamperométrico del Perfil 3 Horizonte 1B

En la figura 3.3.2 se muestran los voltamperogramas del perfil 3, horizonte 1B.

En la figura 3.3.2a se observa que al cambiar el potencial anódico en el intervalo de potencial de 500 mV a 900 mV se tiene un proceso de reducción en el intervalo de potencial de -1000 mV a -1600 mV y un proceso de oxidación en el intervalo de potencial de -400 mV a -200 mV; corresponde al depósito de Zn y la disolución de éste.

De igual manera, se observa que al cambiar a potenciales de inversión más anódicos de 900 mV a 11000 mV (figura 3.3.2b) se observa un proceso de reducción, en el intervalo de potencial de –500 mV a –750 mV, debido a la reducción del Pb. Por otra parte, en la respuesta anódica se presenta un pico ancho de oxidación debido a la disolución del Pb reducido en el barrido directo.

En la figura 3.3.2c, se tiene que al realizar la inversión anódica en el intervalo de potencial de 1100 mV a 1400 mV se observan tres procesos catódicos en los intervalos de potencial de 400 mV a –250 mV, debido a la reducción de FeOOH, otro en –250 mV a –1000 mV debido a la reducción del Pb y por ultimo en el intervalo de potencial de –1000 mV a –1800 mV debido a la reducción de Zn y As respectivamente. También se observa que en la parte anódica se tiene un proceso de oxidación en el intervalo de potencial de –1000 mV a –700 mV debido a la disolución de Zn, Pb y As y otro en el intervalo de potencial de –1000 mV a –500 mV debido a la oxidación de una especie secundaría de As.

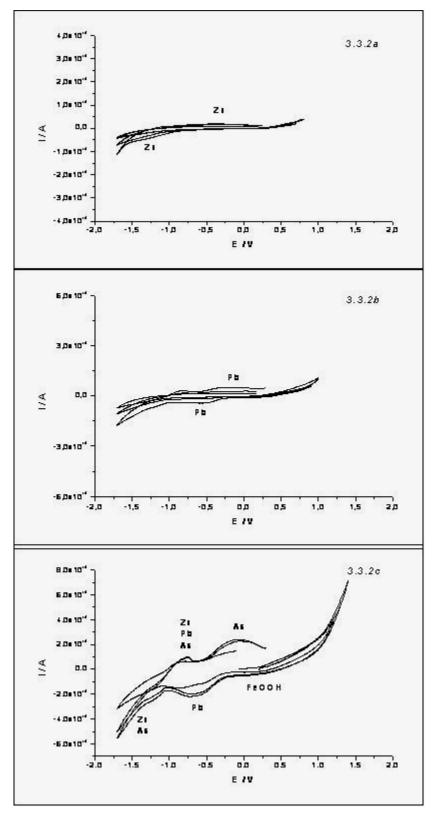


Figura 3.3.2. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 3 Horizonte 1B, en 0.1 M de NaNO $_3$ (V = 20 mV s $^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V \leq E \leq 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo E $_0$ - = -1.8 V / SSE.

3.3.3 Estudio Voltamperométrico del Perfil 3 Horizonte 2

En las figuras 3.3.3 se muestran los voltamperogramas del perfil 3 horizonte 2.

En la figura 3.3.3a se observa que al cambiar el potencial anódico en el intervalo de inversión 500 mV a 700 mV se tiene un proceso de reducción en el intervalo de potencial de -750 mV a -1500 mV, el cual es debido a la reducción del medio.

Se observa que al cambiar a potenciales de inversión más anódicos de 700 mV a 1100 mV (figura 3.3.3b) se presenta un proceso de reducción, en el intervalo de potencial de –750 mV a –1500 mV; debido a la reducción del Zn. Por otra parte, en la respuesta anódica se presenta un pico de oxidación debido a la disolución del Zn reducido en el barrido directo.

