

Caracterización electroquímica de suelos contaminados por residuos mineros (jales)

Urbano Reyes Gustavo^{1,*}, Reyes Cruz Victor Esteban.¹, Veloz Rodríguez Maria Aurora¹,
Canales Cabañas Carlos Alberto¹, González Martínez Ignacio²

¹Area Académica de Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr.
Pachuca–Tulancingo KM 4.5, 42184 Pachuca, Hidalgo, México

²Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 09340 México D. F.,
México

*e-mail: gurbano2003@yahoo.com.mx

En el presente trabajo se muestra un estudio de caracterización electroquímica a los suelos contaminados (por jales) del distrito minero de Zimapán, empleando la técnica de voltamperometría cíclica y electrodos de pasta de carbón, en 0.1 M NaNO₃ a pH 6.5, como electrolito. Las respuestas voltamperométricas cuando se aplica previamente un potencial de oxidación a los electrodos de trabajo que contienen a los suelos contaminados, nos permitieron observar los procesos de oxidación y reducción de los elementos potencialmente tóxicos (EPT's), en altas y bajas concentraciones. Los resultados de este trabajo nos permitieron demostrar que es posible estudiar la reactividad de los suelos contaminados para analizar la movilidad de los EPT's y proponer alternativas de electroremediación en suelos contaminados por jales.

Palabras claves: caracterización, reactividad, sulfuros, suelos contaminados, elementos tóxicos.



1. Introducción

En México, la minería es una de las actividades económicas de mayor tradición, la cual se ha desarrollado por casi cinco siglos. Durante todo este tiempo, la explotación minera y como consecuencia del procesamiento de minerales para la obtención de los metales con interés económico, se generan anualmente miles de toneladas de residuos sólidos (jales) con altas concentraciones de minerales sulfurosos; y por lo tanto, altas concentraciones de metales tóxicos (Pb, As, Sb, Cd, Se, Bi). Dentro de los residuos mineros (jales) se encuentran los sulfuros generalmente sin valor económico como la pirita (FeS_2), pirrotita (FeS) y arsenopirita (FeAsS); los minerales de ganga (silicatos, carbonatos, etc.), además de bajas cantidades de los sulfuros con algún valor económico (PbS , ZnS , AgS , CdS , FeCuS_2 , 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 (Cruz, 2000).

El manejo inadecuado y la disposición de estos residuos, aunado a las condiciones climáticas del sitio, ha generado que se dispersen y movilicen en una extensa área urbana y rural. Originando problemas de contaminación de suelos por metales pesados y metales tóxicos con alto potencial contaminante (EPT's) como: plomo, zinc y cadmio, arsénico, selenio, antimonio; principalmente.

El impacto ambiental por la alteración y oxidación de los residuos mineros ha sido un problema ampliamente estudiado en los últimos 20 años [1, 2, 3, 4]. Sin embargo, la mayoría de estos estudios han sido realizados para sistemas ácidos, existiendo poca información sobre oxidación de sulfuros en medios alcalinos. En México, una parte importante de los yacimientos de minerales polimetálicos se encuentran encajonados en rocas carbonatadas y/o en zonas con suelos calcáreos y climas semiáridos, donde el pH predominante del suelo es de neutro a alcalino (6.5 a 8.5). Es importante mencionar que durante la alteración de los residuos, los sulfuros pueden experimentar importantes cambios en su estado superficial, los cuales pueden acelerar o disminuir el proceso de lixiviación, al facilitar o impedir el contacto con los agentes oxidantes [5, 6].

En respuesta a la disminución del impacto ambiental generado por la contaminación de suelos por los residuos mineros (jales), en este trabajo se propone un estudio sistemático con técnicas electroquímicas y electrodos de pasta de carbón, para conocer los procesos de alteración y oxidación de los suelos que están contaminados con residuos mineros. Con la información generada se busca establecer las bases fundamentales de su reactividad y la movilidad de las fases o elementos contaminantes bajo las condiciones del sitio, que servirá para proponer el desarrollo de metodologías de prevención, control y/o restauración de los suelos altamente contaminados.

2. Condiciones experimentales

2.1. Minerales y reactivos

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 (Figura 1); 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)].



