



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

### **Caracterización y fraccionamiento químico de metales tóxicos en residuos mineros**

*Autor: Ester Pérez Pegado.*

*Tutor/es: Rafael Pardo Almudí.*





Universidad de Valladolid

Departamento de  
Química Analítica

UVa

Rafael Pardo Almudí, Catedrático del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valladolid, en relación con la SOLICITUD DE DEFENSA Y EVALUACIÓN DEL TRABAJO FIN DE GRADO según el Reglamento sobre la Elaboración y Evaluación del Trabajo Fin de Grado aprobado en Consejo de Gobierno de 18 de enero de 2012 (BOCyL 15 de febrero de 2012), COMO TUTOR del trabajo "Determinación de metales tóxicos en residuos sólidos procedentes del proceso de extracción de plata en Zacatecas (México)" realizado por Dña. ESTER PÉREZ PEGADO,

INFORMO QUE:

Dicho trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valladolid bajo mi supervisión. El trabajo tiene como fin caracterizar residuos (jales) procedentes de un montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas, México), respecto de sus contenidos totales y movilizables (pseudo-totales) en diferentes metales tóxicos. Las muestras, hasta un total de diecinueve, nos fueron facilitadas por la Dra. Irma Gavilán García de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, que ha participado activamente en el seguimiento del trabajo. Durante el mismo, la alumna ha procedido a la caracterización cristalográfica de las muestras mediante Difracción de Rayos X de las muestras y a la determinación de los contenidos totales mediante Fluorescencia de Rayos X. Asimismo, ha puesto a punto y validado el protocolo de determinación de los contenidos pseudo-totales (norma US-EPA 3051) por medio del correspondiente Material de Referencia Certificado, como paso previo a su aplicación a las muestras de residuos. Las determinaciones de los metales movilizables fueron llevadas a cabo por medio de espectroscopía ICP-OES que fue también optimizada y validada. Los resultados generados, se han estudiado por medio de procedimientos quimiométricos multivariantes, Análisis en Componentes Principales y Análisis de Conglomerados, con objeto de encontrar relaciones entre los comportamientos de las muestras y de los metales analizados.

La alumna ESTER PÉREZ PEGADO ha realizado el trabajo satisfactoriamente y con dedicación, demostrando poseer una gran cualificación y capacidad de trabajo y de análisis. Considero que tanto el tema del trabajo como los aspectos científicos desarrollados en el mismo reúnen las condiciones para ser defendidos, ante la correspondiente Comisión Evaluadora, como Trabajo Fin de Grado, por lo que AUTORIZO a la alumna a proceder a su defensa.

Valladolid 24 de junio de 2015

Fdo. Rafael Pardo Almudí

UVa

Universidad de Valladolid. Campus Miguel Delibes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Analítica.  
47011 Valladolid, Spain. Tel.: +34 983 42 3531; Fax: +34 983 42 3013. E-mail: rpardo@qa.uva.es



A mis padres y a mi familia por su apoyo sincero en todo momento.

A todos los que ya no están con nosotros pero me gustaría, va por ellos.



## **Agradecimientos:**

Lo primero agradecer enormemente a Rafael Pardo Almudí, mi tutor en este trabajo, por la ayuda y dedicación recibida por su parte para la realización de este Trabajo de Fin de Grado y su preocupación y atención en todo momento. Además de considerarle un buen docente, en los años de carrera, ahora ha demostrado que también es un buen tutor, y una gran persona a nivel personal.

En segundo lugar agradecer a D<sup>a</sup> Irma Gavilán de la Universidad Autónoma de México (México), quien fue quien nos dio la posibilidad de colaborar en un proyecto de investigación medioambiental proporcionando las muestras analizadas en este trabajo. Sin su apoyo y confianza no se podría haber hecho este trabajo.

También agradecer a la Universidad de Valladolid y en especial al Departamento de Química Analítica, por toda la parte experimental realizada en los laboratorios de dicho departamento. Especialmente agradecer a Charo y Paco por su ayuda en todo lo que se les ha pedido, en adaptación a horarios, y estar siempre preocupados que todo saliera bien.

Por otro lado, agradecer al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de Valladolid por utilizar sus instalaciones y equipos, en especial a Marta, Begoña y Salva, por sus paciencia infinita y dedicación para que no solo se realizaran los análisis de las muestras, sino para que además aprendiéramos de ello. Sin su ayuda la mitad de este trabajo estaría vacío.

Por último, quiero agradecerles a mis padres, a mi hermana, y a toda mi familia por ayudarme en todo momento durante el transcurso de la carrera, y también en la realización de este trabajo. No hay palabras que valgan para agradecer tanto. Por haber soportado momentos duros y haber estado en mis momentos de agobio, en esos que quieres abandonarlo todo, gracias otra vez. Sin ellos nada de esto hubiera sido posible. Agradecerles también a mis amigos el estar presentes en todos los momentos de mi vida, y apoyarme en todo momento, animándome a seguir hacia adelante y a mejorar día a día.

Muchas Gracias a todas las personas que de una manera u otra habéis participado tanto en mi formación como Graduada en Química, como en mi formación personal.



## Resumen

Los residuos, llamados jales, de la producción de Plata colonial mediante la técnica de fusión, que es utilizada ampliamente en Zacatecas (México) hasta 1820, fueron dispersados por ríos de la región y se depositan generalmente en las zonas bajas y se utilizan para cultivos y ganadería. A partir de 1920, ha habido actividades de procesamiento, para extraer metales preciosos de estos suelos, en base a una lixiviación con tiosulfato de calcio y posterior recuperación de Ag y Hg en el lixiviado, a través de una reducción por cobre metálico. Debido al bajo rendimiento de la primera etapa de lixiviación, se espera que los sólidos procesados puedan contener todavía concentraciones elevadas de Ag, Pb o Hg entre otros elementos químicos de peligro para el medio ambiente. Estos residuos son almacenados en montículos dentro de las plantas de control, en general sin control alguno, por lo que existe un riesgo medioambiental patente, que no debería ser despreciado por la población de los pueblos cercanos a estas plantas.

En este proyecto, se dan los resultados de los contenidos totales y movilizados de estos elementos químicos llamados por la comunidad científica como "metales tóxicos". Se evalúan los contenidos de los residuos de un montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (Valle de Zacatecas, México).

Las muestras analizadas se recogieron en dos cortes del montículo a diferentes profundidades que van desde 1 a 10 metros, en intervalos de 1 metro, que corresponden aproximadamente a 10 años de actividad. Las 19 muestras son inicialmente caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX), encontrando en todas ellas una homogeneidad mineralógica, basándose en la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasas.

Los elementos que se han estudiados son Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn. La concentración total de Hg se determinó con un analizador directo de mercurio MILESTONE DMA-80, mientras que los demás elementos fueron medidos con Fluorescencia de Rayos X (FRX). Los contenidos de Ag, Cd y Hg variaron entre 20-50 mg/kg; As, Cr y Ni entre 150-250 mg/kg; Cu entre 600-700 mg/kg, mientras que Pb y Zn eran alrededor de 2000-4000 mg/kg.

El riesgo real de un residuo sólido contaminado con "metales tóxicos" no depende solo de su contenido total de metal, sino de su movilidad o disponibilidad, por lo general evaluado por fraccionamiento químico. El total de la cantidad movilizable (pseudo-total) de

los elementos se determinó sometiendo primero la muestra a tratamiento con HNO<sub>3</sub>/HCl concentrados (Norma US-EPA 3051a), y determinando los elementos en los extractos mediante ICP-OES. Los porcentajes encontrados de elementos pseudo-totales oscilaron entre 40 a 80% para todos los metales, con excepción de Cd (100%) y Hg (no evaluados).

Los resultados de los análisis se interpretaron mediante técnicas quimiométricas univariantes y multivariantes: Análisis en Componente principales (ACP) y Análisis de Conglomerados. Ello ha permitido encontrar algunas diferencias entre las muestras en función del punto de muestreo, así como un patrón de comportamiento de los elementos estudiados que se asocian, tanto en los metales totales como movilizables en las siguientes agrupaciones: Ag -Cu- Pb, As- Cd -Zn y Cr -Ni.

## Abstract

The residues (*jales*) from the colonial silver production by the amalgamation technique, extensively used in Zacatecas (Mexico) until 1820, were dispersed by the rivers of the region and deposited in low-lying areas used for crops and livestock farming. From 1920 onwards, there have been tailing-processing activities to recover precious metals from these soils, based upon their lixiviation with calcium thiosulfate and the subsequent recovery of silver and mercury in the lixivate by reduction with metallic copper. Because of the low efficiency of the initial lixiviation step, the processed solids are expected to still contain relatively high concentrations of mercury, silver, lead and other dangerous chemical elements. These wastes are stored in mounds within the treatment plant, usually without further control, so there is a non-negligible environmental risk to the population of the nearby towns.

In this communication, the results of a survey carried out to assess the chemical stability and environmental safety of the residues from the storing mound of a treatment plant located in Tacoaleche (valley of Zacatecas, Mexico), are presented. Samples were collected in two cuts of the mound at different depths, ranging from 1 to 10 m, in 1-meter intervals, and closely corresponding to the activity of the 10 last years. The 19 samples were initially characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), finding in all cases a uniform mineralogical composition, based upon the majority presence of quartz and plagioclases.

The investigated elements were Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. The total concentration of Hg was determined with a MILESTONE DMA-80 Direct Mercury Analyzer, whereas the other elements were measured by X-Ray Fluorescence (XRF). The contents of Ag, Cd and Hg ranged between 20-50 mg/kg; As, Cr and Ni between 150-250 mg/kg; Cu between 600-700 mg/kg whereas Pb and Zn were around 2000-4000 mg/kg.

The actual environmental risk of a solid residue polluted with toxic elements depends not only on the total metal concentrations, but also on their mobility or availability, usually evaluated by chemical fractionation. The total available (or pseudo-total) concentrations of the elements can be estimated after a single extraction of the residue with concentrated HNO<sub>3</sub>/HCl (US-EPA 3051a norm) followed by their determination in the extracts by ICP-OES. The found percentages of pseudo-total elements ranged between 40-80 % for all metals, with exception of Cd (100%) and Hg (not evaluated).

The analytical results were interpreted by multivariate statistical techniques: Hierarchical Clustering and Principal Component Analysis (PCA), which allowed separating the information due to the samples from that corresponding to the chemical elements. Whereas no definite pattern was found for the samples, three different element associations were found for both total and pseudo-total concentrations: Ag-Cu-Pb, As-Cd-Zn and Cr-Ni.

# Índice

<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 Problemática medioambiental de los metales pesados .....	3
1.2 Metales tóxicos y jales .....	5
1.3 Metales movilizables o pseudo-totales .....	6
1.4 Técnicas analíticas .....	7
1.4.1 Difracción de Rayos X.....	7
1.4.2 Fluorescencia de Rayos X.....	9
1.4.3 Determinación de mercurio por espectrofotometría.....	11
1.4.4 ICP-OES.....	13
1.5 Técnicas quimiométricas.....	16
1.5.1 Análisis en Componentes Principales .....	16
1.5.2 Análisis de Conglomerados .....	18
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	21
<b>3 MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	25
3.1 Zona y procedimiento de muestreo .....	27
3.2 - Técnicas de Raxos X .....	30
3.2.1 Preparación de muestra .....	30
3.2.2 Preparación para DRX (Caracterización cristalográfica) .....	31
3.2.3- Preparación para FRX (Contenidos totales) .....	31
3.2.4 Procedimiento DRX .....	32
3.2.5.- Procedimiento FRX .....	33
3.3 Determinación de contenidos pseudo-totales .....	34
3.3.1 Preparación de la muestra (Norma US-EPA 3051ª) .....	34
3.3.2 Determinación de los elementos mediante ICP-OES .....	38
3.3.3 Validación de los procedimientos .....	41
3.4 Determinación directa de mercurio total .....	41
3.5 Herramientas informática .....	43
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	45
4.1 Caracterización de las muestras .....	47
4.2 Contenidos totales .....	49
4.2.1 Análisis estadístico univariante .....	49
4.2.2 Análisis en Componentes principales .....	51
4.2.3 Análisis de conglomerados .....	57
4.3 Contenido total de mercurio .....	59
4.4 Contenidos pseudo-totales o movilizables .....	61
4.4.1 Evaluación de peligrosidad .....	62
4.4.2 Análisis estadístico univariante .....	63
4.4.3 Análisis en Componentes Principales .....	65
4.4.4 Análisis de Conglomerados .....	69
4.5 Estudio de la relación Movilizable/Total .....	70
<b>5 CONCLUSIONES</b> .....	73
<b>6 BIBLIOGRAFÍA</b> .....	77



## **Capítulo 1**

### **Introducción**



### 1.1.--Problemática medioambiental de los metales tóxicos

El término metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que posee una densidad relativamente alta y es tóxico o venenoso a bajas concentraciones. Algunos ejemplos de metales pesados más comunes son el Mercurio (Hg), Cadmio (Cd), Arsénico (As), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Antimonio (Sb) y Plomo (Pb). También a este grupo pertenecen ciertos no-metales o metaloides, como el Selenio o el Arsénico. Esto hace que todos hayan sido incluidos en el término metales pesados un término un poco confuso científicamente (Duffus, 2002; Hodson, 2004; Pardo, 2010). Con el paso del tiempo este término ha sido sustituido por el de “metales tóxicos”, este término todavía no está todavía aceptado por todo el colectivo científico, pero será el utilizado generalmente para referirse a todos los elementos presentes en dicho trabajo.

Estos metales en general se encuentran a nivel de traza, y están en relativa baja concentración en la corteza terrestre, principalmente en suelos. Los elementos traza tienen dos orígenes geogénico y antropogénico. Los elementos de origen geogénico provienen de causas naturales como pueden ser una actividad volcánica o lixiviación natural. Los metales pesados antropogénicos derivan de residuos clasificados como “peligrosos”, procedentes de la minería, agricultura o actividades industriales (Baena, 2008).

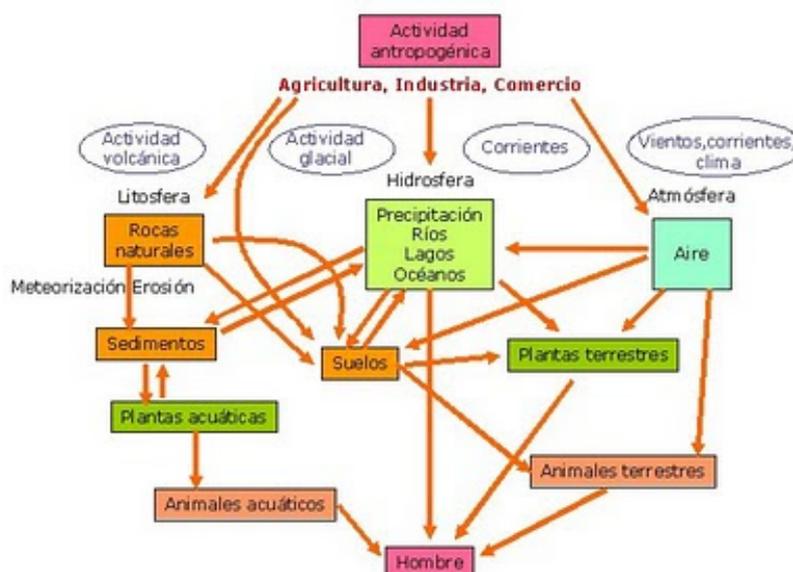


Figura 1.- Ciclo geoquímico de los metales pesados

La presencia de dichos metales en el medio ambiente es una gran amenaza para el ser humano (Zhang et al., 2012). El impulso de actividades antropogénicas, ha favorecido la generación de residuos potencialmente tóxicos, que a elevadas concentraciones pueden tener a largo y corto plazo efectos nocivos sobre la salud humana y llevar consigo desequilibrios ecológicos. Un problema a nivel mundial, el cual ocupa un lugar sobresaliente, es la degradación progresiva de los recursos humanos, causada principalmente por la gran diversidad de contaminantes tóxicos inorgánicos y orgánicos al agua, suelo, aire, subsuelo y atmósfera, que proceden de las diferentes actividades naturales y sociales, generando un irremediable deterioro del medio ambiente (Baltazar y Campos, 2012).

Los residuos generados por la industria y la minería son la principal fuente de contaminación ambiental por metal pesado, como consecuencia de ello se han contaminado grandes superficies de tierra y agua con estos elementos. Causando grandes problemas de salud pública y medioambientales, siendo este tipo de contaminación una de las más problemáticas a nivel mundial y de más importancia. (Cartaya et al, 2011).

Los problemas medioambientales de los metales pesados están relacionados principalmente por su problema tóxico cuando se acumulan o interactúan, ya que son sustancias persistentes y no biodegradables. En países con alto grado de desarrollo se ha establecido unos valores de referencia permitidos para cada uno de estos metales, lo que ha permitido la mejor planificación y gestión ambiental del recurso suelo, y se ha convertido en una forma de control de las entidades ambientales que permite evaluar los impactos. Por lo cual depende del metal tendrá diferente disponibilidad y impacto dependiendo de sus características fisicoquímicas (Flores et al., 2011).

El mercurio es uno de los contaminantes más peligrosos en lo que a movilidad se refiere y por lo cual de los más tóxicos a bajas concentraciones. El mercurio forma en la naturaleza organometálicos (alquilderivados) y compuestos binarios pero su forma más tóxica es el  $Hg^0$ . Después del mercurio elemental, lo que más preocupa son los alquilderivados de cadena corta debido a su disponibilidad y su facilidad de disposición en la cadena alimenticia. Por la gran repercusión del mercurio en el problema medioambiental de los metales pesados, en este trabajo se tratara de manera separada su análisis.



El principal problema ambiental asociado a los jales se relaciona con la dispersión de los mismos hacia su entorno. En las zonas lluviosas, esta problemática está relacionada con la generación de un drenaje ácido y su dispersión a través de los escurrimientos superficiales (dispersión hídrica), mientras que en las zonas áridas se relaciona con la dispersión provocada por el viento (dispersión eólica).

El drenaje ácido se genera por la oxidación de los sulfuros metálicos y son soluciones que se caracterizan por tener valores bajos de pH y altas concentraciones elementos tóxicos disueltos que, al transportarse, pueden convertirse en un problema ambiental severo al contaminar suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas.

Por tanto, para comprobar el potencial contaminante de un jal se debe conocer su contenido total, sino también el movilizable (o pseudo-total) el cual es el realmente importante porque es que tiene potencial contaminador. Esos contenidos se obtienen habitualmente, como se verá más adelante, por tratamiento ácido de los residuos, existiendo por tanto relación directa entre dichos contenidos y la posibilidad de drenaje ácido. Y por tanto de peligrosidad medioambiental.

En este proyecto se empezara esa evaluación obteniéndose los contenidos totales y los movilizables de los metales tóxicos de residuos mineros de Zacatecas, México.

### **1.3 Metales movilizables o pseudo-totales**

Los denominados contenidos pseudo-totales muestran el contenido máximo potencialmente movilizable o disponible a largo plazo o en condiciones medioambientales extremas (Rao et al, 2008), y que es por tanto capaz de circular con mayor facilidad por los compartimentos medioambientales y la cadena trófica y llegar en último término al hombre. Permiten por lo tanto, conocer de una manera más realista el máximo riesgo medioambiental. El procedimiento más utilizado es el tratamiento de la muestra sólida con ácidos nítrico y clorhídrico concentrados, hoy día ayudado con microondas, que es la base de la denominada norma EPA-3051a (USEPA, 1994). Dicho procedimiento ha sido adoptado por muchos países, incluido México y cuenta además con el suficiente número y variedad de materiales de referencia certificados, como para poder ser validado con perfectas garantías.

## 1.4- Técnicas analíticas

### 1.4.1-Difracción de Rayos X

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la Difracción de Rayos X (DRX) ha proporcionado a la ciencia y a la industria una gran cantidad de información. Uno de los ejemplos claros, es que la mayor parte de conocimientos y distribución de los átomos en materiales cristalinos se han determinado a través de difracción de RX. Además estos métodos han servido para entender y estudiar las propiedades físicas de los metales, de materiales poliméricos y otros sólidos.

La DRX es uno de los métodos más importantes para la identificación de estructuras de productos naturales como antibióticos, esteroides o vitaminas. También es un método adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. (Skoog, 2002). Se usa mucho para comprobar cualitativamente la homogeneidad cristalográfica de una serie de muestras, y de esa forma la hemos utilizado en este Trabajo.