En la figura 3.3.3c se tiene que al realizar la inversión anódica en el intervalo de potencial de 1100 mV a 1400 mV se observan tres procesos catódicos en los intervalos de potencial de 400 mV a –250 mV, debido a la reducción de FeOOH, otro en el intervalo de potencial de –700 mV a –1000 mV debido a la reducción del Pb y por ultimo en el intervalo de potencial de –1000 mV a –1800 mV debido a la reducción de Zn y As respectivamente. También se observa que en la parte anódica se tiene un proceso de oxidación en el intervalo de potencial de –1000 mV a –850 mV debido a la disolución de Zn, Pb y As. Además de un proceso secundario de oxidación debido al As en el intervalo de potencial de –1000 mV a –500 mV.

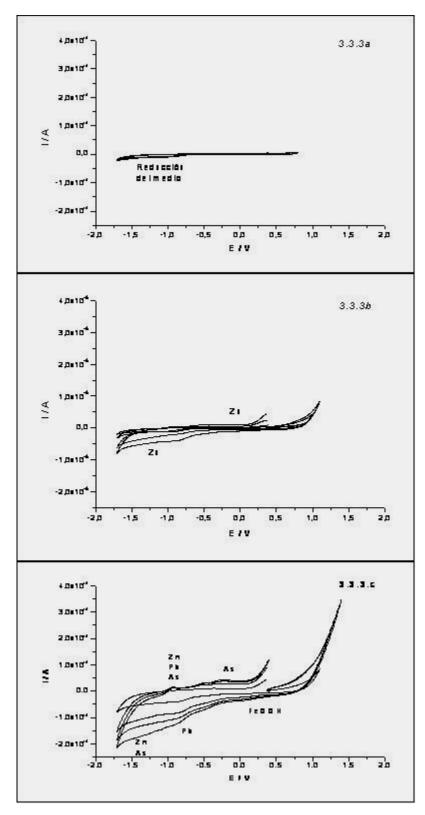


Figura 3.3.3. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 3 Horizonte 2, en 0.1 M de NaNO $_3$ (V = 20 mV s $^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V \leq E \leq 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo E_0 - = -1.8 V / SSE.

3.3.4 Estudio Voltamperométrico del Perfil 5 Horizonte 1

En las figuras 3.3.4 se muestran los voltamperogramas del perfil 5, horizonte 1.

En la figura 3.3.4a se observa que al cambiar el potencial anódico en el intervalo de potencial de 500 mV a 800 mV se tiene un proceso de reducción en el intervalo de potencial de -750 mV a -1500 mV, el cual corresponde a la reducción del medio.

Se observa que al cambiar a potenciales de inversión más anódicos de 500 mV a 1000 mV (figura 3.3.4b) se observan dos procesos de reducción, uno en el intervalo de potencial de –700 mV a –1000 mV y otro en el intervalo de potencial de –1250 mV a –1500 mV; debidos a la reducción del Pb y Zn respectivamente. Por otra parte, en la respuesta anódica se presenta un pico de oxidación en un intervalo de potencial de –1000 mV a –700 mV, debido a la disolución del Pb reducido en el barrido directo. [Urbano, G. 2006].

En la figura 3.3.4c se tiene que al realizar la inversión anódica en el intervalo de potencial de 1000 mV a 1400 mV se observan tres procesos catódicos en los intervalos de potencial de 400 mV a -250 mV, debido a la reducción de FeOOH, otro en el intervalo de potencial de -750 mV a -1000 mV debido a la reducción del Pb y por ultimo en el intervalo de potencial de -1250 mV a -1500 mV debido a la reducción de Zn y As respectivamente. También se observa que en la parte anódica se tiene un proceso de oxidación en el intervalo de potencial de -1000 mV a -900 mV debido a la disolución de Pb, a demás un proceso de oxidación en el intervalo de -600 mV a -500 mV debido a la disolución del Zn. De igual manera se observa un proceso secundario de oxidación debido al As en el intervalo de potencial de -1000 mV a -500 mV. Los intervalos de reducción del FeOOH y As; así como el intervalo de oxidación del As corresponden a los determinados con estudios de minerales puros de arsenopirita [Urbano, G. 2006].