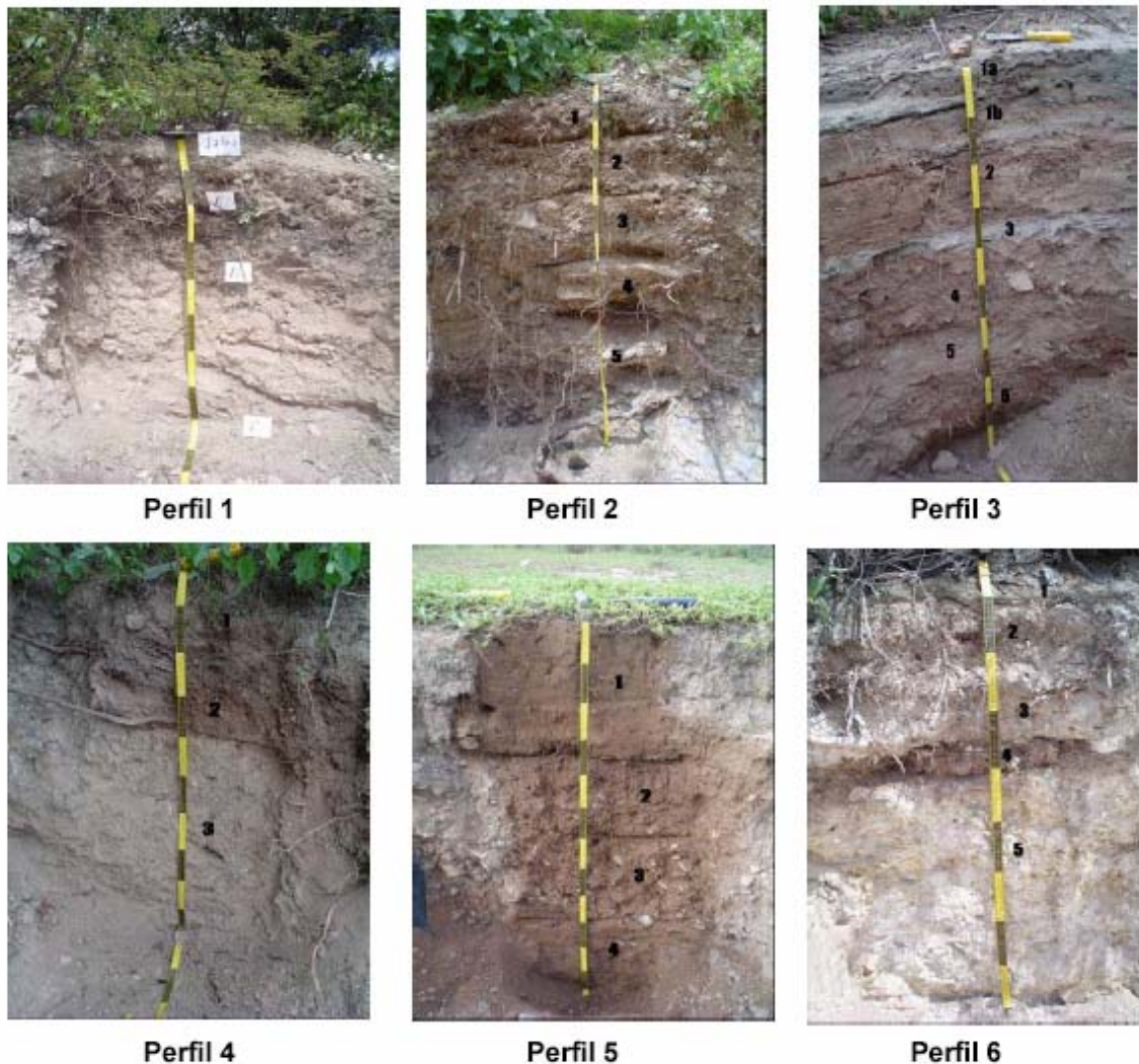


Figura 1. Muestreo de suelos en 6 perfiles geológicos, subdivididos en horizontes a diferentes profundidades de las principales zonas de exposición de riesgo en el distrito minero de Zimapán, México [7].