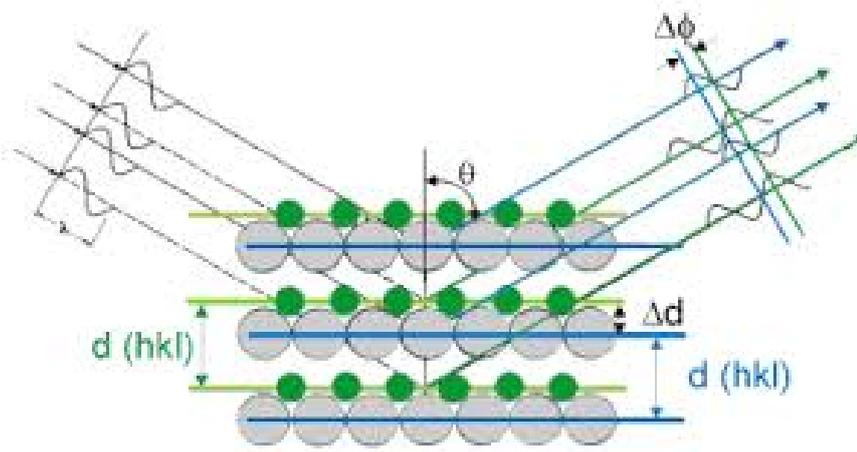


Figura 4.- Equipo de Difracción de Rayos X (DRX) Bruker Discover D8

El fundamento teórico de esta técnica se basa en una interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de RX, la estructura cristalina de los sólidos tanto naturales como artificiales no es más que una repetición de átomos o moléculas, de manera periódica, que se expande en las tres direcciones del espacio. Sobre esa estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos entre sí.

Es decir, tendremos infinitos planos a una determinada distancia múltiplos de dicha distancia interplanar, llamada "d". Si entre dos de estos planos incide un haz de Rayos X se produce el fenómeno de que el frente de ondas es difractado por el primer plano y lo hace con un ángulo determinado, el frente de ondas del segundo plano lo hará con el mismo ángulo entonces, con esta nueva trayectoria que se describe, si los frentes de onda no poseen la misma fase se produce entre ellos una interferencia destructiva y se anulan entre ellos, pero si los dos si están en fase o el haz difractado, si es detectable y no se anulan. Esto pasa cuando la diferencia de recorrido de los frentes es múltiplo de la longitud de onda y matemáticamente se expresa como la ley de Bragg.

En la Figura 5 se explica visualmente el fundamento teórico, con la ley asociada a la técnica de difracción.



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

Figura 5- Ejemplo de reflexión y Ley de Bragg

Como cada par de planos posee una distancia d, vamos a detectar en estos planos diferentes ángulos y los resultados serán distintos dependiendo de la estructura de lo que estamos midiendo se puede caracterizar las fases analizando los diferentes picos de detección que son en realidad las reflexiones de los planos presentes en cada una de las fases, para que la identificación sea rápida se tienen tabuladas una serie de fases en librería, lo que permite una comparación y obtención de resultados muy rápida.

### 1.4.2-Fluorescencia de Rayos X

La espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) es ampliamente usada en rutina, análisis químicos de rocas, minerales, sedimentos y fluidos. La relativa facilidad y bajo coste de preparación de muestra, y la estabilidad y la facilidad de uso de los espectrómetros de masas hacen de este uno de los métodos más utilizados para el análisis de rocas, minerales y sedimentos. La FRX es particularmente apropiada para estudios que conllevan el análisis de elementos principales, como Si, Ti, Al o de elementos trazas como Sr, Ni o Cr en rocas o sedimentos. Las limitaciones que tiene este método son que no es capaz de reconocer entre isotopos, no pueden distinguir varios iones del mismo elemento, pero a pesar de estas limitaciones es un método ampliamente usado en muchos laboratorios.

El método de FRX se basa en principios fundamentales que son comunes a varios métodos instrumentales que implican interacciones entre haces electrónicos y RX, como por ejemplo SEM, DRX, WDS. En la figura 6 se muestra en una imagen el fundamento teórico de la técnica, dentro del aparato.

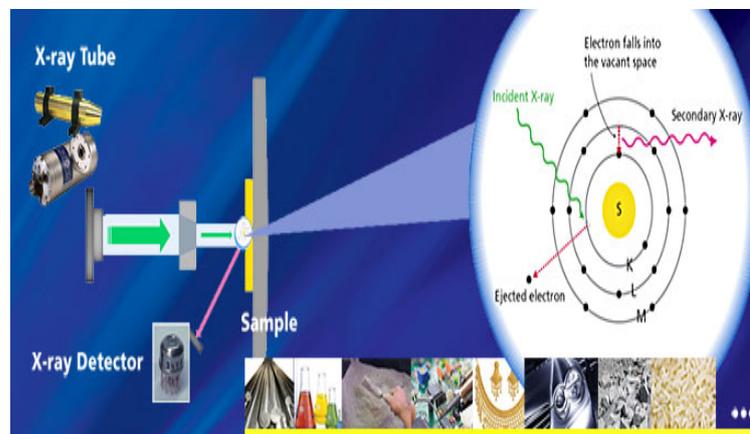


Figura 6.- **Fundamento FRX**

A partir del comportamiento de los átomos de un material cuando se les irradia con rayos X, es posible deducir la composición de éste. Cuando los átomos se excitan con la radiación de la longitud de onda de alta energía (RX), se ionizan. Si la energía es suficiente para arrancar un electrón de las capas internas, el átomo se hace inestable y un electrón de las capas externas pasa a ocupar el lugar del electrón desalojado. La radiación emitida en este proceso es menor que la energía incidente de RX y se llama radiación fluorescente, esta

radiación emitida por la excitación choca contra un cristal analizador el cual la difracta un ángulo que es dependiente de la longitud de onda por la Ley de Bragg, como se muestra en la figura 7. Como la energía del fotón emitido es característica de cada transición, la FRX se puede usar para medir la abundancia de elementos presentes en la muestra.

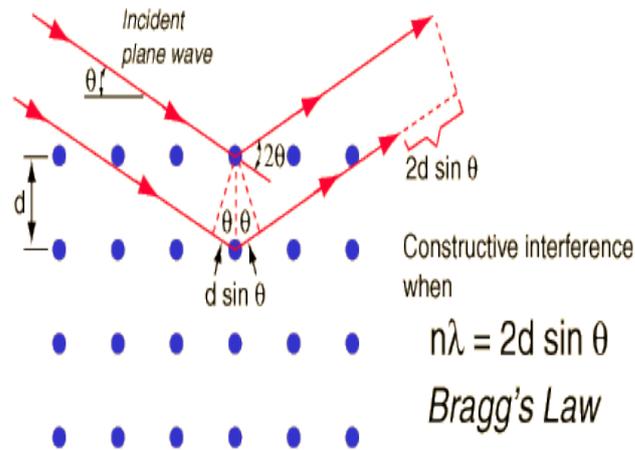


Figura 7-Comportamiento atómico FRX

Si una muestra tiene muchos elementos presentes, como es el caso de muestras mineralógicas, el uso de una longitud de espectrómetro dispersivo de longitud de onda permite la separación de un complejo de emisiones de fluorescencia, en ondas características de cada elemento presente. Los diversos tipos de detectores se utilizan para medir la intensidad de la radiación emitida. Dichos detectores se mueven sobre el ángulo midiendo el valor de la intensidad en el ángulo determinado y por lo tanto lo hacen a una longitud de onda específica, dicha longitud es función lineal de la concentración del elemento a analizar que produce la radiación medida. Esto es tratado por un sistema informático obteniéndose un espectro que a través de un sistema de procesamiento de datos, se obtienen los tantos por ciento de cada elemento como se muestra en la figura 8, donde se puede ver el proceso total de la técnica.

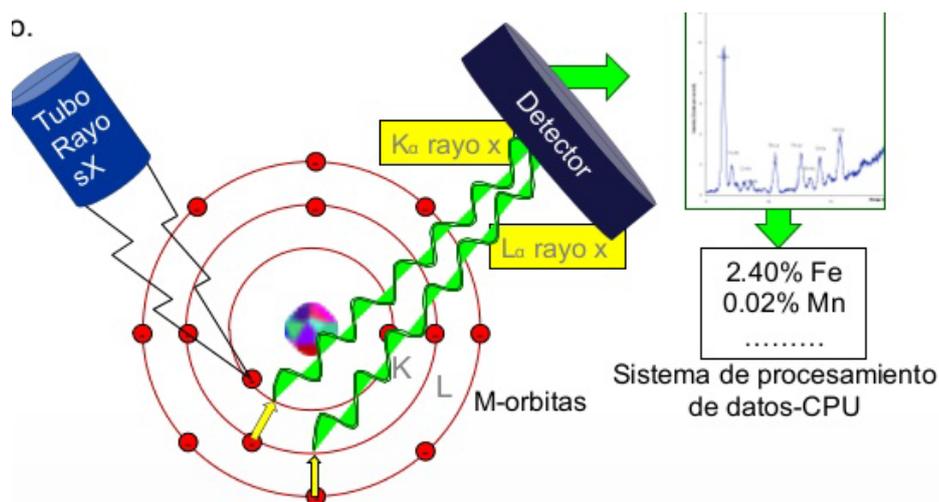


Figura 9- Proceso total de FRX

En este trabajo, la FRX se ha utilizado para la determinación en las muestras de jales de los contenidos totales de los elementos estudiados.

#### 1.4.3-Determinación de mercurio por espectrofotometría

El mercurio total ha sido determinado mediante un analizador dedicado, basado en la descomposición térmica en un horno cerrado con atmósfera enriquecida en oxígeno, amalgamación y determinación de Hg mediante espectrofotometría de absorción atómica

El DMA-80 es un analizador directo de mercurio que lleva a cabo las anteriores etapas de forma automática, permitiendo analizar muestras de todo tipo- líquida, gas o solida- sin ningún tipo de preparación previa, en un tiempo inferior a 5 minutos. Se trata de un equipo modular que permite trabajar con cantidades de Hg comprendidas entre 1 y 0,0015 ng. En la figura 10 se puede ver el equipo que es fabricado por Milestone, así como un esquema del mismo.



Figura 10-a.-Analizador directo de Hg Milestone DMA 80

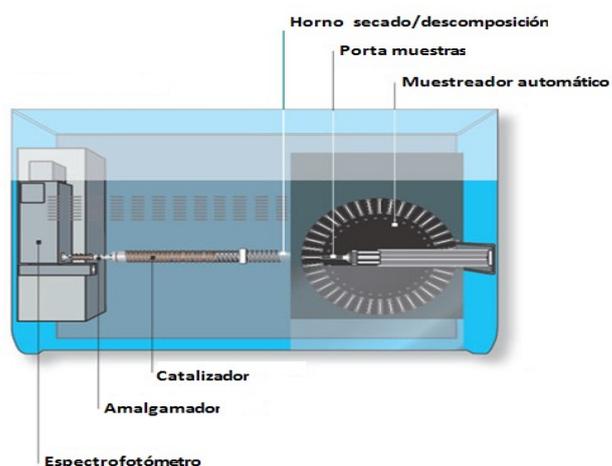


Figura 10-b.- Esquema del analizador de Hg Milestone DMA 80

La forma de funcionamiento es simple y desatendida. Se pesa en una navecilla de cuarzo o metálica una muestra sólida o líquida, y dicho peso se trasmite al equipo. Una vez colocadas las navecillas, Figura 11, con las muestras en el muestreador del equipo, éste las introduce de forma secuencial en la zona de combustión.



Figura 11.- Navecillas

En una primera etapa el analizador seca la muestra y luego la descompone térmicamente en una atmósfera enriquecida con oxígeno. El mercurio y otros productos de

la combustión son liberados y pasan por un catalizador, donde se eliminan los óxidos de nitrógeno y azufre, compuestos halogenados y otros que interfieren en la medida.

A continuación, en otro horno contiguo, el Hg es retenido (amalgamado) de forma selectiva sobre una esponja de oro. Pasados unos segundos y eliminados los subproductos de la combustión, se calienta bruscamente la amalgama y se libera rápidamente el Hg. El vapor de Hg es transportado por el gas portador al bloque de lectura, compuesto por una lámpara de 253,65 nm, una celda de doble o triple paso óptico y uno o dos foto-detectores, en donde se mide cuantitativamente el Hg.

El software del equipo permite medir la altura, la anchura a mitad de altura y el área de los picos de absorción. La concentración de Hg en la muestra se determina automáticamente por interpolación en la correspondiente línea de calibrado.

El equipo ha sido utilizado para la determinación de los contenidos totales de llas muestras de residuos de jales.

#### **1.4.4.-Espectroscopia de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo**

La Espectroscopia de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) es una técnica muy usada actualmente debido a las múltiples ventajas que ofrece. El plasma es una mezcla gaseosa (Ar) que conduce la electricidad y contiene un alto porcentaje de cationes y electrones, que poseen carga neta cero. Una de las ventajas del ICP-OES es que debido a las altas temperaturas alcanzadas en el plasma (~10 000 K) genera un menor número de interferencias. Otra de las ventajas es que se pueden obtener espectros para la mayoría de los elementos utilizando las mismas condiciones de excitación, es decir se pueden analizar simultáneamente los espectros de docenas de elementos. Esta técnica proporciona niveles de detección bajo, hasta nivel trazas.

Un equipo de ICP-OES está formado por una fuente de inducción llamado antorcha que consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo, a través de ellos fluye la corriente de Ar. El gas Ar fluye a través de un tubo de cuarzo de unos 2,5 cm de diámetro, rodeado en el extremo superior por tres o cuatro anillos de una bobina (fuente externa) que es alimentada por un generador de radiofrecuencia. La frecuencia de operación estándar suele ser de unos

27 MHz y una potencia de 1 a 3 Kw El consumo de argón total suele ser de 5-20 L/min dependiendo del diseño de la antorcha.

La corriente de alta frecuencia que fluye a través de la bobina genera campos magnéticos cuyas líneas de fuerza están orientadas axialmente en el interior del tubo. La ionización del argón que fluye por en interior se produce a través de una descarga de la bobina. Los iones que se originan en ella y sus electrones asociados interactúan con el campo magnético, como consecuencia de ello se mueven en trayectorias anulares cerradas, encontrando resistencia y originándose el calentamiento. Se genera entonces una especie de “llama” fuertemente luminosa de un gas altamente ionizado a  $\sim 10\ 000\ K$ , figura 13, pero en el que no existe combustión alguna.

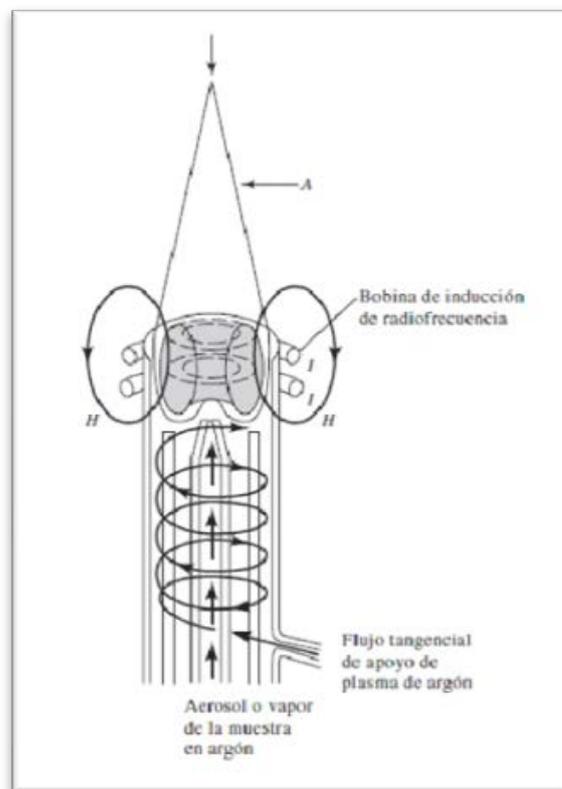


Figura 12.- Fuente representativa de plasma acoplado por inducción

Para introducir la muestra, etapa de mayor fuente de ruido, generalmente se usa un nebulizador. La muestra líquida se nebuliza generándose un aerosol, por el flujo de argón, y las finas gotitas que resultan se introducen dentro del plasma. Debido a la alta temperatura del plasma la muestra se atomiza y los elementos se excitan dependiendo la altura de observación. Esto se explica por qué en la llama se producen diferentes temperaturas

dependiendo la zona en la que se encuentre la muestra, esto es una ventaja porque la atomización es más completa y hay menos problemas de interferencias químicas, también porque la atomización se produce en un medio inerte (Figura 13).

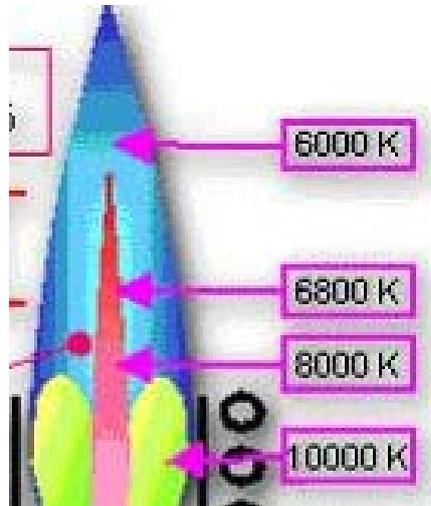


Figura 13.- Temperaturas promedio de un plasma

La detección de la radiación emitida por los diferentes elementos se hace mediante un espectrómetro, que consiste en un policromador de red de escalera. Consta de un prisma de fluoruro de calcio que selecciona la radiación que llega a la red donde las diferentes radiaciones son separadas para cada elemento según la longitud de onda de emisión.

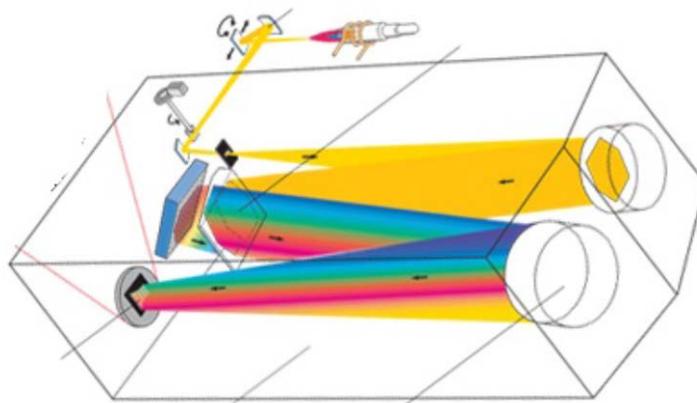


Figura 14- Espectrómetro ICP-OES

Se elige la longitud de onda a la cual cada elemento emite mayor energía, obteniéndose así espectro de emisión de dicho elemento. Para la cuantificación se medirá la intensidad de las líneas de emisión de dicho elemento, y así se conocerá el contenido.

En este trabajo, la técnica ICP-OES se ha utilizado para la determinación de los contenidos pseudo-totales o movilizables de los elementos estudiados en los extractos procedentes de la aplicación de la norma US-EPA 3051<sup>a</sup> a las muestras de residuos de jales.

## 1.5-Técnicas quimiométricas

### 1.5.1-Análisis en componentes principales

El Análisis en Componentes Principales (ACP) es uno de los procedimientos más utilizados para reducir la dimensionalidad de una tabla de datos, bien procedente de una técnica analítica multivariante, o bien de la combinación de una serie de análisis independientes llevados a cabo sobre muestras relacionadas. En estos casos, la información puede ponerse en forma matricial. Cada uno de los n objetos está caracterizado por un vector línea:  $\mathbf{x}_i = [x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}]$  formado por los elementos  $x_{ij}$  que son los valores de las p variables, los cuales se colocan uno debajo de otro para dar lugar a una matriz  $\mathbf{X}$  de dimensiones (n x p). En nuestro caso las variables son los metales y los objetos las diferentes muestras.

Objeto	Variable			
	1	2	...	P
1	$y_{11}$	$y_{12}$	....	$y_{1p}$
2	$y_{21}$	$y_{22}$	.....	$y_{2p}$
...	.....	.....	.....	....
n	$y_{n1}$	$y_{n2}$	.....	$y_{np}$

$$\mathbf{y}_i = [y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{ip}] \text{ Vector línea}$$

Una tabla de datos permite representar cada uno de los n objetos como un punto en un espacio de p dimensiones. El objetivo del ACP es reducir la dimensionalidad de  $\mathbf{X}$  de forma que al disminuir el número de variables, hasta un valor  $F < p$ , la visualización sea más fácil. Para ello, se parte de la hipótesis de que no todas las p variables originales medidas contienen información relevante sobre los objetos y de que algunas de ellas están correlacionadas entre sí, por lo que la reducción en su número hasta F, no implica una pérdida significativa de información. El modelo matemático que se busca es:

$$x_{ij} = \sum_{f=1}^F u_{if} b_{fj} + e_{ij}$$

En esa ecuación,  $F$  es el número de factores o componentes ortogonales significativos del modelo, el cual debe ser tan pequeño como sea posible (2 ó 3).  $u_{if}$  son las puntuaciones (o *scores*), es decir los valores que toma para cada objeto cada una de las  $F$  nuevas variables.  $b_{fj}$  son las cargas (o *loadings*) que muestran como participa cada una de las variables originales en las  $F$  nuevas variables, y  $e_{ij}$  es el error, es decir la cantidad de información no explicada por el modelo. Los  $u_{if}$  se agrupan en una matriz  $\mathbf{U}$  ( $n \times F$ ) o matriz de scores, y los  $b_{fj}$  en una matriz  $\mathbf{B}$  ( $p \times F$ ), por lo que el modelo en forma matricial es  $\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{T} \mathbf{B}$ , donde  $F$  es un número lo más pequeño posible e inferior al número  $p$  de variables originales. La Figura 15, muestra el esquema del procedimiento.