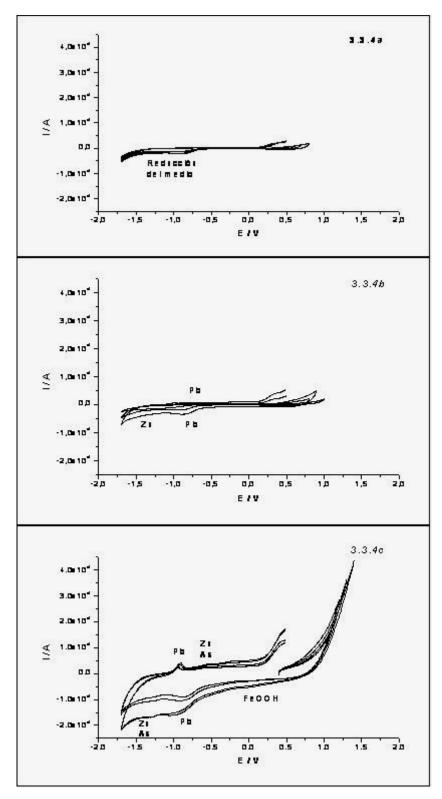


Figura 3.3.4. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 5 Horizonte 3, en 0.1 M de NaNO $_3$ (V = 20 mV s $^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V $_{\leq}$ E $_{\leq}$ 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo E $_{0-}$ = -1.8 V / SSE

3.3.5 Estudio Voltamperométrico del Perfil 5 Horizonte 2

En las figuras 3.3.5 se muestran los voltamperogramas del perfil 5, horizonte 2.

En la figura 3.3.5a se observa que al cambiar el potencial anódico en el intervalo de potencial 500 mV a 700 mV se tiene un proceso de reducción en el intervalo de potencial de -750 mV a -1500 mV, el cual corresponde a la reducción del medio.

Al cambiar a potenciales de inversión más anódicos de 700 mV a 1100 mV (figura 3.3.5b) se observan tres procesos de reducción, uno en el intervalo de potencial de 250 mV a 0 mV, otro en el intervalo de –750 mV a –1000 mV y por ultimo en el intervalo de –1100 mV a –1500 mV debidos a la reducción del FeOOH, Pb, Zn y As respectivamente. En la parte anódica se observa sólo un proceso de oxidación en el intervalo de -500 mV a -100 mV el cual es debido a la oxidación del As.

En la figura 3.3.5c se tiene que al realizar la inversión anódica en el intervalo de potencial de 1100 mV a 1400 mV se observan tres procesos catódicos en los intervalos de potencial de 100 mV a –100 mV, debido a la reducción de FeOOH, otro en –750 mV a –1000 mV debido a la reducción del Pb y por ultimo en el intervalo de potencial de –1250 mV a –1500 mV debido a la reducción de Zn y As respectivamente. También se observa que en la parte anódica se tiene un proceso de oxidación en el intervalo de potencial de –1000 mV a –900 mV debido a la disolución de Pb, además un proceso de oxidación en el intervalo de –600 mV a –500 mV debido a la disolución debido al As en el intervalo de potencial de –1000 mV a –500 mV.