El electrolito usado en este trabajo es un excelente medio para determinar las interacciones galvánicas que afectan la reactividad de los minerales sulfurosos, debido a que no interfiere con las reacciones electroquímicas de los sulfuros metálicos y no forma complejos con los cationes metálicos [8,9]. La solución utilizada fue 0.1 M NaNO_3 (pH 6.5, ajustado con HNO_3). Para lo cual se utilizó agua desionizada con una resistencia específica de $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El electrolito fue burbujado previamente y mantenido con atmósfera de nitrógeno durante todos los experimentos.

Tabla 1. Análisis químico de los 6 perfiles de suelos muestreados del Distrito Minero de Zimapán [7].

Perfil	Horizonte	Concentración de los EPT's en suelos contaminados de Distrito Minero de Zimapán (ppm)						
		As	Bi	Sb	Cu	Zn	Cd	Pb
1	HJ	3000	70	60	80	600	20	800
	HJA	300	70	60	30	280	10	400
	HJB	200	70	60	20	65	5	20
2	1	280	75	60	55	230	5	240
	2	135	75	60	30	90	5	130
	3	80	70	55	28	85	5	80
	4	90	75	60	26	90	5	90
3	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	6400	100	110	200	3300	100	600
	4	5300	100	110	200	2000	100	550
	5	4500	100	110	200	3500	100	1100
4	1	3000	65	145	250	1800	15	2200
	2	120	60	55	15	150	2	15
	3	140	55	50	10	160	1	10
5	1	250	70	55	80	380	5	430
	2	155	70	55	40	120	2	210
	3	165	60	50	40	150	2	250
6	1	12000	90	100	300	5000	5	850
	2	730	80	90	70	280	0	420
	3	210	80	90	60	100	0	280
	4	480	80	90	70	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 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. Resultados y discusión.

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 2), considerado como posible zona de referencia.

3.1 Caracterización electroquímica del perfil 3

En la Figura 2 se muestran las respuestas voltamperométricas de los CPE-perfil 3, horizontes 1A, 1B, 2, 3, 4, 5 y 6 del barrido hacia la dirección negativa y positiva (Figuras 2i y 2ii; respectivamente). Mientras que en la Fig. 2iii 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. El barrido de potencial fue iniciando a partir del potencial de circuito abierto (OCP, $E = 0.1$ a 0.25 V) con una velocidad de barrido (v) de 20 mV s^{-1} .

En los voltamperogramas de la figura 2i, iniciadas en dirección negativa, no se observa procesos de reducción en ninguno de los siete horizontes. Al invertir el barrido en dirección anódica sólo se observa un proceso de oxidación, A1, el cual comienza a partir de un potencial de 1.15 V. 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 1.55 V a 1.75V (Figuras 2i(d) y 2i(e)) el cual es atribuido a la reducción del grafito ya que este se encuentra en el mismo intervalo de potencial (1.5 a 1.8 V vs SHE) donde se presenta la reducción del grafito de acuerdo a la literatura [10].

Por otra parte, las respuestas voltamperométricas del perfil 3 en la dirección positiva (curvas 2ii), muestran un proceso de oxidación A1 en los siete horizontes, que tiende a incrementar su densidad de corriente a partir de un potencial de 0.75 V para el horizonte 1A y 1B (figuras 2ii(a) y 2ii(b)). Sin embargo, para los horizontes 2, 3, 4, 5 y 6 (Fig. 2ii(c), 2ii(d), 2ii(e), 2ii(f) y 2ii(g)) su densidad de corriente se incrementa a potenciales más positivos ($\sim >1.15\text{V}$). Este proceso de oxidación puede ser atribuido a la disolución los EPT's ó a la oxidación del grafito de los CPE. Al invertir el barrido en dirección catódica se observa un pico de reducción C1' solo en el horizonte 3, en el intervalo de potencial de 1.55 V a 1.75V (Figura 2ii(d)) el cual es atribuido a la reducción del grafito. Continuando con el barrido hacia potenciales más negativos se observó en los 7 horizontes un proceso muy amplio de reducción (C2') con baja densidad de corriente y picos muy poco definidos. Así mismo cuando se invierte la dirección del barrido hacia potenciales más positivos, no se observan procesos de oxidación definidos en los 7 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 10 minutos, posteriormente una voltamperometría en la dirección positiva (Figura 2iii).