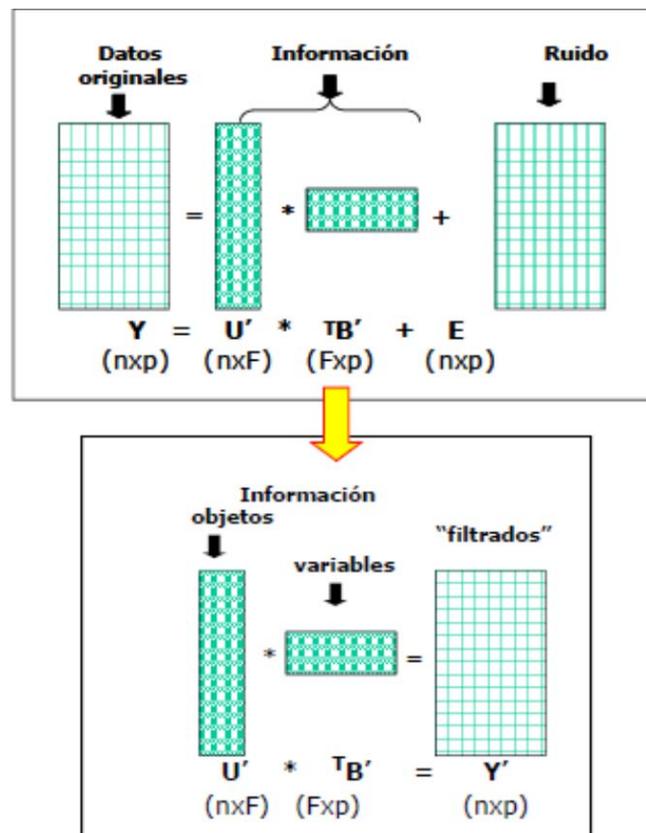


Figura 15- Explicación esquemática del ACP

La representación gráfica de las cargas  $b_{fj}$  permite encontrar similitudes de comportamiento entre las variables originales, mientras que la de las puntuaciones,  $u_{if}$ ,

permite hacer lo mismo para los objetos. En ambos casos, esas similitudes son más difíciles de apreciar si se buscan en la matriz de datos original.

### 1.5.2-Análisis de conglomerados

El análisis de conglomerados o clústeres (AC) es una técnica multivariante que busca agrupar elementos en clases, tratando de lograr la máxima homogeneidad en cada grupo y la mayor diferencias entre los grupos, tanto de muestras como de variables.

El AC se utiliza fundamentalmente como una técnica exploratoria, descriptiva pero no explicativa, y su salida gráfica o dendrograma (Figura 16) permite visualizar de manera fácil e intuitiva las relaciones existentes entre los objetos (residuos) o variables (metales) de la matriz de datos original.

Las relaciones entre objetos o variables se basan en el concepto de distancia, bajo la premisa de que cuanto menor es la distancia entre dos objetos o variables, tanto más parecido es el comportamiento de los mismos. La distancia entre objetos se ha cuantificado mediante la distancia euclídea:

$$d_{AB} = \sqrt{\sum_{j=1}^p (x_{Aj} - x_{Bj})^2}$$

En el caso de las variables la distancia se cuantifica en función del coeficiente de correlación: dos variables que se comporten de forma parecida, estarán correlacionadas positivamente. Así, dadas dos variables  $i$  y  $j$ , la distancia entre ellas se puede cuantificar como:

$$d_{ij} = 1 - r_{ij}$$

A partir de la matriz de distancias, se construye un dendrograma (diagrama en forma de árbol Figura 16), en el cual los objetos o variables se van agrupando en función de su distancia. Existen diversos métodos (*linkage methods*) para construir los dendrogramas), eligiéndose el que produzca los resultados más fáciles de interpretar (usualmente el método de Ward). Hay que hacer notar que, al contrario que en el ACP, la cantidad de información que se representa en un dendrograma de AC es siempre del 100%. También hay una diferencia entre ambos procedimientos ya que el ACP trata de buscar un modelo

matemático para explicar los datos, mientras que el AC se limita a agruparlos en función de su parecido. A pesar de ello, los resultados del AC complementarios de los del ACP y se suelen interpretar conjuntamente.

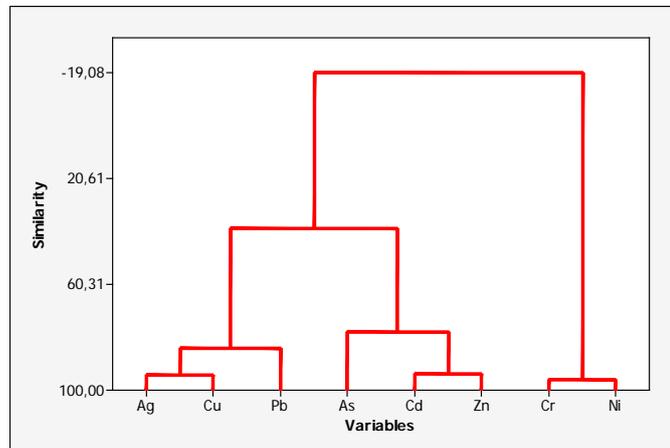


Figura 16.-Ejemplo de dendrograma

En este trabajo, el ACP y el AC se han aplicado a los contenidos totales y pseudo-totales de los elementos en los residuos de jales beneficiados..



## **Capítulo 2**

### **Objetivos**



El presente Trabajo Fin de Grado pretende aportar información acerca del contenido y movilidad de metales tóxicos (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn), en muestras de residuos (jales beneficiados) procedentes del montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas, México), con el objetivo último de contribuir al diagnóstico medioambiental de la zona.

Las muestras fueron proporcionadas por la Dra. Irma Gavilán García de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los objetivos particulares son:

- Obtener información acerca de la composición cristalográfica de las muestras con objeto de evaluar su homogeneidad
- Determinar los contenidos totales de los metales antedichos mediante el empleo de una técnica no destructiva
- Determinar los contenidos movilizables o pseudo-totales, mediante el empleo de la norma US-EPA 3051 (extracción con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$  mediante digestor microondas).
- Obtener una primera evaluación acerca de la peligrosidad medioambiental de los jales beneficiados en base a los valores anteriores
- Tratar de encontrar patrones de similitud (o de diferenciación) entre los metales y las muestras de jales, utilizando todos los resultados anteriormente generados y empleando métodos quimiométricos multivariantes

Las técnicas instrumentales empleadas son:

- Difracción de rayos X para el estudio de la estructura cristalográfica
- Fluorescencia de rayos X para la determinación de los contenidos totales
- Espectrometría ICP-OES para la cuantificación en los extractos de los metales pseudo-totales

En los casos en que fue necesario, las técnicas instrumentales se pusieron a punto y se validaron con el correspondiente Material de Referencia Certificado.

Los datos generados han sido estudiados mediante técnicas estadísticas univariantes y multivariantes, Análisis en Componentes Principales y Análisis de Conglomerados, con objeto de extraer la mayor cantidad de información.

Este trabajo constituye el primer estudio realizado sobre la peligrosidad medioambiental de los jales beneficiados en Tacoaleche y contribuirá por tanto al diagnóstico sobre la situación medioambiental de la zona.

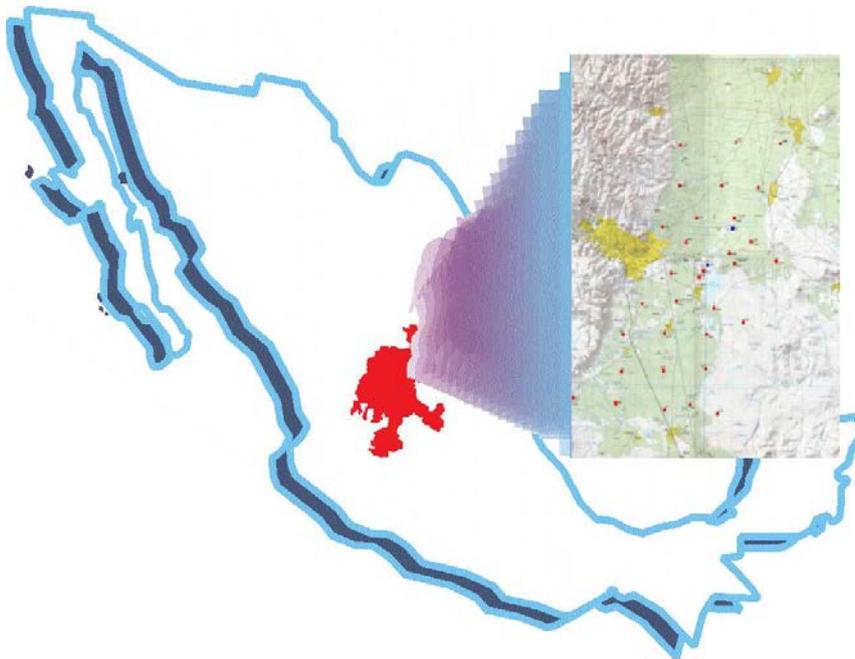
## **Capítulo 3**

### **Materiales y Métodos**



### 3.1. Zona y Procedimiento de muestreo.

Las muestras utilizadas en este estudio proceden de un montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas) en México. La localidad de Tacoaleche está situada en el Municipio de Guadalupe, Estado de Zacatecas/Figura 18) con una superficie de 140 km<sup>2</sup>. Tiene 7978 habitantes. Tacoaleche está a 2120 metros de altitud y se encuentra localizado en la región central de los valles, en la parte sur del Estado de Zacatecas, caracterizada por su situación semidesértica. Limita al norte con los ejidos de San José de la Era, El Lampotal y El Bordo; al este con La Luz y Casa Blanca; al occidente con Saucedá de la Borda; y al Sur con Zóquite y Santa Mónica.



**Figura 17-** Localización esquemática de Zacateas

Las muestras nos fueron proporcionadas por la Dra. Irma Gavilán García de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, que trabaja en colaboración con los Dres. R. Pardo Almudí (tutor de este Trabajo Fin de Grado) y M. Vega Alegre del Departamento de Química Analítica de la UVA.

Las muestras se recogieron en dos cortes del montículo a diferentes profundidades, que van de 1 a 10 m, en intervalos de 1 metro, y que corresponde estrechamente a la actividad de los últimos 10 años.

La metodología de muestreo de suelos contaminados está basada en la Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites, Ontario, Canadá 1996 y la Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006. El método de muestreo consistió en realizar dos cortes (Figuras 18 y 19) en el montículo de jales beneficiados, con una antigüedad de 10 años, tomando una muestra en cada estrato formado por los jales almacenados durante cada año de operación.



Figura 18.- Montículo de jales beneficiados

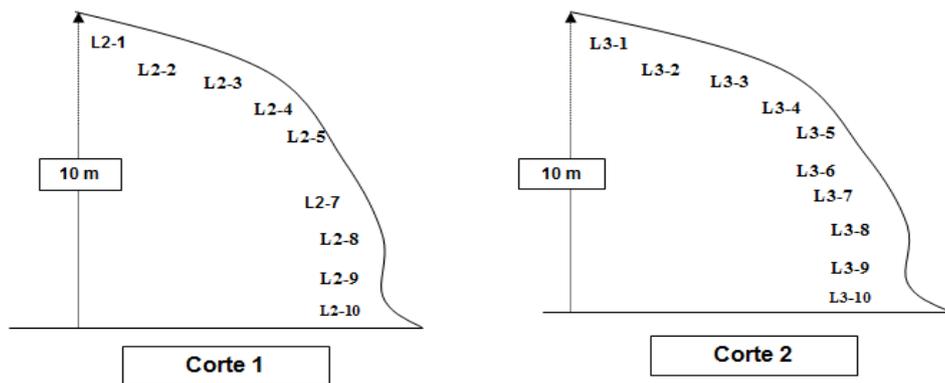


Figura 19.- Cortes realizados al montículo de jales beneficiados.

La numeración de las muestras corresponde a los años de antigüedad de los jales, yendo de los jales con menos años de antigüedad (los últimos jales en el montículo) a los de más años de antigüedad (los primero jales del montículo), como se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1.-** Localización de las muestras L2

CLAVE DE LA MUESTRA	LATITUD, LONGITUD Y ALTITUD	OBSERVACIONES	PROFUNDIDAD
L2 – 1	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	1 año de antigüedad aproximadamente	1 m
L2 – 2	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	2 años de antigüedad aproximadamente	2 m
L2 – 3	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	4 años de antigüedad aproximadamente	3 m
L2 – 4	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	6 años de antigüedad aproximadamente	4 m
L2 – 5	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	8 años de antigüedad aproximadamente	5 m
L2 – 7	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	11 años de antigüedad aproximadamente	7 m
L2 – 8	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	12 años de antigüedad aproximadamente	8 m
L2 – 9	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	14 años de antigüedad aproximadamente	9 m
L2 – 10	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	16 años de antigüedad aproximadamente	10 m

**Tabla 2.-** Localización de las muestras L3

CLAVE DE LA MUESTRA	LATITUD, LONGITUD Y ALTITUD	OBSERVACIONES	PROFUNDIDAD
L3 – 1	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	1 año de antigüedad aproximadamente	1 m
L3 – 2	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	2 años de antigüedad aproximadamente	2 m
L3 – 3	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	4 años de antigüedad aproximadamente	3 m
L3 – 4	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	6 años de antigüedad aproximadamente	4 m
L3 – 5	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	8 años de antigüedad aproximadamente	5 m
L3 – 6	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	10 años de antigüedad aproximadamente	6 m
L3 – 7	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	11 años de antigüedad aproximadamente	7 m
L3 – 8	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	12 años de antigüedad aproximadamente	8 m
L3 – 9	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	14 años de antigüedad aproximadamente	9 m
L3 – 10	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	16 años de antigüedad aproximadamente	10 m

Las muestras fueron desecadas al aire, y trituradas y tamizadas para obtener un tamaño de partícula de 425  $\mu\text{m}$  (0,0165 inch, tamiz malla 40 ASTM). Fueron envasadas en bolsas de plástico etiquetadas y enviadas por vía aérea al departamento de Química Analítica, donde se han analizado tal como se recibieron. Hay que hacer notar que desde México solo se nos facilitaron 19 muestras, faltando la L2-6, extraviada en origen.

### 3.2.- Técnicas de Rayos X

#### 3.2.1.- Preparación de muestra

Para llevar a cabo las dos técnicas de rayos X utilizadas en este trabajo (DRX para obtener las diferentes fases cristalinas y FRX para determinar el contenido total de metales), es preciso una preparación de la muestra diferente en función de la técnica. No obstante en ambos casos se debe proceder a una molienda previa, que se realiza con un molino de discos vibratorio, el cual se emplea para conseguir una molienda ultrafina, reproducible, rápida y sin pérdidas, obteniéndose granos de 20  $\mu\text{m}$ .

El equipo utilizado fue un molino de discos vibratorios RETSCH (Figura 20) ubicado en el LTI de la Uva. Consta de un recipiente de molienda de carburo de tungsteno en cuyo interior posee dos discos concéntricos y está fijado de manera segura sobre un plato vibratorio mediante un gancho a presión. El plato con el recipiente encima efectúa movimientos de vibración circulares horizontalmente. Las herramientas de molienda dentro del recipiente ejercen una acción extrema de presión, fricción y choque sobre la muestra a moler.



Figura 20.- Molino y discos concéntricos

Para Realizar la molienda, se pesan unos 12 g de una de las muestras y se introducen en el recipiente de molienda. Este se coloca en el plato vibratorio y se asegura con el gancho. La molienda dura unos 30 s a 1200 rpm. Cuando ha finalizado, se realiza un traspase de la muestra a un vidrio de reloj y se introduce en una estufa durante 2 h a 100°C con el fin de eliminar toda la humedad presente, que pueda tener la muestra. Este procedimiento se repite con cada una de las muestras.

### 3.2.2.- Preparación para DRX (Caracterización cristalográfica)

La determinación de las fases cristalinas se lleva a cabo mediante DRX. Para ello, se toma un 1 g de muestra molida y se coloca en el portamuestras, Figura 21. Es necesario que la superficie de la muestra que va a ser expuesta a los RX sea completamente uniforme y plana para que no existan problemas de reproducibilidad y el análisis sea representativo. Parapara ello, tras depositar la muestra en el soporte se retira el sobrante y se aplana la superficie con un instrumento plano, quedando la muestra preparada.



Figura 21.-Portamuestras

### 3.2.3- Preparación para FRX (Contenidos totales)

Esta técnica, a diferencia de la DRX, si necesita una preparación de muestra específica en forma de perla o como pastilla (como en este trabajo).Para la preparación de la pastilla, se toman aproximadamente 9 g de muestra molida previamente y secada, se traspasan a un mortero de ágata, como se muestra en la Figura 22. Se añade un aglomerante (elvacite al 20% de acetona) con el fin de obtener una pastilla consistente y evitar que se rompa. Para

ello se añaden 4 mL de aglomerante sobre la muestra en el mortero de ágata. Se remueve y tritura hasta conseguir que la muestra sea totalmente homogénea.

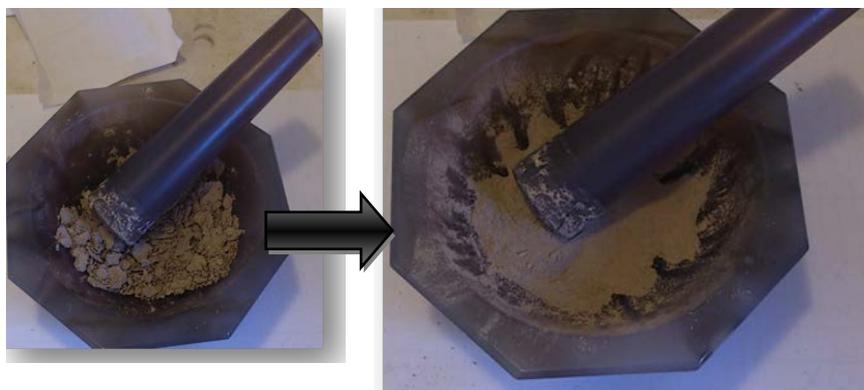


Figura 22.- Proceso de molienda en mortero de ágata

Una vez que la muestra ya es homogénea, la mezcla restante se traspa del mortero a una prensa hidráulica. En este estudio se utilizó una prensa hidráulica Nannetti (Fig 23), perteneciente al LTI de la Uva. Así, se obtiene una pastilla de un diámetro de 40 mm lista para el análisis, Figura 23.



Figura 23.- Pastilla para análisis por FRX

### 3.2.4.- Procedimiento DRX

La DRX permite caracterizar las fases cristalinas presentes en las muestras de jales beneficiados. El análisis se realiza con un equipo de DRX BRUKER D8 DISCOVER situado en el LTI de la Uva (Figura 24). Este equipo está equipado con un generador de rayos X que posee un tubo cerámico de Cu que opera a una potencia de 2,2 KW. El detector que se utiliza para la detección del rayo difractado es de tipo LYNXEYE de Bruker dispersivo de energías.