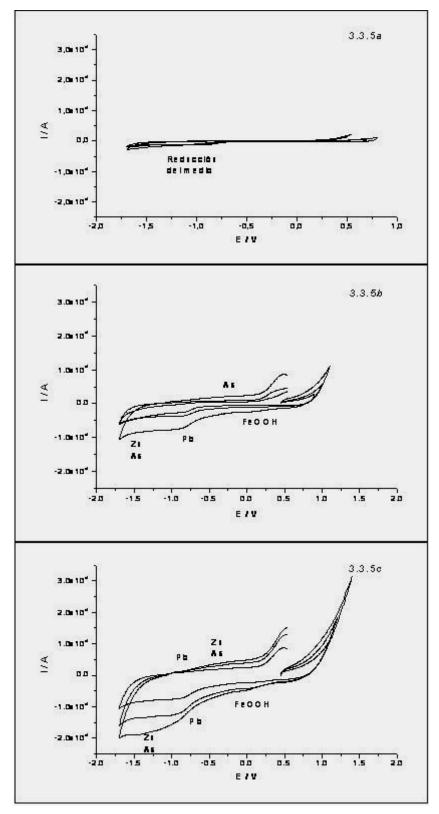


Figura 3.3.5. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 5 Horizonte 3, en 0.1 M de NaNO $_3$ (V = 20 mV s $^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V $_{\leq}$ E $_{\leq}$ 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo E $_{0-}$ = -1.8 V / SSE

3.3.6 Estudio Voltamperométrico del Perfil 5, Horizonte 3

En las figuras 3.3.6 muestran los voltamperogramas del perfil 5, horizonte 3.

En la figura 3.3.6a se observa que al cambiar el potencial anódico en el intervalo de potencial de 500 mV a 700 mV se tiene un proceso de reducción en el intervalo de potencial de -250 mV a -1100 mV, el cual corresponde a la reducción del medio.

Al cambiar a potenciales de inversión más anódicos de 700 mV a 1100 mV (figura 3.3.6b) se observan tres procesos de reducción, uno en el intervalo de potencial de 250 mV a 0 mV, otro en el intervalo de potencial de –600 mV a –1250 mV y por ultimo en el intervalo de potencial de –1400 mV a –1600 mV debidos a la reducción del FeOOH, Pb, Zn y As respectivamente. Mientras que la parte anódica apenas se aprecia el proceso de disolución del Pb en el intervalo de potencial de –1000 mV a –800 mV.

En la figura 3.3.6c se tiene que al realizar la inversión anódica en el intervalo de potencial de 1100 mV a 1400 mV se observan tres procesos catódicos en los intervalos de potencial de 400 mV a 0 mV, debido a la reducción FeOOH, otro en -750 mV a -1000 mV debido a la reducción del Pb y por ultimo en el intervalo de potencial de -1250 mV a -1500 mV debido a la reducción de Zn y As respectivamente. También se observa que en la parte anódica se tiene un proceso de oxidación en el intervalo de potencial de -1000 mV a -900 mV debido a la disolución de Pb, a demás un proceso de oxidación en el intervalo de -600 mV a -500 mV debido a la disolución del Zn. De igual manera se observa un proceso secundario de oxidación debido al As en el intervalo de potencial de -1000 mV a -500 mV.

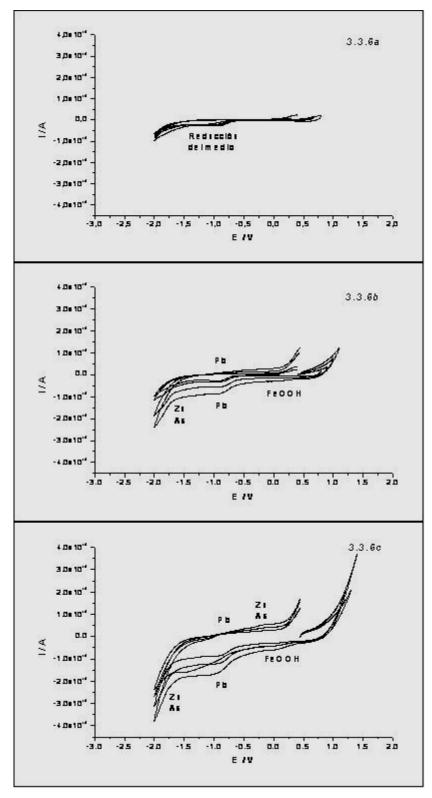


Figura 3.3.6. Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-Suelos 20:80% en peso del Perfil 5 Horizonte 3, en 0.1 M de NaNO $_3$ (V = 20 mV s $^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, variando los potenciales anódicos de inversión en un intervalo de 0.5 V \leq E \leq 1.4 V, manteniendo fijo el potencial de inversión negativo $E_{0-}=-1.8$ V / SSE