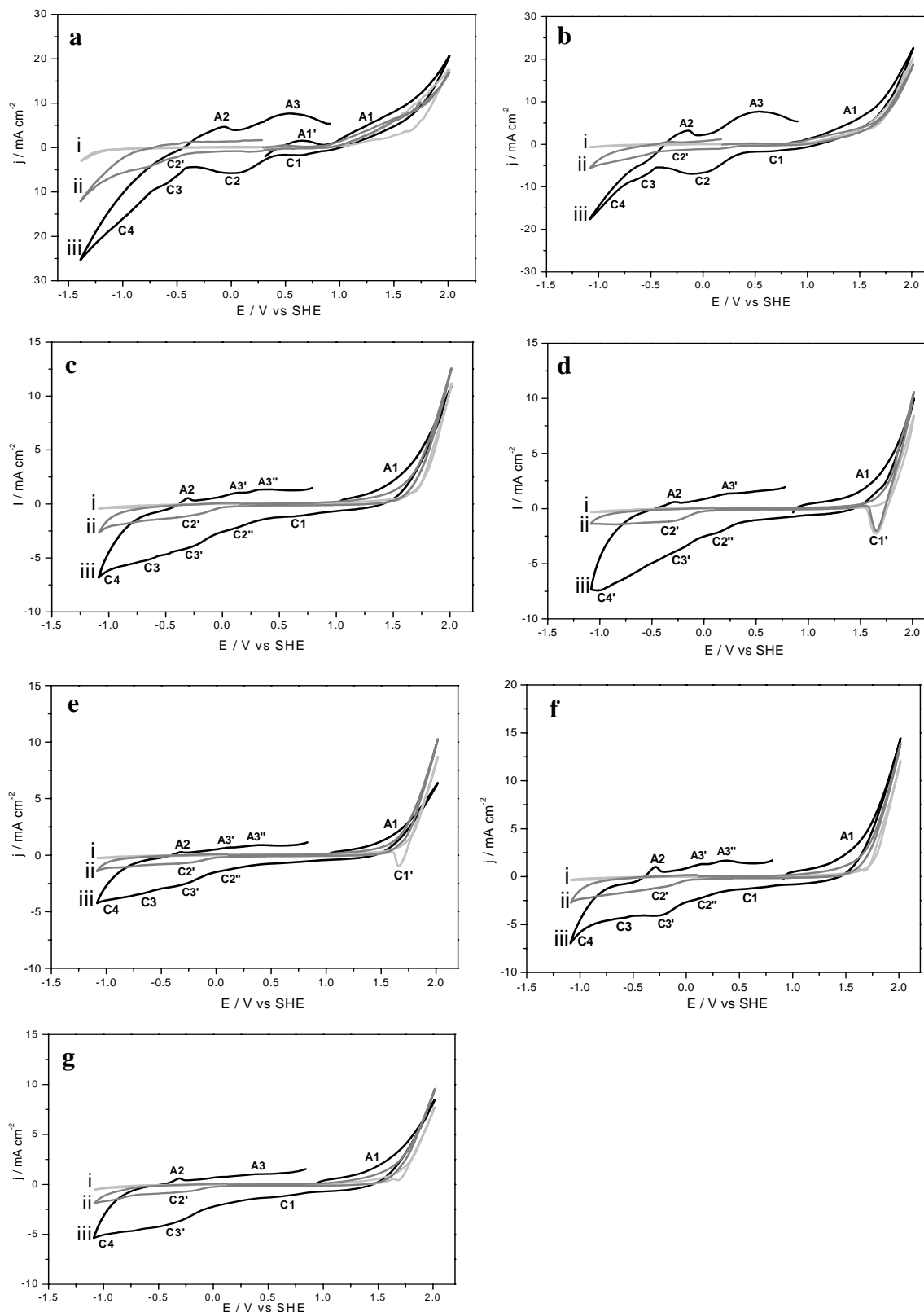


Figura 2. Voltamperogramas obtenidos sobre CPE-suelo 20:80% en peso del Perfil 3 horizontes (a)1A, (b)1B, (c)2, (d)3, (e)4, (f)5 y (g)6 en 0.1 M de NaNO_3 a una velocidad de barrido (v) de 20 mV s^{-1} . El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas ii y iii) y negativa (curvas i). El voltamperograma de la curva iii se realizó después de concentrar los EPT's en la interface del electrodo al imponer un potencial constante de 1.4 V durante 600 seg.