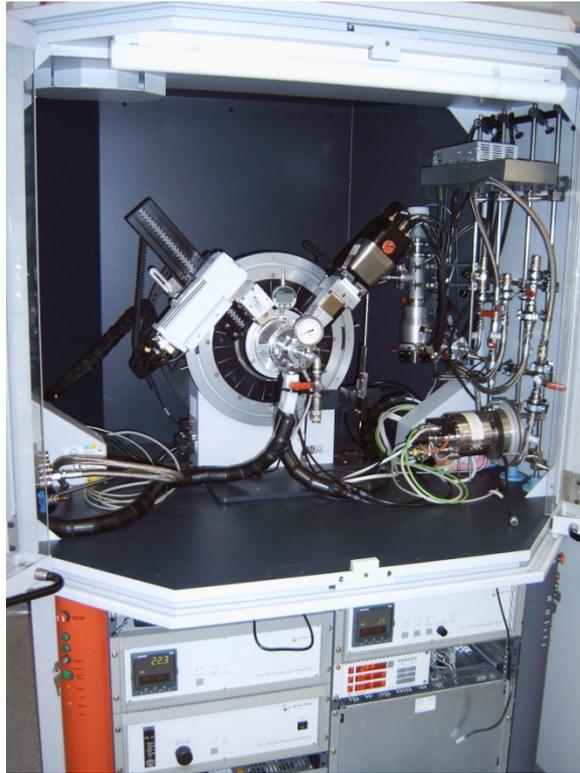


Figura 24- Equipo DRX BRUKER D8 DISCOVER

Los parámetros operacionales del equipo han sido:

- *Tubo catódico de Cu*: Voltaje: 40 kV; Intensidad de corriente: 30 mA
- *Barrido de ángulos  $2\theta$* : Intervalo de medida: desde  $5^\circ$  a  $70^\circ$ ; Tamaño de paso entre medidas:  $0.02^\circ$ ; Tiempo por paso: 0.5 s; Pasos totales: 3180; Tiempo total de medida: 28 min aprox

El software del aparato permite la asignación de las fases cristalinos por comparación de los picos de los espectros con la correspondiente librería.

### 3.2.5.- Procedimiento FRX

La determinación cuantitativa del contenido total de metales se realiza mediante de FRX, con la muestra en forma de pastilla, como se ha explicado anteriormente. El análisis se lleva a cabo con un equipo de FRX X BRUKER S8 TIGER situado en el LTI de la UVa (Figura 25). Este equipo tiene como generador de RX un tubo catódico de Rh que opera a una potencia de 4 Kw Se trata de un equipo dispersivo de longitudes de onda, y para ello contiene cristales analizadores LiF 200, LiF 220, PET y XS-55. Dependiendo del metal que se va a

cuantificar se utilizará uno u otro. La detección de la radiación fluorescente se hace mediante dos detectores: un detector de centellero para detectar la radiación emitida por metales pesados y un detector proporcional para la radiación emitida por metales ligeros. Por tanto es un equipo que se puede utilizar para analizar un amplio rango de metales de la tabla periódica debido a la versatilidad que le proporcionan los dos detectores.



Figura 25.- Equipo FRX X BRUKER S8 TIGER

La cuantificación de la radiación emitida se realiza mediante dos bases de datos de BUKER. Mediante la base de datos QUANT-EXPRESS se realiza el análisis semicuantitativo de los elementos mayoritario. El análisis cuantitativo se realiza con la base de datos GEOQUANT útil para la determinación de trazas geológicas.

### **3.3.- Determinación de contenidos pseudo-totales**

#### **3.3.1.- Preparación de la muestra (Norma US-EPA 3051<sup>a</sup>)**

Como ya se indicó anteriormente, los contenidos movilizables o pseudo-totales se asimilan a los encontrados tras mineralización/extracción de la muestra, ayudada por microondas, con ácidos nítrico y clorhídrico, según la norma US-EPA 3051 (USEPA, 1994) que . Se basa en una digestión acida por horno Microondas. El reactivos es agua regia: ácido nítrico concentrado al 65% y acido clorhídrico concentrado al 37%, en proporción 3:1. Es necesario que los dos ácidos usados sean de calidad P.A, para que no introduzcan contaminación.

El equipo usado es un horno microondas, ETHOS PLUS MILESTONE (Figura 26), que se encuentra en el laboratorio del Departamento de Química Analítica (Facultad de Ciencias de Valladolid). Es un equipo cerrado donde se minimizan las pérdidas energéticas y se evita la entrada de contaminantes externos durante la digestión. Tiene 6 vasos de digestión fabricados en teflón y acompañados de sus correspondientes encamisados. Uno de los vasos es el llamado vaso de control en el que se introduce el termopar, con lo que se controla la temperatura en todo el proceso de digestión. Dicho proceso consta de una rampa de temperatura y una agitación, que se consigue con la semirotación del carrusel donde se sitúan los vasos digestores.

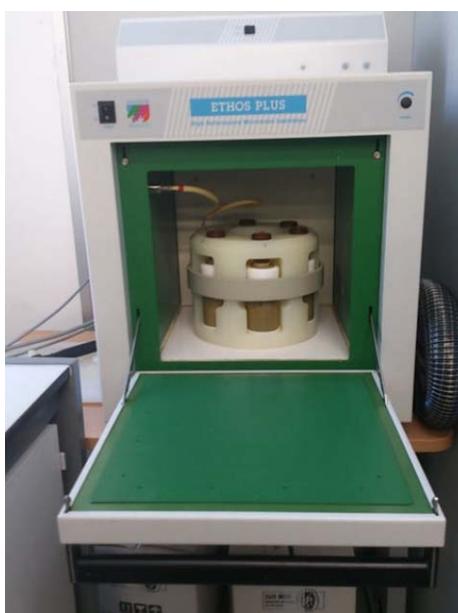


Figura 26-Horno microondas ETHOS PLUS MILESTONE

Material y reactivos usados en la digestión ácida:

- Material general de laboratorio: espátula de plástico, balanza analítica, filtros de nylon, jeringas, botes de polietileno, desionizador, tubos de centrífuga... etc
- Material de vidrio: pesasustancias, embudos cónicos, matraces, vasos de precipitados, probetas, pipetas, cuentagotas... etc
- 6 vasos de digestión de teflón (TFM) con sus correspondientes encamisados (HTC). Recipientes para los vasos de digestión. Rotor segmentado de media presión MPR-600/12S. Rotor segmentado HPR-1000/10S de alta presión. Sonda termopar, tapas y placas adaptadoras Llave dinamométrica calibrada. Adaptador de llave dinamométrica

- Ácido Nítrico concentrado 65 % calidad P.A. Scharlau. Ácido Clorhídrico concentrado 37% calidad. P.A. Merck. Agua de calidad MilliQ. Patrón de referencia certificado Lot No. D054-540

### **Procedimiento experimental**

La digestión se lleva a cabo según la norma EPA-3051a (USEPA, 1994). Se pesan 0.25 g de 5 muestras de residuos en una balanza analítica mediante un pesasustancias apuntando el peso exacto de la pesada. En una campana extractora se traspasa la cantidad pesada dentro de los encamisados de cada uno de los vasos de digestión. Posteriormente se añaden 4,5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado al 65% de calidad P.A. y 1,5 ml de HCl concentrado al 37% mediante dos pipetas de 5 y 2 ml respectivamente, intentando arrastrar los restos de muestra que hayan quedado por las paredes de los encamisados. Los vasos de digestión se cierran a presión con sus correspondientes tapas y placas adaptadoras dentro de sus recipientes mediante una llave dinanométrica, dichos vasos se introducen en el DIGESTOR DE MICROONDAS ETHOS PLUS MILESTONE. Las condiciones se controlan mediante un vaso de control, que va provisto de una sonda de temperatura y en el que se introduce una de las muestras. Se debe de analizar junto con las muestras un blanco de digestión, formado por las mismas cantidades de reactivos, pero sin introducir muestra.

El proceso de digestión se controla mediante un ordenador acoplado al horno microondas mediante que controla la potencia de microondas necesaria para conseguir la rampa de temperaturas utilizada en el proceso. En esta rampa, la temperatura comienza ascendiendo hasta alcanzar  $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ , consiguiéndolo en aproximadamente 5,5 minutos. Seguidamente, se mantiene constante la temperatura a  $180\pm 2^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de 10 min, debido a la existencia de una radiación de microondas constante. Pasado este tiempo, se corta la aplicación de radiación microondas y se deja que la temperatura descienda progresivamente hasta  $40^{\circ}\text{C}$ . El tiempo de descenso suele durar aproximadamente 1h, después de ese tiempo el proceso de digestión queda finalizado.

Una vez terminada la digestión, se dejan los vasos enfriar unos minutos, cuando ya están fríos se sacan del digestor y se abren mediante una llave dinanométrica. Después se llevan a una campana extractora y se quitan las tapas dejándolos abiertos durante unos 10

minutos, para que se vayan todos los vapores tóxicos amarillentos correspondientes a la formación del óxido nitroso durante la digestión de los residuos.

Más tarde se procede al trasvase del contenido de los vasos de digestión con ayuda de embudos cónicos de pequeño tamaño a matraces aforados de 25 ml, se añade agua mQ y se enrasan. Lo que nos interesa, para medir luego las muestras a través del ICP-OES, es tener las muestras líquidas sin nada sólido, por tanto se traspasa a tubos de centrifuga; éstos se introducen en una centrifuga ALC Centrifuge PK120 (Figura 27) durante 10 min a 3800 rpm. Posteriormente se retiran los tubos y se procede a filtrar la disolución sobrenadante con filtros de jeringa de 0,45  $\mu\text{m}$  (rellenando primero la jeringa con el sobrenadante y forzándolo a pasar por el filtro) pasándolos a botes de polietileno en los que se conservan las muestras para su posterior análisis. Las muestras digeridas deben conservarse mediante refrigeración a una temperatura de aproximadamente 4°C para evitar su degradación y posible contaminación.

Todo este proceso se realiza por duplicado para cada una de las muestras de residuos. Por último se procedió a realizar el mismo proceso pero con un Material de referencia Certificado replicado 5 veces.



**Figura 27.-** Equipo de Centrifuga.

### 3.3.2.- Determinación de los elementos mediante ICP-OES

El equipo utilizado es un ICP-OES Varian 725ES ubicado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la UVA, como el que se muestra en la Figura 28.



Figura 28.- Espectrómetro ICP-OES Varian 725E

Los parámetros operacionales del ICP-OES para el análisis de los contenidos pseudo-totales fueron los siguientes:

- - Potencia: 1,20 Kw
- - Flujo de plasma: 15,0 L/min
- - Flujo auxiliar: 1,50 L/min
- - Presión del nebulizador: 200 kPa
- - Altura visión de la antorcha: 10 mm
- - Tiempo de lectura por réplica: 15 s
- - Retraso estabilización del instrumento 15 s
- - Retraso de toma de muestra: 25 s
- - Velocidad de bomba: 7 rpm
- - Tiempo máximo de lavado: 20 s
- - Número de replicas: 3

Los elementos se miden a dos longitudes de onda diferente cada uno, según se muestra en la Tabla 3

Tabla 3.- Longitudes de onda (nm) de medida de cada metal mediante ICP-OES

Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
328.068	188.980	226.052	267.716	324.754	221.648	220.353	202.548
338.289	193.696	214.439	283.563	327.395	231.604	283.305	213.857

Para calibrar el equipo de ICP-OES se prepara un patrón multielemental de SCHARLAB de 26 elementos, de concentración 1000 ppm o mg/L en ácido nítrico. A partir de él, se preparan disoluciones por pesada de 0.053, 0.992, 0.2498, 0.7538, 2.4410 mg/L. Como dicho patrón no contenía plata, se preparó una disolución madre a partir de nitrato de plata, conteniendo 1000 mg/L de Ag. En este caso, la línea de calibrado contenía disoluciones de 0.0275, 0.0520, 0.1069, 0.2761, 0.4703, 0.7286, 1.0223,

De esta forma se obtiene para cada elemento estudiado una línea de calibrado, seleccionando las longitudes de onda correspondientes a cada elemento en función de sus interferencias. La Tabla 4 muestra un resumen de las líneas de calibrado que se obtienen en el experimento.

Tabla 4- Parámetros típicos de líneas de calibrado de ICP-OES

Elemento	$\lambda$ (nm)	Ordenada en el origen (I)		Pendiente (I.L/mg)		$r^2$
		valor	Intervalo	valor	Intervalo	
Ag	328.068	4,52	-0,61-9,65	2589,20	2578,69-2599,79	0,999
As	193.696	4,00	3,33-4,68	45,76	45,17-46-34	0,999
Cd	226.052	16,83	-2,67-36,32	2208,20	2148,66-2267,71	0,999
Cr	267.716	16,99	5,47-28,50	1961,10	1955,67-1966,61	0,999
Cu	324.754	41,99	20,63-63,35	1704,10	1699,14-1709,13	0,999
Ni	231.604	7,70	5,88-9,51	222,16	220,43-223,88	0,999
Pb	283.305	15,14	1,20-29,07	58,68	57,97-59,39	0,999
Zn	202.548	212,37	-74,14-498,88	937,95	923,35 -952,5489	0,999

Como ejemplo en la Figura 15 se muestran las líneas de calibrado correspondientes al Cu y a la Ag.

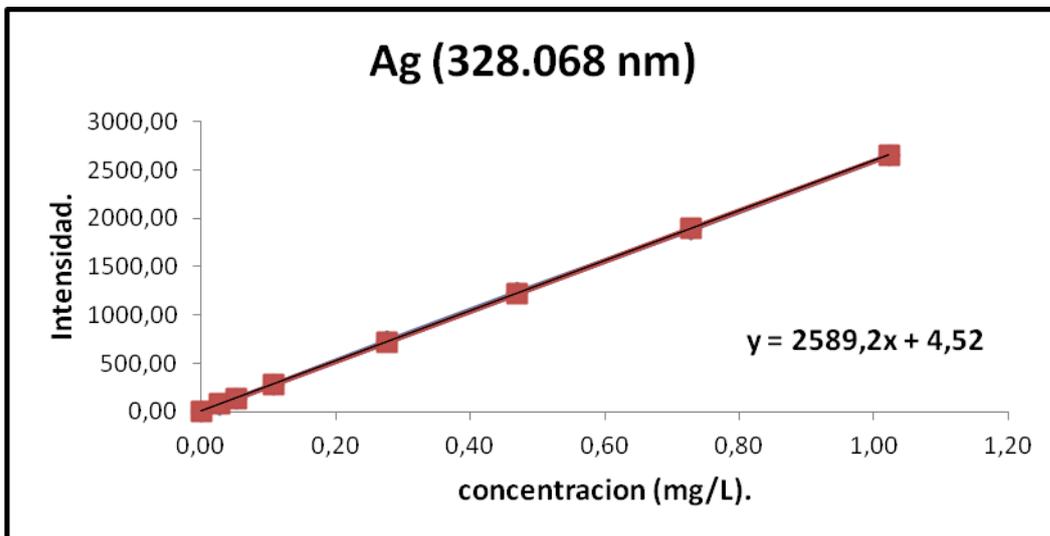
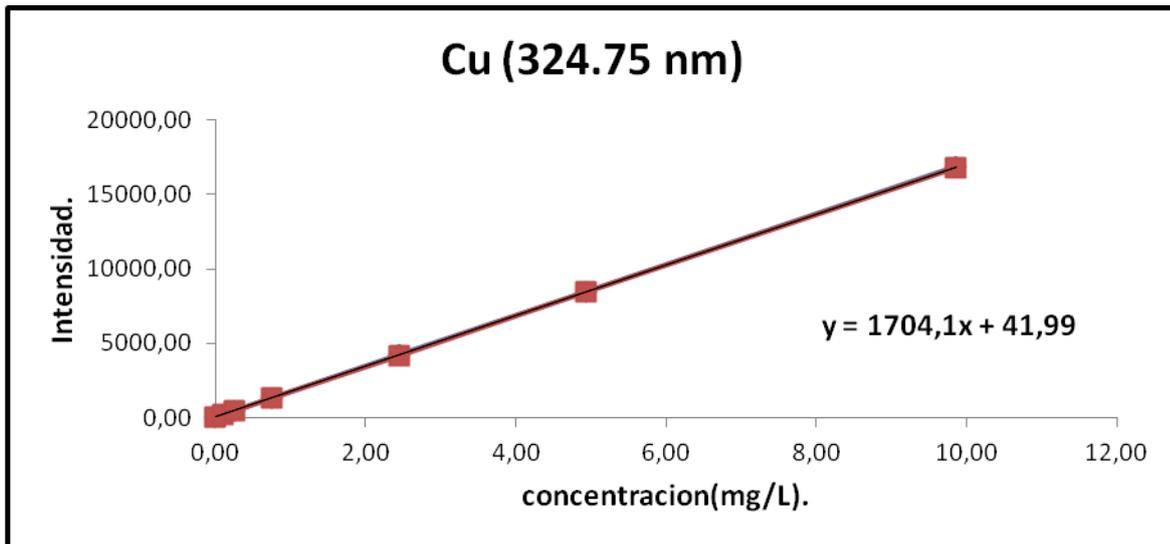


Figura 15-Líneas de calibrado de Cu y Ag mediante ICP-OES

Los límites de detección (LOD) para cada elemento, fueron calculados a partir de la siguiente expresión:

$$x_{LD} = \frac{3,29 * s}{b_1}$$

Siendo  $s$  el error típico del ajuste y  $b_1$  la pendiente de la línea de calibrado para cada elemento. La Tabla 5 muestra los valores de límites de detección obtenidos en mg/kg.

Tabla 5.- Límites de detección (mg/kg) para ICP-OES

Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0,005	0,025	0,020	0,016	0,034	0,019	0,966	1,341

### 3.3.3.- Validación de los procedimientos

El procedimiento US-EPA-3051<sup>a</sup> asociado a la determinación por ICP-OESW fue validado con el Material de Referencia Certificado, ERA 540 (Lot No. D054 Method 3051 HNO<sub>3</sub>, HCl). La Tabla 6 muestra los resultados finales obtenidos. Como se puede comprobar, para la validación del MRC 540 en todos los casos la concentración hallada entra dentro del intervalo certificado, por lo que la validación es satisfactoria.

Tabla 6.- Valores certificados y obtenidos en la validación del MRC 540

Elemento	Valor certificado mg/kg	Intervalo certificado	Concentración hallada
Ag	95,6	53,7 - 138	81,53
Cd	96,3	80,6 - 112	99,08
Cr	125	102 - 148	139,22
Cu	82,7	69,1 - 96,3	80,82
Ni	105	84,5 - 125	105,42
Pb	116	107 - 145	108,02
Zn	117	97,2 - 137	98,18

### 3.4.- Determinación directa de mercurio total

El mercurio total de una muestra se cuantifica, como se explica en la introducción, a través del analizador DMA-80 de MILESTONE, ubicado en el LTI de la UVa (Figura 16)

El material utilizado fue:

- Navecillas de pesada; -Espátula de plástico;-Material de Referencia.



Figura 16.- Analizador directo de Hg Milestone DMA 80

### Procedimiento operatorio

Se pesa cada navicilla en la balanza analítica, se tara a 0,0000g y se incorporan a la misma alrededor de 0,1g de muestra, anotando el peso exacto. Se transfieren al equipo, se introduce la identificación de cada muestra y su masa exacta. Al finalizar se selecciona el programa adecuado en el controlador y se da comienzo al análisis. De vez en cuando se introducen navicillas vacías (muestras aire) para que el equipo se limpie de impurezas.

Al finalizar todas las medidas, el equipo presenta uno por uno los espectros de absorción de cada muestra, y cuantifica su altura de pico. Se genera entonces una tabla en la pantalla, donde se muestra la concentración de mercurio en cada una de las muestras analizadas.

Este procedimiento se aplica tanto a las muestras como a una serie de Materiales de referencia Certificados, que se analizan a la vez y que sirven para realizar la correspondiente línea de calibrado. La Tabla 7 y la Figura 20 muestran una de las líneas de calibrado a modo de ejemplo

Tabla 7.- Ejemplo de línea de calibrado del analizador de mercurio

Hg(ng)	Absorbancia
25,04	0,0223
50,69	0,0444
152,08	0,1283
399,68	0,3108
999,20	0,6446

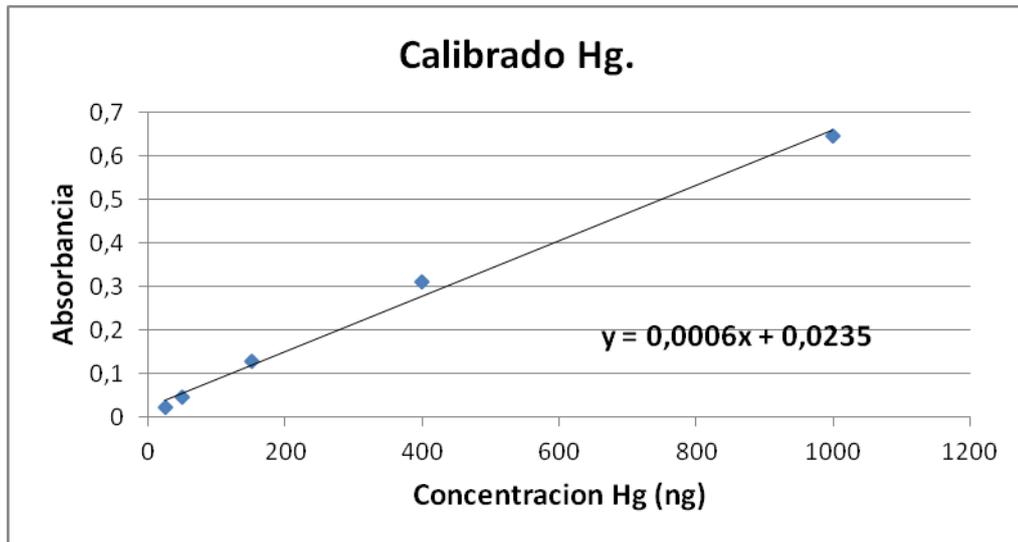


Figura 18- Ejemplo de línea de calibrado del analizador de mercurio

### 3.5.- Herramientas informáticas

Los cálculos numéricos y estadísticos han sido realizados mediante EXCEL 2010, STATSGRAPHICS Centurion XVI y MINITAB 16.