Los resultados de las respuestas voltamperométricas de la sección anterior muestran que las magnitudes de corriente anódicas de la disoluciones de los EPT´s, reducidos en el barrido directo para el perfil 3 en sus dos primeros horizontes son mayores a los magnitudes de los 2 primeros horizontes del perfil 5. Apreciándose se tiene una diferencia de corriente de 1.5 E-4 A la cual es debida a que se tiene una mayor concentración de los EPT's en los horizontes del perfil 3, tal como se mostró en la tabla 1.

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de investigación, se establecieron los requisitos necesarios para realizar la caracterización preliminar de los EPT's contenidos en los suelos contaminados por Jales Históricos del Distrito Minero de Zimapán que permitan evaluar los altos riesgos ecológicos y en la salud de la comunidad expuesta provocado por Jales Históricos, estableciéndose las siguientes conclusiones:

- El estudio de la preparación de Electrodos de Pasta de Carbón (CPE) de suelos contaminados del Distrito Minero de Zimapán con EPT's permitió observar que para tener una consistencia adecuada de la pasta de los Electrodos es necesario agregar la cantidad suficiente de Silicón durante su preparación y la cual fluctúa en 0.2 ml y 0.3 ml, esto depende de las condiciones y tratamiento previo del suelo como se mencionó en el desarrollo experimental.
- El estudio Voltamperométrico con CPE iniciado en dirección anódica y catódica respectivamente, de los perfiles en estudio permitió observar que la caracterización de la reactividad de los EPT's es posible empleando técnicas electroquímicas.
- El estudio voltamperométrico concentrando los EPT's mediante la imposición de un potencial de oxidación permitió observar de forma más precisa la reactividad de EPT's.
- El estudio voltamperométrico de inversión anódica junto con la comparación de las respuestas voltamperométricas de sulfuros puros [Urbano, 2006] permite Identificar los intervalos de potencial a los cuales ocurren los procesos óxido reducción de EPT's (Pb, Cd, Zn, FeOH y As).

Finalmente este trabajo de investigación sirvió para comprobar que sí se puede realizar la caracterización electroquímica de la reactividad de EPT's presentes en altas y bajas concentraciones (ejemplo As 3000 ppm con respecto a 100 ppm) en suelos contaminados por Jales Históricos del Distrito Minero de Zimapán.

Los resultados de este trabajo de investigación dan la pauta para realizar estudios electroquímicos sistemáticos de la movilidad de los EPT's que permitan proponer alternativas de electroremediación de suelos contaminados por Jales Históricos.

REFERENCIAS

- 1. Ahlberg E., and Àsbjörnsson J. Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite. Hydrometallurgy 36, (1994), 19-37.
- 2. Armienta M., Villaseñor G., Rodríguez R., Ongley L. y Mango H.. The role of Arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, Mexico, Environmental geology. 40, (2001), 571-581.
- Chávez L.., Alarcón F. y Parga J., Mining Exploration potencial of VMS and Carbonate-Hosted, Polymetallic Deposits in Central Mexico, in J.L. Tambor (ed.), VMS and Carbonate-Hosted Polymetallic Deposits of Central Mexico, British Columbia and Yukon Chamber of Mines, Vancouver, B.C., Canada. (1999)
- 4. Cisneros I., Oropeza M., González I.. An electrochemical study of galena concentrate in perchlorate medium at pH 2.0: the influence of chloride ions. Electrochim. Acta, 45 (2000), 2729-2741.
- Clifford D. A., Ghurye G. L., Metal-oxide adsorption, ion exchange, and coagulationmicrofiltration for arsenic renoval from water. In: W.T. Frankenberger, Jr. (Ed.), Environmental Chemistry of Arsenic. Marcel Dekker, Inc. (New York, USA): (2002), 217-246.
- 6. Dixit S. and Hering J. G., Comparison of Arsenic (V) and Arsenic (III) sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility, Environmental Science and Engineering, 37: (2003), 4128-4189.
- Echarri P. L., 2005., Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Libro electronico, http://www.esi.unav.es/asignaturas/ecologia/Hipertexto/09ProdQui/120MetTox ox htm.
- 8. Jiménez I. Evaluación de la dispersión y movilidad de elementos potencialmente tóxicos (arsénico, plomo y cadmio) en suelos de Zimapán, Hgo. Protocolo de Maestría de la UASLP (2005)
- Knox A. S. (formerly A. Chlopecka), Gamerdinger, A. P., Adriano, D. C., Kolka, R.K., and Kaplan, D.I., Sources and practices contributing to soil contamination, in Bioremediation of Contaminated Soils, Am. Soc. Agron., Madison, WI, 53, 1999