Los voltamperogramas de la figura 2iii en la dirección positiva, muestran un proceso de oxidación, A1, en los siete horizontes, con mayor densidad de corriente respecto a los voltamperogramas de la figura 2i y 2ii. Sin embargo, el horizonte 1A presenta un prepico, A1' (Fig. 2iii(a)) entre los potenciales de 0.25 a 0.85 V. Como se mencionó anteriormente, estos 2 procesos de oxidación están relacionados con la oxidación de los minerales sulfurosos, disolución los EPT's ó a la oxidación del grafito de los CPE. Cuando se invierte el barrido en la dirección negativa se observa un proceso de reducción, C1, en los horizontes 1A, 1B, 2, 5 ,6 (Fig. 2iii(a), 2iii(b), 2iii(c), 2iii(f) y 2iii(g)); en el intervalo de potencial de 0.85 V a 0.45V (en algunos casos poco definido). Este proceso ha sido relacionado a la reducción del hidróxido férrico que es formado en la superficie del mineral durante la oxidación de los sulfuros de hierro (pirita (FeS_2), arsenopirita (AsFeS), pirrotita(FeS)) [8, 9, 10, 11, 12].

Hacia potenciales más negativos se observan varios procesos de reducción en los 7 horizontes, un pico de reducción, C2, muy amplio y con alta densidad de corriente en los horizontes 1A y 1B (Fig. 2iii(a) y 2iii(b)); su amplitud de este proceso nos indica que se encuentran asociados por lo menos más de un proceso. Este proceso esta relacionado con la reducción de fases principalmente de S, Cu y Pb de acuerdo con la literatura [9, 10, 13]. Además en los horizontes 2, 3, 4 y 5 (Fig. 2iii(c), 2ii(d), 2ii(e) y 2ii(f)), este pico se subdivide en 2 picos de reducción (C2'' y C3'') poco definidos; es decir, con valores de densidades de corriente menor. Este comportamiento es atribuido a la disminución de la concentración de las especies sulfurosas que contienen a estos elementos (Cu y Pb) y a la alteración de las mismas por la interacción con el suelo. Así mismo, el pico de reducción C3 esta relacionado con la reducción de fases de Cd y S; mientras que el pico de reducción C4 esta relacionado con la la reducción de fases de Zn y As, de acuerdo con la literatura [9,10]. Cuando se invierte la dirección del barrido hacia potenciales más anódicos, se observa un proceso de oxidación, A2, muy amplio en los horizontes 1A y 1B (Fig. 2iii(a), y 2iii(b)), relacionado con la oxidación de las especies reducidas de S, Zn, As, Cd y Pb. En el resto de los horizontes, este proceso se hace más angosto y con menor densidad de corriente, atribuido a la disminución de la concentración de las especies reducidas. Antes de finalizar el barrido, se observó un proceso de oxidación, A3, el cual tiene el mismo comportamiento que el pico de oxidación A2, que es muy amplio y tiene valores de densidad de corriente mayor, en los 2 primeros horizontes (1A y 1B). Sin embargo, este

pico de oxidación (A3) se subdivide en 2 pequeños picos de oxidación (A3' y A3'') en el resto de los horizontes. Este pico amplio de oxidación A3 y los picos pequeños de oxidación A3' y A3'' son atribuidos a la oxidación de especies secundarias de, As, S y Pb ò la oxidación de las especies reducidas de Cu.

Las respuestas voltamperométricas cuando se aplica previamente un potencial de oxidación en los diferentes horizontes en el perfil geológico marcado con el número 3, se identificaron algunos procesos importantes relacionados con la oxidación y reducción de las especies contaminantes. Estos procesos tienden a mostrar un comportamiento electroquímico (en valores de densidad de corriente) relacionado con el grado de contaminación por las especies contaminantes provenientes de los jales. En el siguiente estudio se muestra las respuestas voltamperométricas del perfil geológico número 2, el cual cuenta con los valores más bajos en cuanto a la concentración de los elementos contaminantes, de acuerdo a la Tabla 1.