## **Capítulo 4**

### **Resultados y Discusión**



#### 4.1.- Caracterización de las muestras

Cada una de las 19 muestras, se caracterizaron por Difracción de rayos X (DRX), encontrando en todos los casos una información sobre la composición mineralógica similar, en base a la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasa (Anortita, Albita), como se observa en la siguiente Tabla 8.

**Tabla 8.-** Composición mineralógica de las muestras

<b><u>Muestras L2-1 a L2-10</u></b>		
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	A
Plagioclasas(Anortita, Albita)	(CaNa)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	B-M *
Feldespato de potasio	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	B *
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B
Yeso	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	B
Anfibol (Actiniolita)	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	I
Clorita	(Fe,Mg) <sub>5</sub> Al(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	I
Piroxenos (Diopsido)	CaMg Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	I
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	I
<b><u>Muestras L3-1 a L3-10</u></b>		
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	A
Plagioclasas(Anortita, Albita)	(CaNa)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	B-M *
Feldespato de potasio	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	B *
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B
Yeso	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	B
Anfibol (Actiniolita)	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	I
Clorita	(Fe,Mg) <sub>5</sub> Al(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	I
Piroxenos (Diopsido)	CaMg Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	I
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	I
Concentración estimada: A=Alta    M=Media    B= Baja    I= Indicios		
* Feldespatos de Sodio y Calcio (plagioclasas) y de potasio. Suelen ir asociados al cuarzo y hay muchas variedades con picos muy similares.		

La técnica de Difracción de rayos X da lugar a una serie de difractogramas para cada una de las muestras. Tomando dos de los difractogramas correspondientes a las muestras L2-1 y L3-1 (figuras 19 y 20), en ellos se observa la información obtenida en la Tabla 8, pudiendo afirmar que todas las muestras son iguales, obteniendo composiciones mineralógicas uniformes. Que todas las muestras sean iguales puede ser debido a que en un principio eran todas iguales o a que después del proceso químico mediante el cual se trataron, todas ellas se hayan igualado.

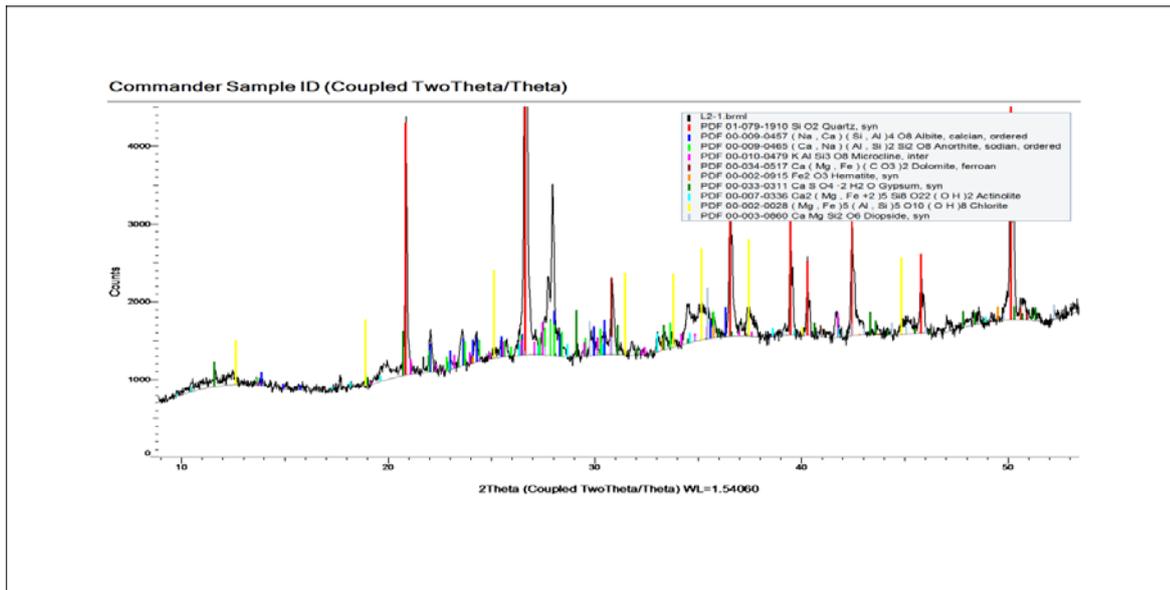


Figura 19.-Difractograma muestra L2-1

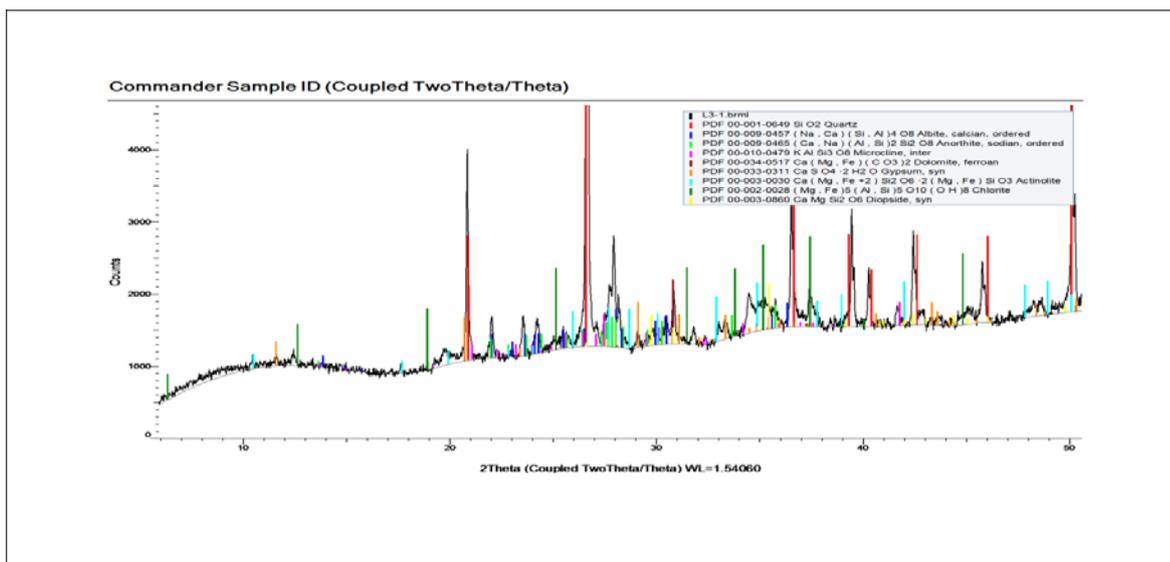


Figura 20.-Difractograma muestra L3-1

## 4.2.- Contenidos totales

Los contenidos totales obtenidos mediante Fluorescencia de Rayos X son los que se muestran en la Tabla 9. Los correspondientes a Ag y Cd son semicuantitativos, ya que no existían patrones internos de dichos elementos en el equipo usado.

Tabla 9.- Contenido total de metales por FRX (mg/Kg)

Muestra	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
L2-1	60	162	40	235	747	122	2110	4044
L2-2	90	221	50	167	923	104	3221	4832
L2-3	60	162	-	208	723	102	2482	3234
L2-4	40	138	-	239	625	121	1909	2946
L2-5	60	134	-	246	669	126	1841	3526
L2-7	40	146	20	250	691	130	1902	3456
L2-8	30	137	20	248	661	124	1915	3419
L2-9	30	139	-	255	635	122	1955	3210
L2-10	40	142	20	242	714	124	2015	3943
L3-1	60	145	20	246	709	124	2101	3888
L3-2	70	136	20	268	780	133	1859	4433
L3-3	60	133	20	246	771	131	1846	4382
L3-4	80	137	10	226	707	130	2021	3701
L3-5	50	142	10	238	713	126	1944	4105
L3-6	50	174	20	249	668	136	1855	4078
L3-7	60	161	20	245	655	131	1845	4079
L3-8	40	168	20	241	703	131	1976	4389
L3-9	50	166	20	248	652	133	1813	4172
L3-10	20	155	20	249	621	137	1644	3689

### 4.2.1. Análisis estadístico univariante

La Tabla 10 muestra un resumen de los parámetros estadísticos más habituales, de los contenidos pseudototales de las muestras de residuos analizadas. La Figura 21 por su parte, muestra un gráfico de caja y bigotes (box-plot) de los contenidos totales, que permite una mejor visualización de dichos parámetros. Las concentraciones de Pb y Zn fueron divididos respectivamente por 5 y por 10.

Tabla 10.- Resumen de parámetros estadísticos univariantes

Muestra	Elemento							
	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Media	52,11	152,53	17,37	239,26	703,53	125,63	2013,37	3869,79
Mediana	50,00	145,00	20,00	246,00	703,00	126,00	1915,00	3943,00
Desv. típica	17,51	21,11	12,84	21,22	69,99	9,29	337,41	488,28
Varianza	306,4	445,71	164,91	450,32	4899,04	86,25	113845,3	238419,2
Curtosis	0,08	5,36	1,47	7,54	4,52	2,36	9,60	-0,46
Asimetría	0,27	2,01	0,73	-2,45	1,74	-1,51	2,88	-0,07
Rango	70,00	88,00	50,00	101,00	302,00	35,00	1577,00	1886,00
Mínimo	20,00	133,00	0,00	167,00	621,00	102,00	1644,00	2946,00
Máximo	90,00	221,00	50,00	268,00	923,00	137,00	3221,00	4832,00

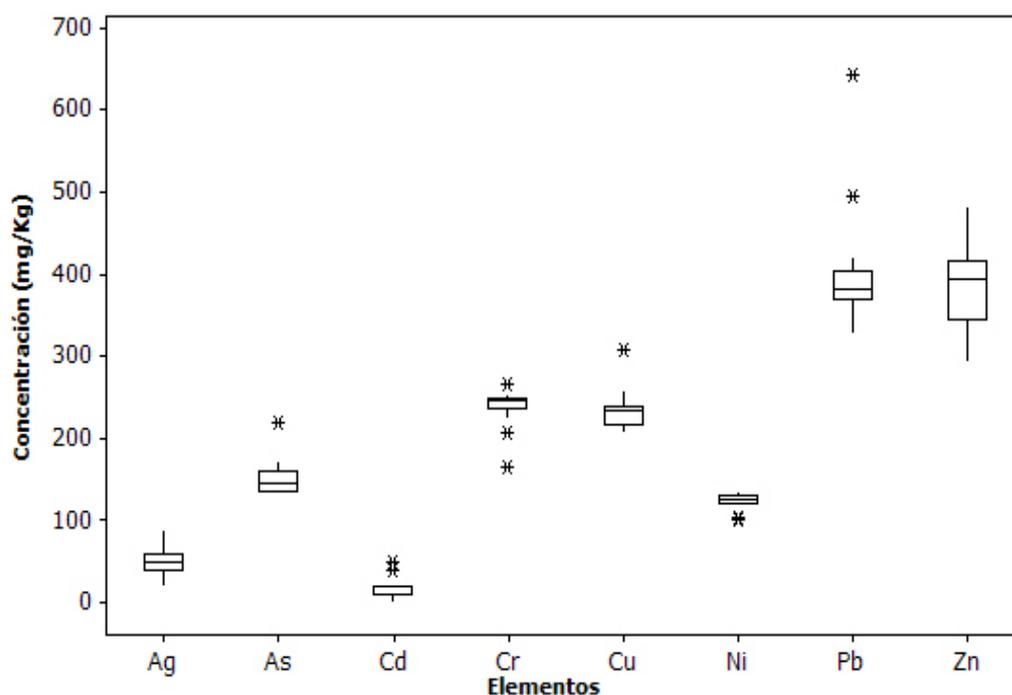


Figura 21.- Gráficos de caja y bigotes (boxplots) de los contenidos totales

En el gráfico se observa que Pb y Zn aparecen a niveles con un orden de magnitud más grande que el resto de los elementos. Algunos elementos presentan distribuciones sesgadas, con colas hacia valores elevados como Ag, As, Cu y Pb debido a que poseen coeficientes de sesgo positivos, y sus medias son mayores que las medianas. En cambio, Cr,

Ni y Zn no presentan distribuciones sesgadas. En el gráfico se observa la existencia de varios elementos anómalos a excepción de Ag y Zn.

#### 4.2.2.- Análisis en Componentes principales

El primer paso para este análisis (aunque transparente al usuario en los paquetes estadísticos habituales) es la construcción de la matriz de correlación de las variables, que en nuestro caso aparece en la Tabla 11, con los valores significativos en negrita.

Tabla 11- **Matriz de correlación de los contenidos totales**

Elemento	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ag	1							
As	0,365	1						
Cd	0,383	0,760	1					
Cr	<b>-0,559</b>	<b>-0,727</b>	<b>-0,678</b>	1				
Cu	<b>0,746</b>	<b>0,530</b>	<b>0,678</b>	<b>-0,661</b>	1			
Ni	-0,354	-0,403	<b>-0,734</b>	<b>0,786</b>	<b>-0,494</b>	1		
Pb	<b>0,598</b>	<b>0,722</b>	<b>0,770</b>	<b>-0,926</b>	<b>0,784</b>	<b>-0,848</b>	1	
Zn	<b>0,514</b>	<b>0,527</b>	<b>0,490</b>	<b>-0,238</b>	<b>0,686</b>	0,140	0,302	1

El valor r crítico para un  $\alpha = 0,05$  y  $19-2= 17$  g.d.l. el valor es 0,456. Todos los valores absolutos de r por encima de dicho valor crítico implican correlación significativa. Solo hay 5 parejas no significativamente correlacionadas el Pb y el Cu parecen ser los elementos más correlacionados con el resto.

El siguiente paso es la extracción de los valores propios,  $\lambda_i$ , de la matriz de correlación. El interés radica en que a partir de ellos se conoce la cantidad de varianza o información que explicará cada uno de los nuevas variables o factores. Los valores encontrados aparecen en la Tabla 12.

Tabla 12- **Valores propios y varianza explicada de los contenidos totales**

<b>Factor</b>	<b>Valor propio</b>	<b>% varianza</b>	<b>% varianza acumulada</b>
<b>1</b>	<b>4,84</b>	60,50	60,50
<b>2</b>	<b>1,70</b>	21,26	81,80
<b>3</b>	0,80	9,96	91,71
<b>4</b>	0,33	4,14	95,86
<b>5</b>	0,18	2,23	98,09
<b>6</b>	0,09	1,16	99,25
<b>7</b>	0,04	0,55	99,80
<b>8</b>	0,02	0,20	100

Se consideran valores significativos aquellos cuyo valor  $\lambda > 1$ , ya que quiere decir que explican más información que una variable original. En este caso los dos primeros factores serían significativos, y entre los dos se explica el 81,76 % de la información de la tabla original de los contenidos totales (Tabla 9).

Otra forma de elegir los componentes o factores significativos es el gráfico de sedimentación o Scree (Figura 22), donde se representa los valores propios en función del número del factor y se eligen aquellos que superen el umbral de uno.

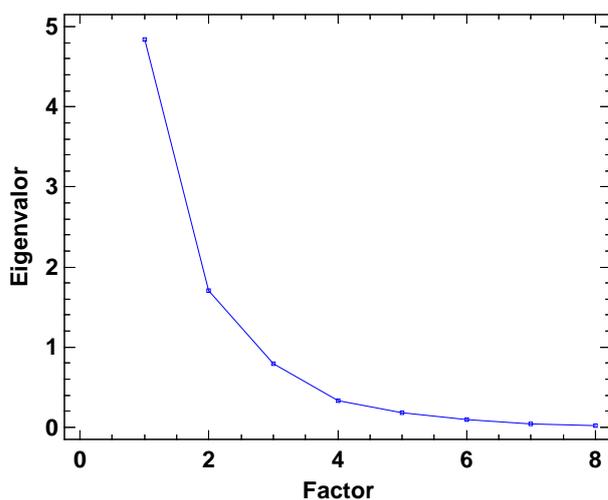


Figura 22.- **Gráfico de sedimentación de los contenidos totales**

El siguiente paso del A.C.P. es la construcción de la matriz de cargas (loadings) es decir de los coeficientes que permiten obtener los valores (o puntuaciones de las nuevas variables), que aparece en la Tabla 13.

Tabla 13.- Matriz de cargas (loadings) de los contenidos totales

Columna1	Factor o componente							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Ag</b>	<b>0,724</b>	0,084	0,607	-0,256	-0,174	0,068	0,020	-0,002
<b>As</b>	<b>0,801</b>	0,094	-0,492	-0,298	0,043	0,110	-0,054	-0,037
<b>Cd</b>	<b>0,684</b>	0,559	-0,300	0,237	-0,265	0,006	0,043	0,003
<b>Cr</b>	<b>-0,874</b>	0,380	0,106	0,134	0,028	0,245	-0,036	0,013
<b>Cu</b>	<b>0,898</b>	0,161	0,277	0,258	0,091	-0,030	-0,114	-0,052
<b>Ni</b>	-0,640	<b>0,726</b>	0,003	-0,180	-0,062	-0,118	-0,110	0,031
<b>Pb</b>	<b>0,929</b>	-0,341	-0,045	0,057	0,026	0,034	-0,061	0,101
<b>Zn</b>	0,602	<b>0,746</b>	0,081	-0,034	0,251	-0,014	0,094	0,023
<b>Valor propio</b>	<b>4,84</b>	<b>1,70</b>	0,80	0,33	0,18	0,09	0,04	0,02
<b>% varianza</b>	<b>60,50</b>	<b>21,26</b>	9,96	4,14	2,23	1,16	0,55	0,20
<b>% V. acumulada</b>	<b>60,50</b>	<b>81,76</b>	91,71	95,86	98,09	99,25	99,80	100

En dicha tabla aparecen en negrilla los valores mínimos de los coeficientes para cada elemento analizado. Se observa que casi todos ellos, aparecen concentrados en el primer factor, mientras que el Ni y Zn lo están en el segundo. La representación gráfica de las cargas de los dos primeros factores, permitirá visualizar un 81,76 % de las relaciones entre los elementos analizados, tal como se expone en la Figura 23, en la que se observa que el Ni y Cr tienen un comportamiento muy diferente con respecto al Pb, Ag, As y Cu, y estos a su vez tienen un comportamiento diferente con respecto al Cd y Zn, pero mucho más aun con respecto al Ni y al Cr. Esto se debe a la concentración de estos elementos en la misma zona de la gráfica, cuanto más concentrados estén esos elementos en una zona del gráfico, su comportamiento será mucho más parecido. Por tanto, se observan tres agrupaciones de elementos Pb-Ag-As-Cu, Cd-Zn y Ni-Cr.

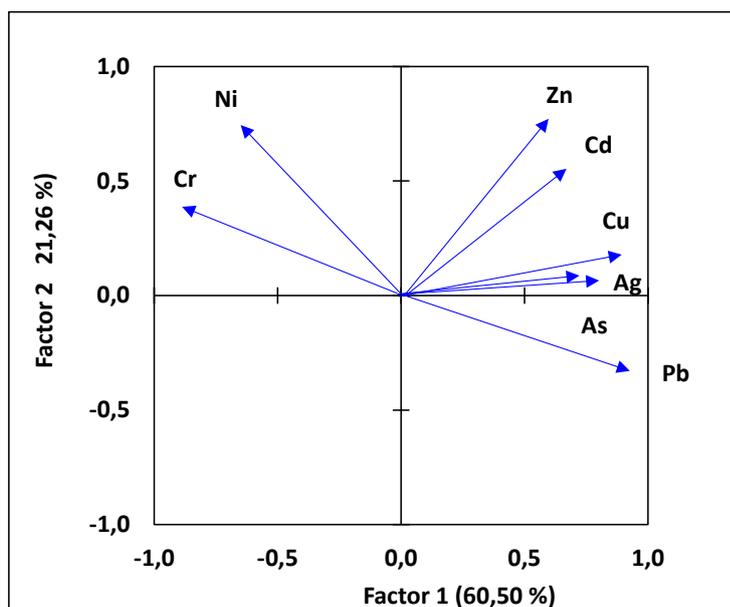


Figura 23- Gráfico de cargas contenidas totales

A continuación se construyen las nuevas variables para cada una de las muestras, lo que da lugar a la llamada matriz de puntuaciones (scores), que se muestra en la Tabla 14. La representación gráfica de los dos primeros componentes (Figura 24), explica un 81,76 % de la información presente en la Tabla 9, en lo correspondiente a las relaciones entre las muestras analizadas.