- 10. Monroy R and Gonzalez I. Surface characterization of arsenopyrite in acidic medium by triangular scan voltammetry on carbon paste electrodes. Hydrometallurgy 46 (1997) 303 - 319
- 11. Mendez M. and Armienta M. A. Arsenic Phase Distribution in Zimapán Mine Tailings, Mexico. Geofísica Internacional, 42: (2003),131-140.
- 12. Moreno T. R., Téllez H. J., Monroy F. M. Caracterización de Jales Sulfurosos del Estado de Hidalgo como apoyo a la identificación de Modelos Geoambientales. Memoria XXV Convención internacional de Minería de la AIMMGM en CD_ROM. Acapulco (2003)
- 13. Nava J. L., Oropeza M. T. and Gonzalez I. Electrochemical characrerisation of sulfur species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate medium at pH 0. Electrochim. Acta. *47*, (2002),1513-1525.
- 14. Nava J. L., Oropeza M. T. and Gonzalez I. Oxidation of Mineral Species as a Function of the Anodic Potential of Zinc Concentrate in Sulfuric Acid. Electrochim. Society. *151*(7), (2004),B387-B393.
- 15. Nriagu, J. O. and Pacyna J. M.,. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metal. Nature, 333: (1988),134-139.
- 16. Razo I., Carrizales L., Castro J., Diaz-Barriaga and Monrroy M. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semiarid climate mining area in Mèxico, Water, Air and Soil Pollution, (152) (2004),129-152.
- 17. Ruby M. V., Schoof R., Brattin W., Goldade M., Post,G., Harnois M., Mosby D. E., Casteel, S.W., Berti W., Carpenter M., Edwards D., Cragin D., y Chappell W., Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for use in Human Health Risk Assessment. Environ. Sci. Technol, 33: (1999),3697-3705.
- 18. Smith K. S. and Huyck H. L.O.,. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In Plumlee,G.S. and Logsdon,J.J. (Eds.): The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A. Processes, Techniques, and health Issues, Soc. Econ. Geol. Review in Econ. Geol., 6A: (1999), 29.
- 19. Smedley P. L. and Kinniburgh, D. G., A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry, 17: (2002), 517-568.
- 20. Téllez H. J., Determinación de la Bioaccesibilidad in Vitro de metales tóxicos en muestras de naturaleza mineral. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas, UASLP. San Luis Potosí, SLP. (2005).

- 21. Troncoso J. H., Diseño para abandono de depósitos de residuos mineros. In: "Geotecnia y Manejo de Residuos Mineros". Boletín de la Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, A.C. (México, D.F.): (1999), 21-29.
- 22. Urbano G., Galvanic interactions between galena-sphalerite and their reactivity. J.minpro.2006.09.004. (2006).
- 23. Williams M. Arsenic in mine waters: An International study. Environmental Geology, Vol. 40, (3) (2001),267-278.