3.2 Caracterización electroquímica del perfil 2

En la Figura 3 se muestran las respuestas voltamperométricas del CPE-perfil 2, horizontes 1, 2, 3 y 4 del barrido hacia la dirección negativa y positiva (Figuras 3i y 3ii; respectivamente). En la Fig. 3iii 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. El barrido de potencial fue iniciando a partir del potencial de circuito abierto (OCP, $E = 0.75$ a 1.0 V) con una velocidad de barrido (v) de 20 mV s^{-1} .

Los resultados de los voltamperogramas del perfil 2 en la dirección negativa y positiva (Figura 3i y 3ii), muestran un comportamiento similar a los voltamperogramas del perfil 3 (figuras 3.1i y 3.1ii). Sin embargo, en los voltamperogramas de la figura 3iii, se observan algunos procesos principales de oxidación y reducción, relacionados con las especies contaminantes. En el horizonte 1 (Fig. 3iii(a), el cual cuenta con los valores más altos de elementos contaminantes del perfil 2, su respuesta voltamperométrica muestra procesos de oxidación y reducción más definidos que en el resto de los horizontes del perfil 2. En estos voltamperogramas (de la figura 3iii) se identifica también un proceso de oxidación A1, en

el que se puede observar la oxidación de las principales especies que contienen los elementos contaminantes. Este proceso de oxidación alcanza valores mas altos de densidad de corriente en el horizonte 1 (Fig. 3iii(a)), atribuido a una mayor concentración de elementos contaminantes del perfil 2. Además, en el horizonte 1 se identifico el proceso de reducción (pico C1) relacionado con la reducción del hidróxido férrico formado en la superficie del electrodo de trabajo. Como se menciona anteriormente, en el pico de reducción C2 y el pico de oxidación A2 están relacionados los procesos redox atribuidos a las especies de plomo. Los picos de reducción C3 y C4 están relacionados con la reducción de especies de S, Zn y As; que son posteriormente oxidadas en el barrido inverso (pico de oxidación A3).