Como se puede observar en la Figura 24, hay una diferenciación de las muestras a lo largo del eje de ordenadas que parece estar relacionada con diferencias entre las dos zonas de muestreo, pues unas, grupo L2, tienden a estar en la parte de abajo (a excepción de L2-1), mientras las L3 se ubican en la parte de arriba del gráfico. También se observa que casi todas las muestras se agrupan en la zona central del gráfico, con las excepciones de las muestras L2-2 y L2-3

Tabla 14.-Matriz de puntuaciones de los contenidos totales

Muestra	Factor o componente							
	1	2	3	4	5	6	7	8
L2-1	3,36	0,97	-0,31	-0,38	0,35	0,07	-0,06	-0,02
L2-2	17,70	-0,32	-0,55	0,01	-0,01	-0,04	0,03	0,01
L2-3	3,43	-4,49	0,20	0,11	-0,15	0,07	-0,02	-0,02
L2-4	-4,08	-2,73	-0,13	0,09	0,11	-0,03	0,01	-0,01
L2-5	-2,95	-1,08	0,97	0,27	-0,01	0,01	0,00	-0,01
L2-7	-2,33	0,01	-0,38	-0,26	0,20	-0,01	0,10	-0,01
L2-8	-2,98	-0,72	-0,65	-0,54	0,14	-0,02	-0,03	0,01
L2-9	-4,60	-2,03	-0,34	-0,15	-0,16	0,10	0,04	0,02
L2-10	-0,53	0,07	-0,17	-0,46	-0,11	-0,05	-0,03	0,01
L3-1	0,35	0,06	0,43	-0,15	0,11	0,10	-0,02	0,03
L3-2	-0,19	2,41	1,51	-0,28	-0,10	0,16	0,05	-0,01
L3-3	0,11	1,71	1,08	-0,33	-0,14	-0,12	-0,01	-0,02
L3-4	0,27	-0,41	1,42	0,47	0,29	-0,18	0,02	0,02
L3-5	-0,63	0,08	0,42	-0,03	-0,27	-0,10	-0,04	0,00
L3-6	-0,88	1,58	-0,67	0,54	0,00	0,08	0,06	-0,01
L3-7	-0,65	1,09	-0,09	0,48	0,11	0,07	-0,07	0,00
L3-8	0,32	1,41	-0,74	0,13	-0,33	-0,03	0,00	0,01
L3-9	-1,14	1,44	-0,53	0,44	-0,03	0,06	-0,05	0,00
L3-10	-4,58	0,94	-1,49	0,03	0,02	-0,14	0,02	-0,01
<b>Valor propio</b>	<b>4,84</b>	<b>1,70</b>	0,80	0,33	0,18	0,09	0,04	0,02
<b>%Varianza</b>	<b>60,50</b>	<b>21,26</b>	9,96	4,14	2,23	1,16	0,55	0,20
<b>%V. acumulada</b>	<b>60,50</b>	<b>81,76</b>	91,71	95,86	98,09	99,25	99,80	100

Una información más completa de las relaciones entre muestras y metales, la proporciona el denominado gráfico bivariado, en el que se representan de manera conjunta y un mismo espacio abstracto, las cargas de las variables (metales analizados) y las puntuaciones de las muestras (residuos). La Figura 28 muestra dicha gráfica.

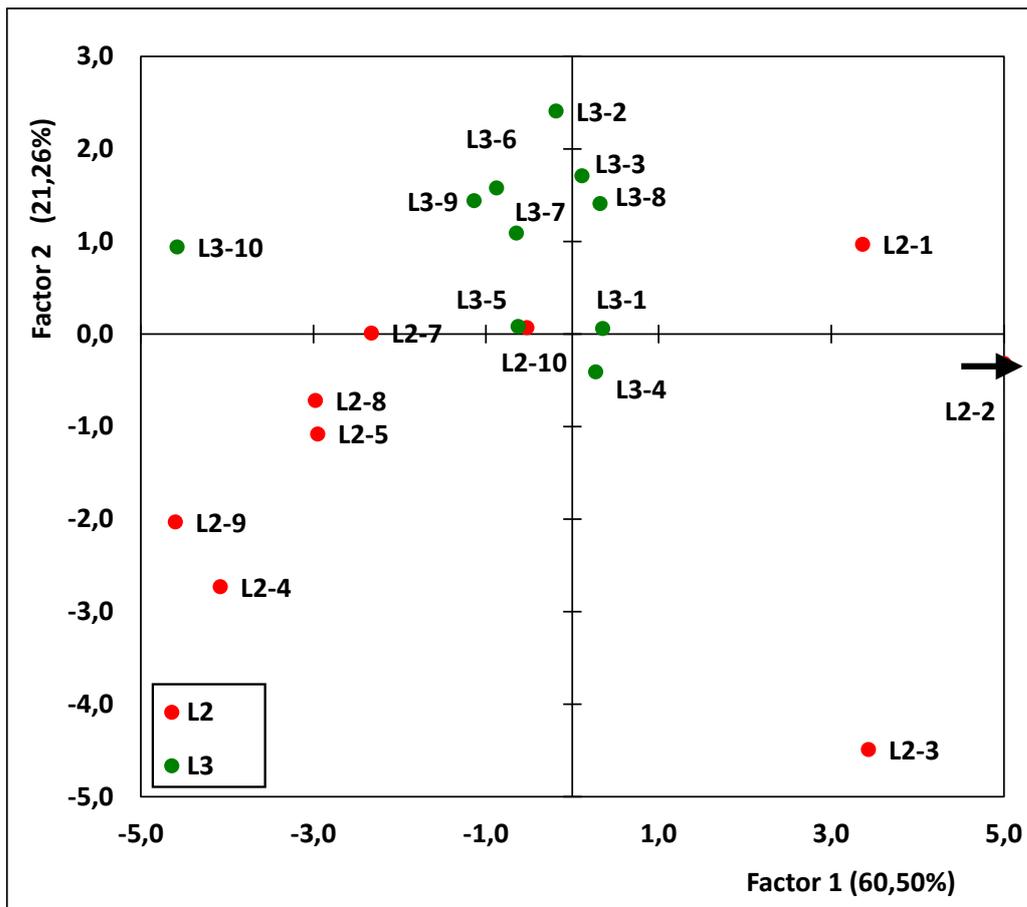


Figura 24-Gráfico de puntuaciones de contenidos totales

La interpretación del gráfico bivariado es igual de intuitiva que en los dos casos anteriores. Así, las muestras que aparezcan en la misma zona del espacio abstracto que los elementos analizados, tendrán en general valores elevados en esos elementos. En nuestro caso, se aprecia que las muestras L3 (con excepción de la L3-4) se encuentran más cerca de los elementos analizados, pues se encuentran en la zona del gráfico al que éstos “apuntan”. Las muestras L2 (con excepción de la L2-1 y la L2-2 que acompañan a las L3) aparecen en una oposición opuesta a los elementos. Esto significa que, en general, las muestras L3 tienen contenidos totales más altos que las muestras L2.

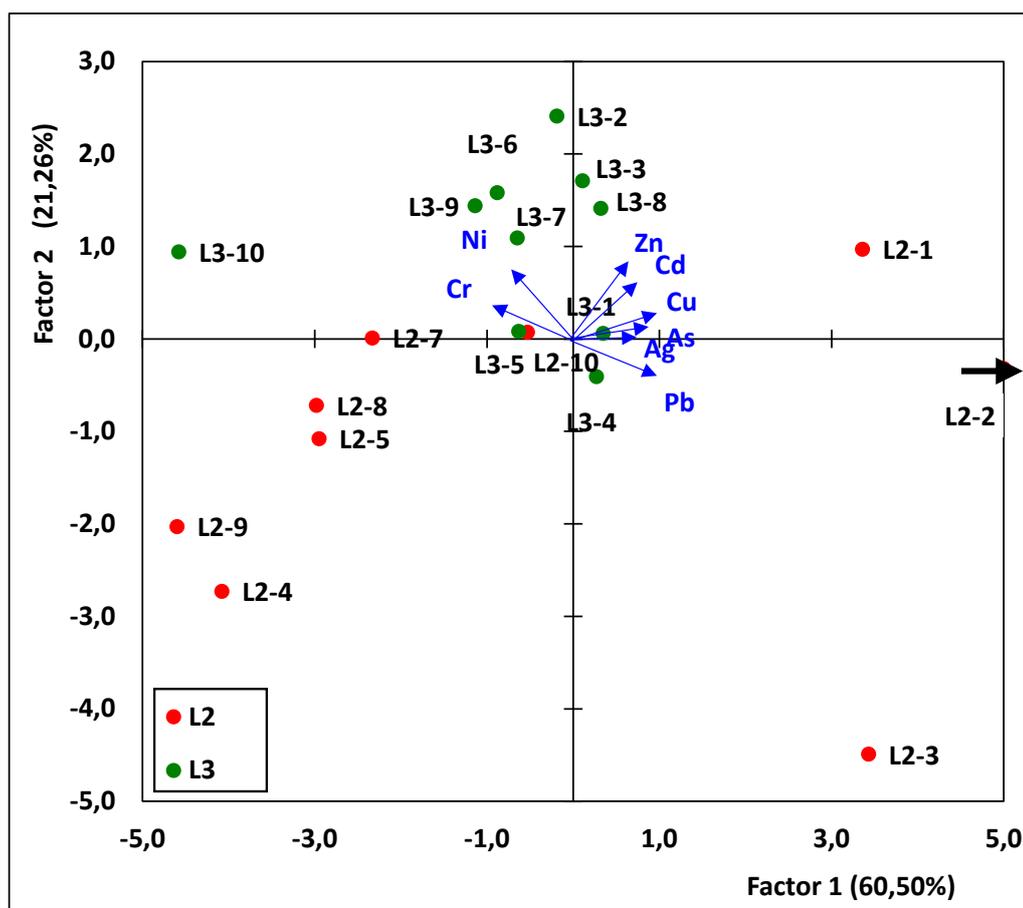


Figura 25-Gráfico total contenidos totales

Todas estas conclusiones deben ser matizadas por el hecho de que el modelo de ACP con dos factores que hemos estado describiendo, deja sin explicar un 18,25 % de la información de la Tabla 9.

#### 4.2.3.- -Análisis de conglomerados.

Al contrario que en el método de análisis multivariante anterior, el análisis de conglomerados no trata de buscar un modelo matemático para conocer la información, sino que simplemente se trata de presentar dicha información en forma de dendrograma, o diagrama en forma de árbol, en el que las variables (metales) o los objetos (muestra de sedimento) aparecen situados en función de su similitud.

En primer lugar se presenta en la Figura 26, el dendrograma correspondiente a los elementos analizados obtenido mediante el método de Ward, que origina los mejores

resultados visuales, ya que minimiza la separación entre variables que se parecen mucho, a la vez que maximiza las diferencias entre las que se parecen poco.

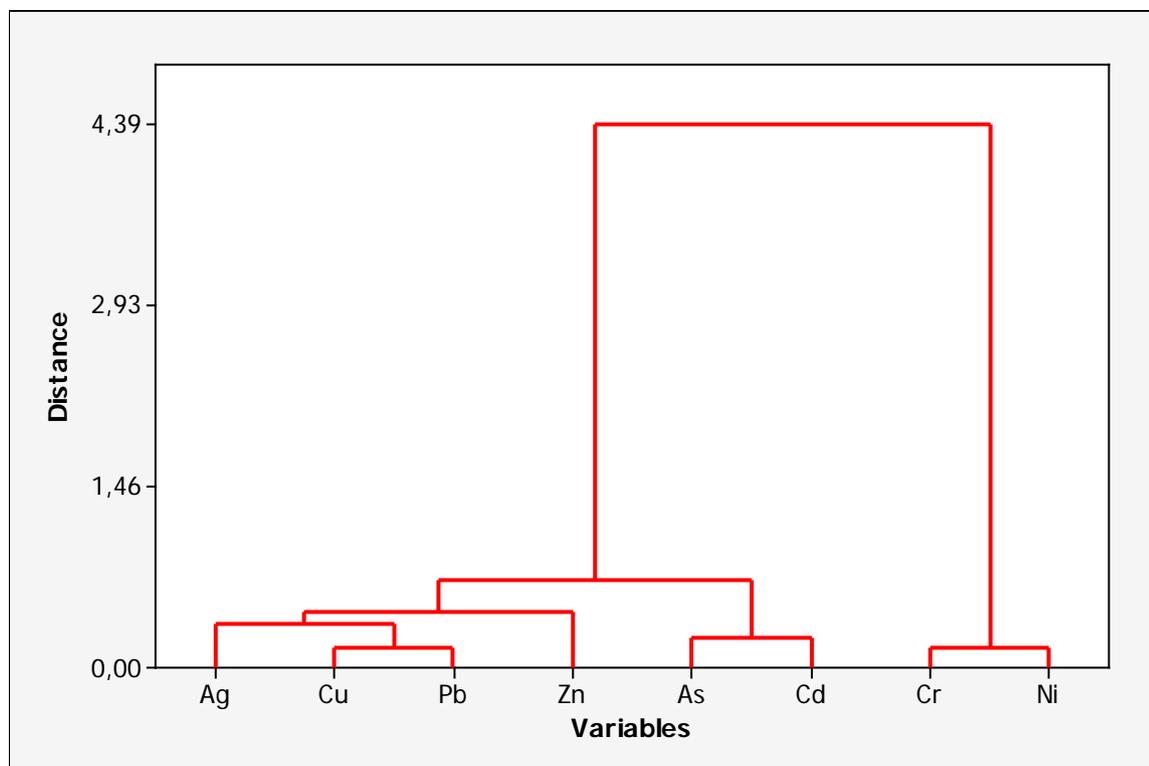


Figura 26- Dendrograma de variables de contenidos totales

La Figura 26 confirma las asociaciones de elementos detectadas en el gráfico de cargas del ACP: diferentes para concentraciones pseudototales: Ag-Cu-Pb-Zn, As-Cd y Cr-Ni.

La Figura 27 presenta el dendrograma correspondiente a las muestras de jales, obtenido también mediante el método Ward. De su observación, se deduce la existencia de una agrupación anómala formada por L2-2 y L2-3 (ya detectada en el gráfico de puntuaciones del ACP), así como la existencia de las menos dos agrupamientos formados por muestras de L2 y L3. A pesar de la falta de un patrón general de comportamiento, se intuye la diferencia de comportamiento de las muestras según su pertenencia a L2 o L3.

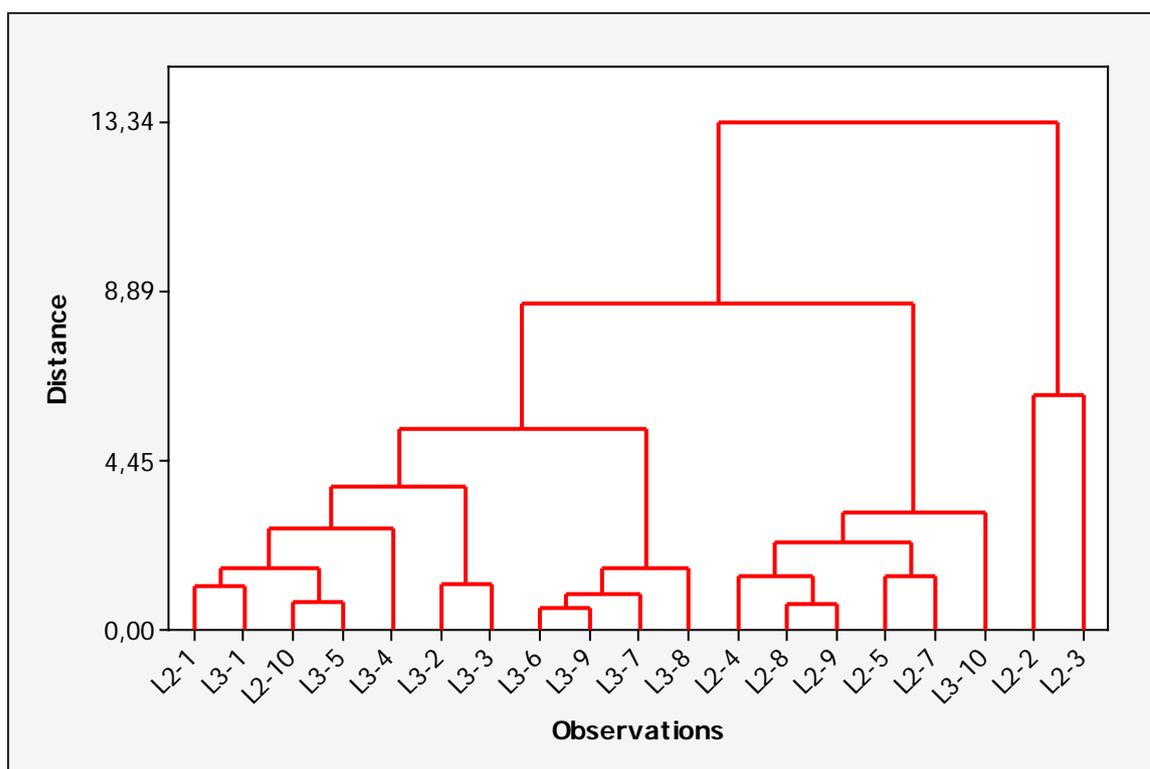


Figura 27- Dendrograma de variables contenido total

#### 4.3.- Contenido total de mercurio

Como se explica en la introducción el mercurio es medido por el DMA-80, que es un analizador directo de mercurio, el cual en un análisis rápido y sencillo nos proporciona de manera directa el contenido total de mercurio en cada una de las muestras analizadas.

Los contenidos totales de mercurios en las muestras de residuo aparecen en la Tabla 15, mientras que la Tabla 16 muestra un resumen estadístico de los valores obtenidos.

La peligrosidad por contaminación por mercurio es elevada, como se explica en la introducción de la memoria y para evaluarla, se comparan los valores de la Tabla 15 con el valor indicado por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, en la cual se establecen criterios para determinar las concentraciones límite de mercurio para diferentes usos, y que se muestra en la tabla 17.

Tabla 15- Contenido total de mercurio en mg/Kg

Muestra	Valor medido(mg/kg)
L2-1	54,72
L2-2	210,90
L2-3	50,48
L2-4	21,61
L2-5	32,96
L2-7	25,82
L2-8	17,68
L2-9	10,60
L2-10	14,44
L3-1	51,91
L3-2	79,46
L3-3	70,22
L3-4	42,86
L3-5	18,85
L3-6	26,49
L3-7	34,35
L3-8	23,07
L3-9	17,40
L3-10	24,75

Tabla 16- Resumen estadístico del contenido total de mercurio

Parámetro	Valor
Media	44,66
Mediana	29,73
Desv. típica	45,91
Varianza	2107,48
Curtosis	10,92
Sesgo	3,07
Rango	200,30
Mínimo	10,60
Máximo	210,90

Tabla 17- Valores de referencia de Hg

	Uso residencial	Uso industrial
<i>Concentraciones de referencia totales (mg/Kg)</i>		
Hg	23	310

Si se compararan los valores obtenidos experimentalmente con el nivel de referencia, se puede observar que la mayoría de las muestras de jales beneficiados, superan el valor para uso residencial, aunque todas son inferiores al nivel máximo permitido para uso industrial. Eso nos lleva a pensar que su almacenamiento en lugares habilitados para residuos tóxicos y peligrosos no supondría problema, pero que no pueden ser empleados ni en suelos dedicados al cultivo o de tipo ornamental (p.e. jardines, medianas de autopistas, etc.) o paisajístico (p.e. relleno de zanjas o taludes).

#### **4.4.- Contenidos pseudo-totales o movilizables**

Los contenidos pseudototales representan la cantidad movilizable de metales tóxicos en una muestra sólida (suelo o residuo) y según su valor se puede conocer el riesgo que existe de contaminación al medioambiente, pues valores altos de concentraciones movilizables de metales tóxicos suponen un gran peligro medioambiental.

La Tabla 18 muestra los valores medios de los contenidos pseudototales, en mg/kg, obtenidos al analizar dos réplicas de cada una de las muestras disponibles.

Tabla 18- Contenidos pseudo-totales mg/Kg

Muestra	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
L2-1	24,98	112,65	24,61	97,81	491,17	60,66	1498,63	2945,98
L2-2	53,27	130,30	29,94	91,39	584,13	51,63	2240,44	3415,42
L2-3	23,60	101,74	20,94	88,55	479,09	52,15	1659,31	2383,77
L2-4	15,32	87,47	20,12	113,51	423,04	62,75	1309,39	2199,52
L2-5	17,09	84,17	21,00	104,1	450,65	64,39	1303,35	2660,84
L2-7	14,85	97,17	23,28	108,18	450,11	66,42	1362,02	2542,96
L2-8	14,69	87,19	21,76	108,02	436,21	62,52	1318,27	2499,51
L2-9	14,06	89,69	22,04	105,21	430,19	62,68	1384,53	2430,75
L2-10	13,92	93,62	25,75	113,81	489,13	62,81	1441,61	2942,17
L3-1	23,32	96,78	24,70	107,37	495,68	66,49	1531,95	3065,09
L3-2	39,41	84,36	24,70	107,06	511,65	67,8	1345,00	3269,97
L3-3	37,64	88,82	26,96	124,8	545,66	73,24	1437,81	3468,45
L3-4	37,83	98,98	25,14	123,45	538,26	74,55	1611,3	3139,26
L3-5	16,58	96,93	24,24	119,84	489,4	67,36	1428,64	3179,67
L3-6	19,59	126,69	27,89	115,82	466,47	72,36	1437,79	3172,47
L3-7	19,36	119,5	26,54	118,39	450,59	71,54	1387,73	3142,00
L3-8	17,10	124,95	28,21	115,83	483,75	70,71	1510,00	3391,49
L3-9	17,39	128,14	27,78	126,07	471,42	76,22	1464,14	3388,17
L3-10	16,87	111,57	26,65	122,85	426,9	74,86	1272,32	2856,96

#### 4.4.1.- Evaluación de peligrosidad.

A la hora de evaluar la peligrosidad de las muestras analizadas, debería bastar con comparar sus valores con los valores guía o compararlos con los valores a los que se refiere Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Se muestra en la siguiente tabla algunos de los valores que se usan, que vienen explícitos en dicha norma.

La simple comparación no da resultados fiables al 100% ya que el procedimiento de mineralización/extracción propuesto por la norma mexicana es más agresivo químicamente que el utilizado por nosotros (US-EPA 3051-a) pero puede ser ilustrativa si nuestros valores

son superiores a los mexicanos. La Tabla 19 muestra las concentraciones para diferentes usos de la norma antes mencionada.

Tabla 19 **Valores Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004**

	Uso residencial	uso industrial
<i>Concentraciones de referencia totales por tipo de uso (mg/Kg)</i>		
<b>Ag</b>	390	5100
<b>As</b>	22	260
<b>Cd</b>	37	450
<b>Hg</b>	23	310
<b>Ni</b>	1600	20000
<b>Cr</b>	280	510
<b>Pb</b>	400	800

Se puede ver que para algunos metales, como el plomo, el valor del residuo es mucho superior al valor máximo que permite la norma, en cambio para otros como la plata el valor es inferior. Esto es lógico, ya que las empresas beneficiadoras de los jales tienen como objetivo extraer la plata de los mismos. En todo caso, y simplemente debido a la existencia de niveles anormalmente altos de plomo, los residuos de jales beneficiados no pueden ser utilizados para uso residencial.

#### 4.4.2.--Análisis estadístico univariante

La tabla 20 muestra un resumen de parámetros estadísticos habituales de los contenidos pseudo-totales de las muestras de residuos analizadas. La Figura 28 presenta los gráficos de caja y bigotes (box-plots) de los mismos, lo cual permite una mejor visualización de dichos parámetros. Las concentraciones de Pb y Zn fueron divididos respectivamente por 5 y por 10.

Tabla 20-Análisis univariante contenidos pseudototales (mg(kg))

Parámetro	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Media	22,99	103,20	24,86	111,16	479,66	66,38	1470,75	2952,34
Error típico	2,53	3,69	0,64	2,48	9,89	1,60	48,88	90,11
Mediana	17,39	97,17	24,70	113,51	479,09	66,49	1437,79	3065,09
Desv. típica	11,02	16,06	2,78	10,79	43,10	6,98	213,08	392,80
Varianza	121,4	258,06	7,74	116,40	1858,02	48,77	45404,36	154288,1
Curtosis	1,90	-1,23	-0,84	-0,22	0,49	0,14	9,86	-1,01
Assimetría	1,60	0,54	-0,11	-0,59	0,82	-0,66	2,83	-0,48
Rango	39,35	46,13	9,82	37,52	161,09	24,59	968,12	1268,93
Mínimo	13,92	84,17	20,12	88,55	423,04	51,63	1272,32	2199,52

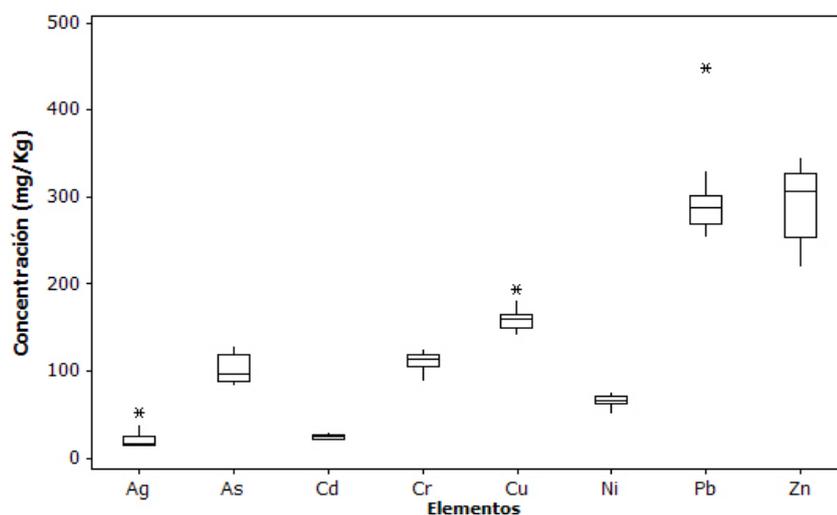


Figura 28- Gráfico Blox-Plot contenidos pseudo-totales

En la Figura 28 s se observa que Pb y Zn aparecen a niveles un orden de magnitud más grande que el resto de los elementos. Algunos elementos presentan distribuciones sesgadas, con colas hacia valores elevados como Ag, As, Cu y Pb, debido a que poseen coeficientes de sesgo positivos, y sus medias son mayores que las medianas. En cambio Cd, Cr, Ni y Zn no presentan distribuciones sesgadas. En el gráfico se observa la existencia de tres elementos anómalos Ag, Cu y Pb.

#### 4.4.3.- Análisis en Componentes Principales

Este tratamiento es similar al realizado para los contenidos totales, así que nos limitaremos a describir los resultados obtenidos para no aumentar la extensión de este trabajo. La tabla 21 muestra la matriz de correlación de las variables con los valores significativos remarcados en negrita.

Tabla 21.- Matriz de correlación de los contenidos pseudototales

Elemento	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ag	1							
As	0,144	1						
Cd	0,432	<b>0,763</b>	1					
Cr	-0,235	0,061	0,325	1				
Cu	<b>0,883</b>	0,203	<b>0,550</b>	-0,128	1			
Ni	-0,190	0,137	0,364	<b>0,92</b>	-0,142	1		
Pb	<b>0,719</b>	<b>0,487</b>	<b>0,472</b>	-0,453	<b>0,764</b>	<b>-0,500</b>	1	
Zn	<b>0,529</b>	<b>0,520</b>	<b>0,878</b>	0,383	<b>0,693</b>	0,440	0,377	1

El valor r crítico para un  $\alpha = 0,05$  y  $19-2= 17$  g.d.l. el valor es 0,456 .

A continuación se presentan resumidos los resultados correspondientes al tratamiento: tabla de valores propios (Tabla 15), el gráfico de Scree o de sedimentación (Figura 29), así como las gráficas de cargas, puntuaciones y bivariada (Figuras 30 a 32). Se omiten las tablas de valores para no sobrecargar la memoria.

Tabla 22- Valores propios y varianza explicada de los contenidos pseudo-totales

Factor	Valor propio	% Varianza	% Varianza acumulada
1	<b>3,84</b>	48,01	48,01
2	<b>2,65</b>	33,14	81,15
3	<b>1,02</b>	12,74	93,89
4	0,20	2,49	96,38
5	0,17	2,09	98,46
6	0,07	0,91	99,38
7	0,03	0,39	99,76
8	0,02	0,24	100

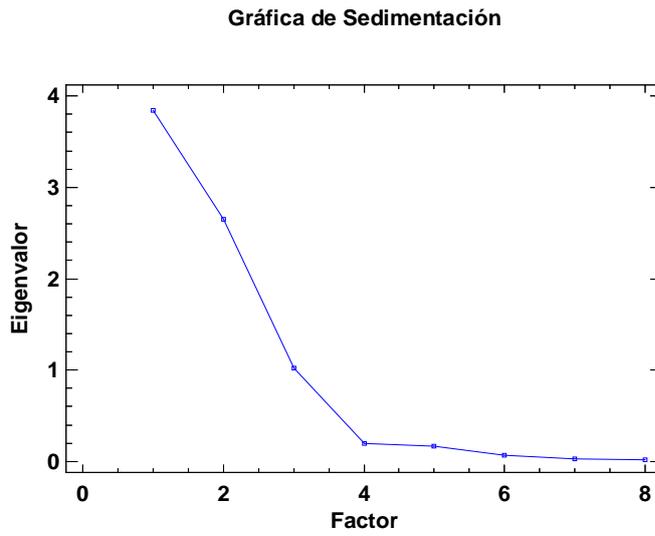


Figura29- Grafico de Scree de los contenidos pseudo-totales

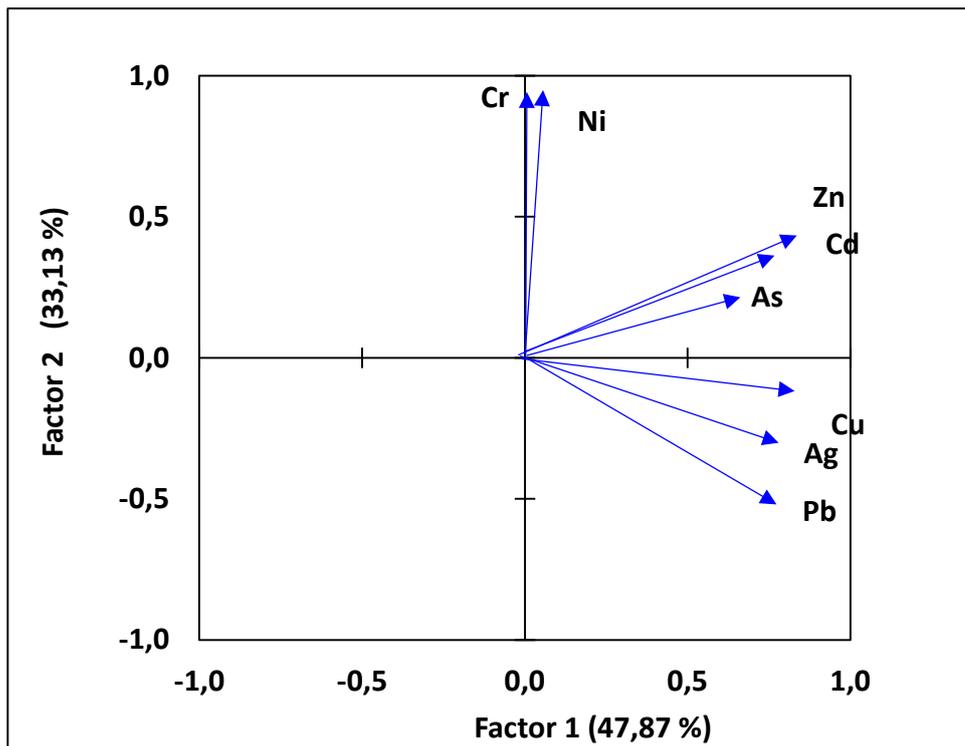
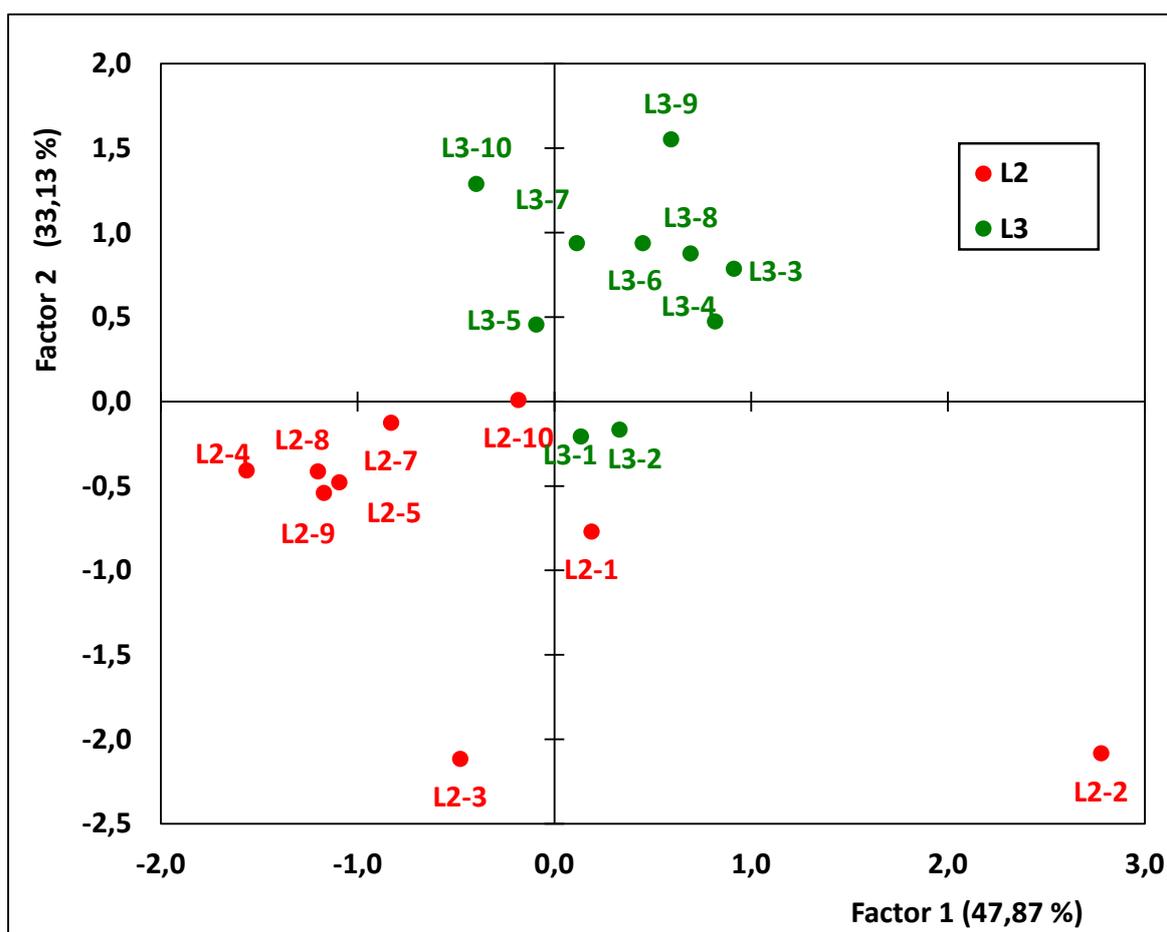


Figura 30.- Gráfico de cargas de contenidos pseudototales

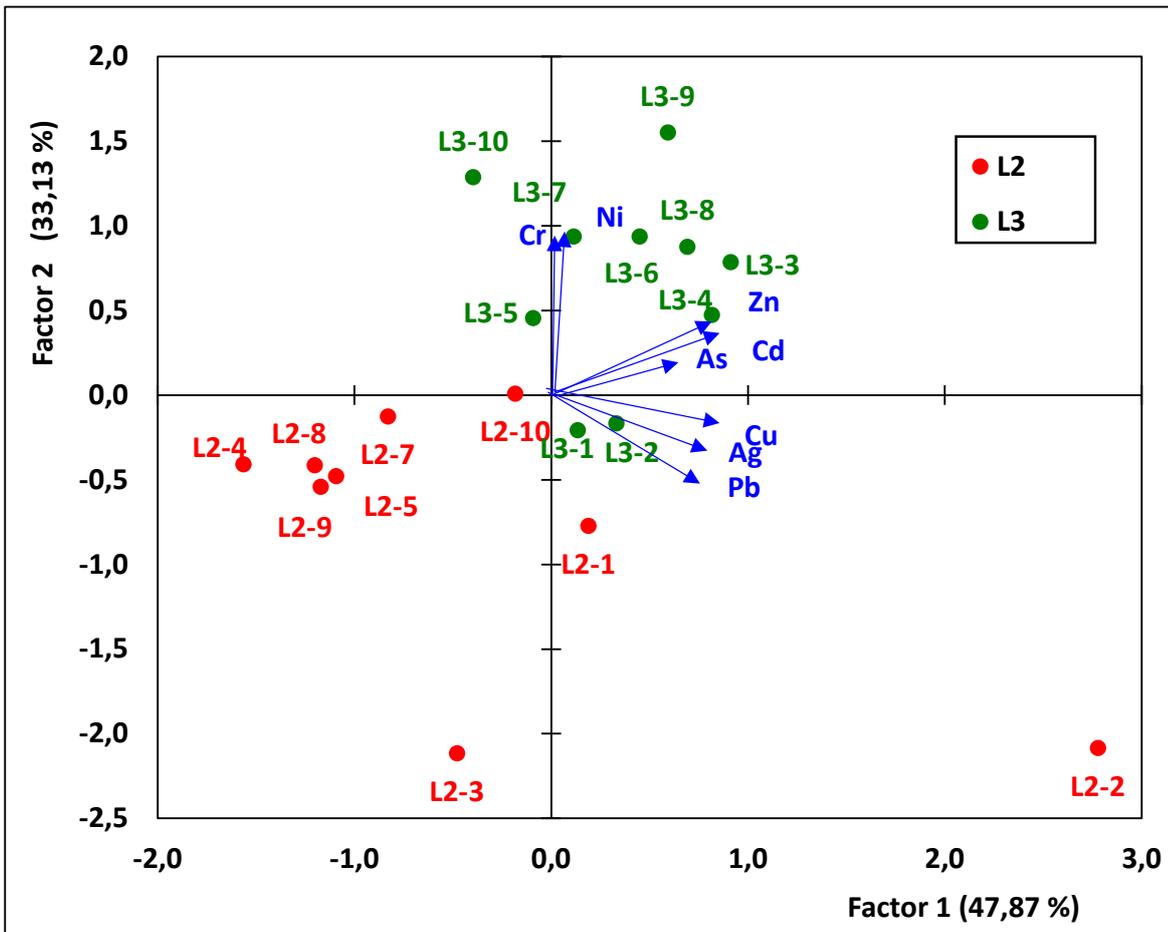
Se aprecia que hay tres factores significativos, aunque el tercero está en el límite. Por tanto, bastaría con retener los dos primeros, que explican un 81,19% de la información.

De la Figura 30 se deduce que casi todos los elementos, aparecen concentrados en el primer factor, mientras que el Cr y Ni lo están en el segundo, lo que implica una falta de correlación entre ambas agrupaciones. La representación gráfica de las cargas de los dos primeros factores, permitirá visualizar un 81,19 % de las relaciones entre los elementos analizados, tal como se expone en la Figura 32



**Figura 31.-** Gráfico de puntuaciones de contenidos pseudototales

Como se puede observar en la Figura 31, se da de nuevo una diferenciación de las muestras a lo largo del eje y, concentrándose las muestras L3 en la parte de arriba y las L2 en la parte de abajo, no habiendo ahora excepciones tan marcadas como en el caso de los metales pseudo-totales. Otra vez las muestras se agrupan en la parte central del gráfico, con L2-3 y sobre todo L2-2 como excepciones.