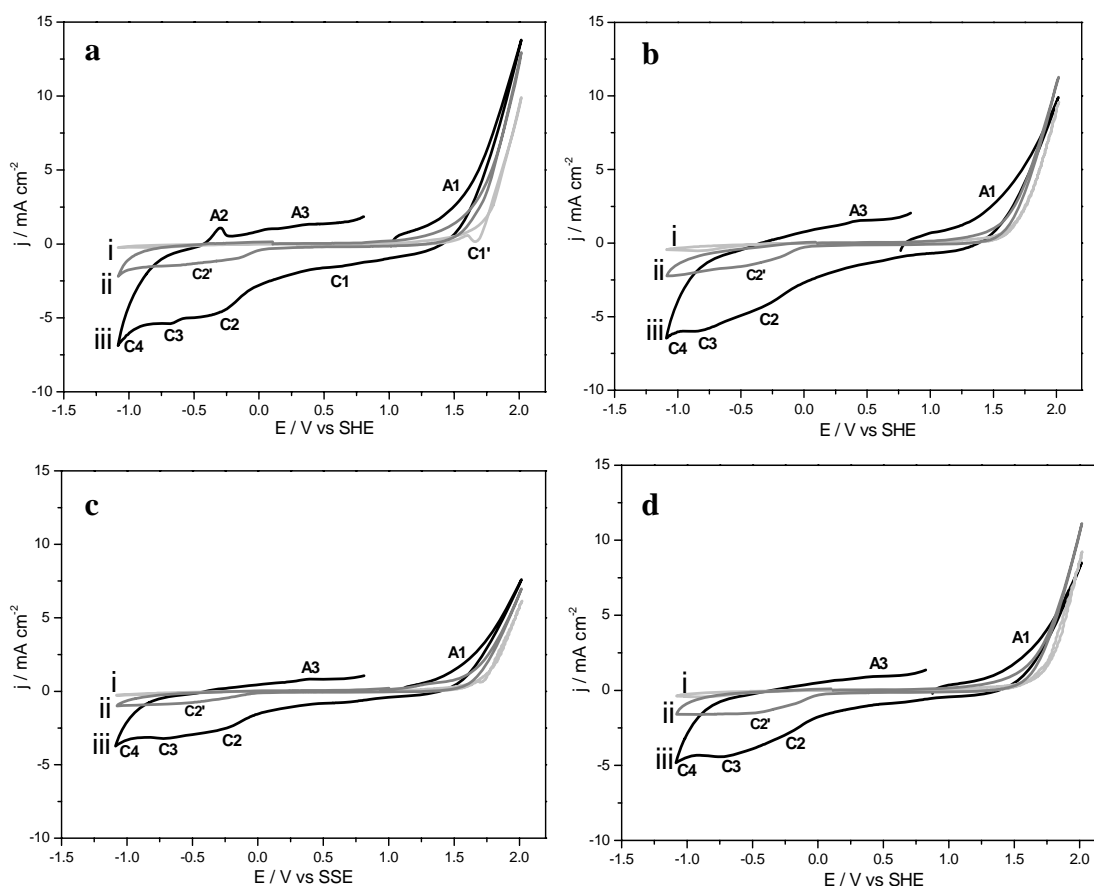


Figura 3. Voltamperogramas obtenidos sobre CPE-suelo 20:80% en peso del Perfil 2 horizontes (a)1, (b)2, (c)3, (d)4 en 0.1 M de NaNO_3 a una velocidad de barrido (v) de 20 mV s^{-1} . El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva (curvas ii y iii) y negativa (curvas i). El voltamperograma de la curva iii se realizó después de concentrar los EPT's en la interface del electrodo al imponer un potencial constante de 1.4 V durante 600 seg.

Es importante mencionar que las densidades de corriente de los picos observados en los voltamperogramas de la figura 3iii, también disminuyen cuando disminuye la concentración de los elementos contaminantes. Al principio de este trabajo se propuso que el perfil 2 se podía considerar como posible zona de referencia, el cual contaba con los valores más bajos de concentración de elementos contaminantes; sin embargo este sigue siendo un perfil también contaminado por lo menos en los 2 primeros horizontes.

4. Conclusiones

Las técnicas electroquímicas con electrodos de pasta de carbón (CPE), nos permitieron comprobar su conveniencia para el estudio de la caracterización de la reactividad en suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos (EPT's). Una previa imposición de potencial de oxidación a los electrodos de trabajo que contienen a los suelos en cuestión, nos permitió observar su reactividad aún a bajas concentraciones (<1000 ppm) de los elementos contaminantes. Los resultados de este trabajo nos dan la pauta para realizar estudios electroquímicos sistemáticos que permitan determinar la movilidad de los EPT's en un medio lixiviado con las características del suelo de Zimapàn; así mismo, proponer alternativas de electroremediación de suelos contaminados por jales históricos.

5. Referencias.

1. R. Cruz, PhD Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México (2000).
2. F. Doyle and A. Mirza, In. Proc. Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes (Ed.), Pág. 43R(1990).
3. M. Williams. Arsenic in mine waters 267, Environmental Geology, Vol. 40, (3) 2001.
4. K. Fukushi, M. Sasaki, T. Sato, N. Yanase, H. Amano, H. Ikeda, Applied Geochemistry 18 (2003)1267.
5. J. L. Jambor. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products, Mineralogical Association of Canada 22 (1994) 59.
6. J. Marcus, Mining Environmental handbook College Press, San Mateo U.S.A (1997).
7. I. Jiménez, M. Monroy, Protocolo de Maestría en UASL , México (2005).
8. R. Cruz, I. González, M. Monroy, App. Geochem. 20, (2005) 109.
9. G. Urbano, A. M. Meléndez, V. E. Reyes, M. A. Veloz, I. González, Int. J. Miner. Process. (2006) In press.
10. G.Urbano, V. E. Reyes, M. A.Veloz, I. González,. XI Congreso Nacional de Ciencias Amb(2006).



11. I. C. Hamilton And R. J. Woods, *Electroanal. Chem.* 118 (1981) 327.
12. R. Cruz, V. Bertrand, M. Monroy, I. González, *Appl. Geochem.* 16, (2001) 803.
13. J. L. Nava, M. T. Oropeza, I. González, *Electrochem. Society* 151 (2004) B387.