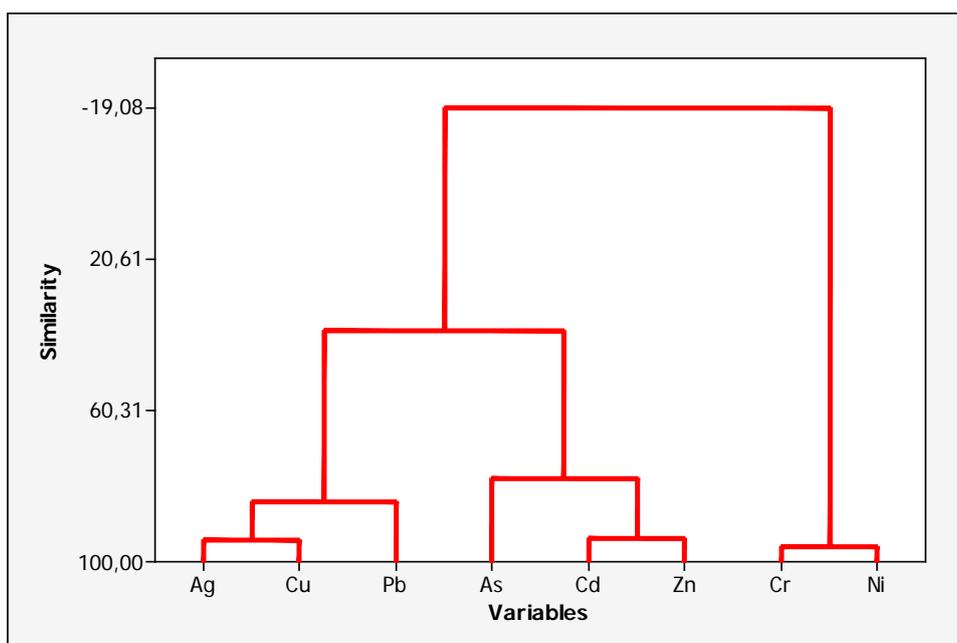
**Figura 32.-** Gráfico bivariado de contenidos pseudototales

En la gráfica bivariada (Figura 32) se aprecia que la cercanía entre las muestras L3 y los metales es ahora todavía mayor que en el caso de los metales totales. Eso conduce a poder decir que las muestras L3 (y la muestra L2-2) deberán tener contenidos pseudototales generalmente más altos que las muestras L2, ya que están en la zona a la que “apuntan” los elementos analizados.

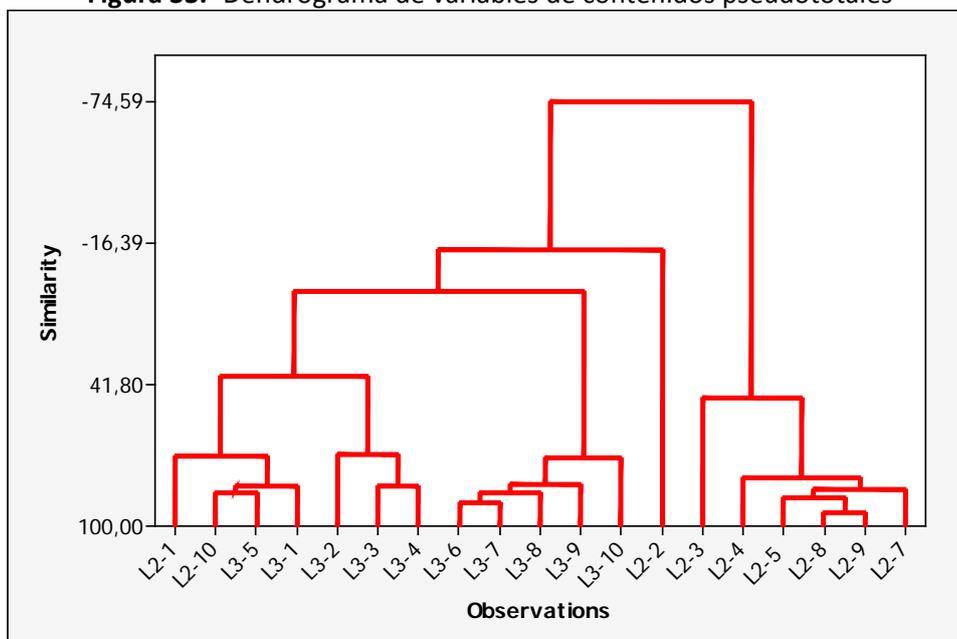
Todas estas conclusiones deben ser matizadas por el hecho de que el modelo de ACP con dos factores que hemos estado describiendo, deja sin explicar un 18,81 % de la información de la Tabla 15.

#### 4.4.4.- Análisis de Conglomerados

Como en el caso del contenido total, el procedimiento para construir el dendrograma se ha preferido el método de Ward, que origina los mejores resultados visuales. A continuación se presentan los dendrogramas tanto para las variables (Figura 33) como para los objetos (Figura 34)



**Figura 33.-** Dendrograma de variables de contenidos pseudototales



**Figura 34.-** Dendrograma de objetos de contenidos pseudototales

En la Figura 33 se confirma la existencia de tres asociaciones de elementos diferentes para concentraciones pseudototales: Ag-Cu-Pb, As-Cd-Zn y Cr-Ni, ya detectado en el gráfico de cargas del ACP y que también aparecen para los contenidos totales.

Por su parte, de la observación de la Figura 34 se deduce la presencia de dos grupos de muestras, uno de los cuales está formado exclusivamente por muestras L2. El otro gran grupo también contiene sub-grupos en los que las muestras se agrupan en función de su procedencia (L2 o L3). Todo ello vuelve a confirmar, por una parte, lo visto en el ACP y por otra, la coherencia interna del parecido entre las muestras pertenecientes a un mismo corte.

#### **4.5.- Estudio de la relación Movilizable/Total**

Otra manera de evaluar la peligrosidad de los jales beneficiados es por medio del cociente entre los contenidos movilizables y totales, que nos darán una idea de la peligrosidad medioambiental real. La Tabla 23 muestra las fracciones obtenidas para cada una de las muestras, mientras que la Figura 35 presenta en forma de diagrama de barras los resultados medios de cada metal. Como se puede observar los elementos que más se pueden movilizar son el Pb y el Zn (80%) mientras que Ag y Cr se movilizan en porcentajes inferiores al 50%.

Se llevó a cabo un estudio multivariante de los resultados de la Tabla 23. A modo de resumen, diremos que se obtuvieron dos factores significativos que explican respectivamente el 65,95% y el 16,55% de la información de la Tabla 23. La gráfica bivariada, que contiene el 82,50% de dicha Tabla se muestra en la Figura 36

Tabla 23.- Fracciones de contenido movilizado

Muestra	Ag	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
L2-1	0,416	0,695	0,416	0,658	0,497	0,782	0,728
L2-2	0,592	0,590	0,547	0,633	0,496	0,740	0,707
L2-3	0,393	0,628	0,426	0,663	0,511	0,723	0,737
L2-4	0,383	0,634	0,475	0,677	0,519	0,771	0,747
L2-5	0,285	0,628	0,423	0,674	0,511	0,788	0,755
L2-7	0,371	0,666	0,433	0,651	0,511	0,796	0,736
L2-8	0,490	0,636	0,436	0,660	0,504	0,761	0,731
L2-9	0,469	0,645	0,413	0,677	0,514	0,783	0,757
L2-10	0,348	0,659	0,470	0,685	0,507	0,794	0,746
L3-1	0,389	0,667	0,436	0,699	0,536	0,799	0,788
L3-2	0,563	0,620	0,399	0,656	0,510	0,799	0,738
L3-3	0,627	0,668	0,507	0,708	0,559	0,869	0,792
L3-4	0,473	0,722	0,546	0,761	0,573	0,878	0,848
L3-5	0,332	0,683	0,504	0,686	0,535	0,814	0,775
L3-6	0,392	0,728	0,465	0,698	0,532	0,857	0,778
L3-7	0,323	0,742	0,483	0,688	0,546	0,834	0,770
L3-8	0,428	0,744	0,481	0,688	0,540	0,839	0,773
L3-9	0,348	0,772	0,508	0,723	0,573	0,889	0,812
L3-10	0,843	0,720	0,493	0,687	0,546	0,864	0,774

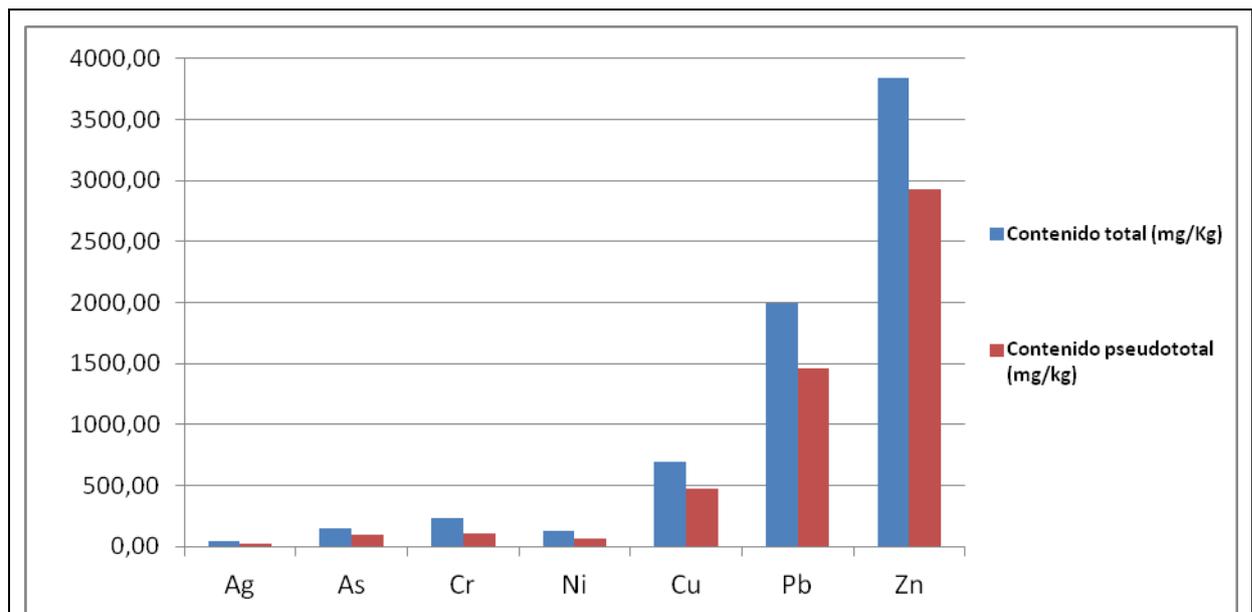


Figura 35.- Gráfico de comparación de los contenidos total y pseudo-total

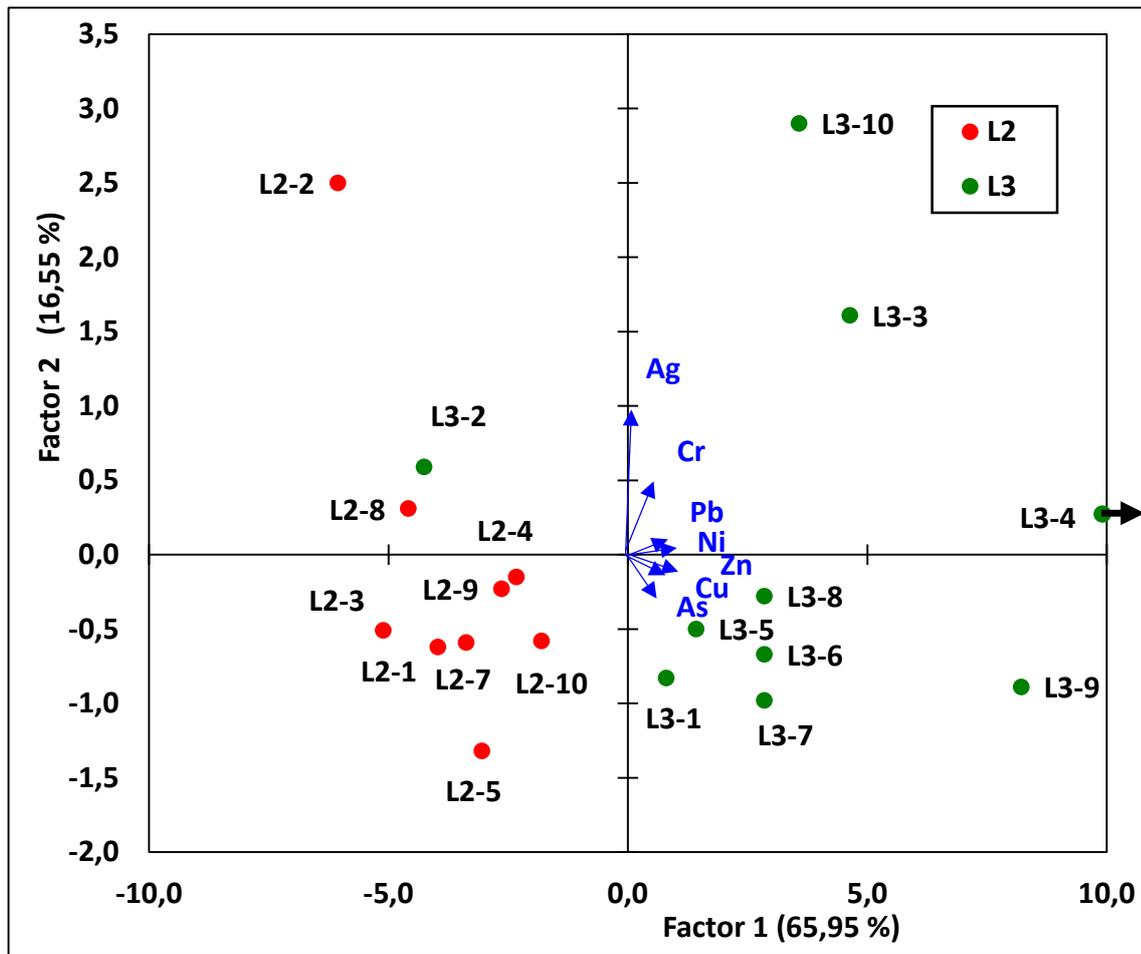


Figura 36.- Gráfico bivariado de las fracciones movilizables

Se observa que las muestras L3 están siempre más cercanas al área a la que “apuntan” los elementos analizados, lo que indica que dichas muestras tienen globalmente valores mayores de dicho cociente y son por tanto más peligrosas desde un punto de vista medio-ambiental. La aplicación del Análisis de Conglomerados no permitió observar comportamientos adicionales para las muestras o los metales.

## **Capítulo 5**

### **Conclusiones**



Se ha llevado a cabo un estudio para aportar información acerca del contenido y movilidad de metales tóxicos (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn), en muestras de residuos (jales beneficiados) procedentes del montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas, México), con el fin último de contribuir al diagnóstico medioambiental de la zona.

Las muestras en un total de 19, fueron tomados en dos lugares o cortes diferentes del montículo, a profundidades crecientes en intervalos de 1 metro. El primer punto, L2, proporcionó 9 muestras y el segundo, L3, proporcionó 10. El total de 19 muestras fue muestreado por el equipo de la Dra. Irma Gavilán García de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Las muestras fueron analizadas tal como se recibieron.

La homogeneidad de las muestras fue comprobada mediante Difracción de Rayos X (DRX), encontrando en todos los casos una composición similar basada en la presencia mayoritaria de en base a la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasas (anortita, albita).

Los contenidos totales fueron determinados mediante Fluorescencia de rayos X (FRX) excepto para el Hg que se determinó con un analizador directo de mercurio MILESTONE DMA-80. Los contenidos de Ag, Cd y Hg variaron entre 20-50 mg/kg; As, Cr y Ni entre 150-250 mg/kg; Cu entre 600-700 mg/kg, mientras que Pb y Zn eran alrededor de 2000-4000 mg/kg.

Los niveles encontrados de Hg total permiten afirmar que las muestras no son adecuadas para uso residencial y deben ser empleadas en un entorno industrial (Norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004)

La aplicación de procedimientos quimiométricos multivariantes, Análisis en Componentes Principales (ACP) y Análisis de Conglomerados (AC) a los contenidos totales (excluyendo el Hg) ha permitido encontrar agrupaciones de metales que se comportan de forma similar: As-Cd-Zn; Ag-Cu-Pb y Cr-Ni.

Las técnicas multivariantes han permitido asimismo encontrar diferencias de comportamiento entre las muestras L2 y L3 con estas últimas presentando valores

generalmente más altos, ya que aparecen más cercanas a los metales en las gráficas bivariadas del ACP y se agrupan en los dendrogramas del AC.

Los contenidos movilizables o pseudototales, han sido determinados mediante la aplicación de la norma US-EPA 3051a, consistente en una extracción HNO<sub>3</sub> y HCl concentrado (agua regia) ayudada por microondas. Este procedimiento se validó con el adecuado Material de Referencia Certificado. Los contenidos de Ag y Cd variaron entre 15-50 mg/kg; Ni entre 50-70 mg/kg; As y Cr entre 80 -130 mg/kg; Cu entre 400-600 mg/kg, Pb entre 100-200 mg/kg y Zn entre 2000-3000 mg/kg. Algunas muestras superan los valores legales mexicanos para uso recreativo (fundamentalmente a causa del Pb)

La aplicación ACP) y AC a los contenidos pseudo-totales ha puesto de manifiesto las mismas agrupaciones de metales que en el caso de los contenidos totales: As-Cd-Zn; Ag-Cu-Pb y Cr-Ni. En este caso además, hay una absoluta falta de correlación entre Cr-Ni y el resto de los metales.

Las técnicas multivariantes han encontrado de nuevo diferencias de comportamiento entre las muestras L2 y L3 conteniendo estas últimas, de forma general, contenidos mayores en metales pseudo-totales.

Se ha estudiado también la relación entre los contenidos movilizables y totales de las muestras de jales beneficiados, encontrándose que Pb y Zn son los elementos que más se pueden movilizar son el Pb y el Zn (80%), mientras que Ag y Cr se movilizan en porcentajes inferiores al 50%. El estudio multivariante permite afirmar que las muestras L3 presentan en conjunto relaciones metal movilizable/metal total superiores a las de L2

Por tanto, las muestras estudiadas tienen una composición cristalográfica similar y presentan contenidos totales y movilizables que hacen necesario su confinamiento en un entorno industrial. Los metales estudiados tienden a comportarse de acuerdo con unas agrupaciones características que se mantienen tanto en los contenidos totales y pseudo-totales. A pesar de la homogeneidad cristalográfica los dos puntos o cortes examinados no son idénticos, sino que uno de ellos, L3, es medioambientalmente más peligroso.

**Capítulo 6**  
**Bibliografía**



- Abrahams, P.W., Entwistle, J.A., & Dodgshon, R.A. (2010). The ben lawers historic landscape project: simultaneous multi-element analysis of former settlement and arable soils by X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Archaeological Method and Theory*, 17(3), 231-248.
- Alloway, B. J. (1990). Heavy metals in soils. Blackie & Son Ltd.
- Amigó, J. M. (2002). La difracción de rayos X de materiales policristalinos desde la época del Profesor Amorós hasta la actualidad. *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural (Sección Geológica)*, 97, 97-112.
- Baltazar, C. D. L., & Campos, J. A. A. (2012). Proteínas queladoras de metales pesados en plantas hiperacumuladoras. *Revista deficiencia y tecnología de la UACJ*, 10, 21-30.
- Cartaya, O. E., Reynaldo, I., Peniche, C., & Garrido, M. (2011). Empleo de polímeros naturales como alternativa para la remediación de suelos contaminados por metales pesados. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 27(1), 41-46.
- Departamento de Química Analítica. *Apuntes de Quimiometría y Control de Calidad Medioambiental. Parte de Métodos Multivariantes*. Curso 2014-2015.
- Díaz-Barriga, F. (1996). Los residuos peligrosos en México. Evaluación del riesgo para la salud. *Salud Pública de México*, 38(4), 280-291.
- Duffus, J.H., 2002. Heavy metals: A meaningless term, *Pure Applied Chemistry*, 74, 793-807.
- Galán Huertos E., Fernández Caliani J.C., González Díez I., Aparicio Fernández P., Romero Baena A. J.(2008). Influence of Geological Setting on Geochemical Baselines of Trace Elements in Soils. Application to Soils of South-West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 98 (3), 89-106.
- González-Flores, E., Tornero-Campante, M. A., Sandoval-Castro, E., Pérez-Magaña, A., & Gordillo-Martínez, A. J. (2011). Biodisponibilidad y fraccionamiento de metales pesados en suelos agrícolas enmendados con biosólidos de origen municipal. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 27(4), 290-301.
- Guinier, A. (1994). X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. Courier Corporation.
- Gutiérrez-Ruiz, M., Romero, F. M., & González-Hernández, G. (2007). Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(2), 170-184.

Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., & Namasivayam, C. (2001). Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*, **76(1)**, 63-65.

Hodson, M.E. (2004). Heavy metals - geochemical bogey men, *Environmental Pollution*, **129**, 341-343.

Geochemical Instrumentation and Analysis

[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRF.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html) Fecha de acceso 22/5/2015

Gomensoro

<http://www.gomensoro.net/geoquimica/3-dma-80-analisis-directo-de-mercurio-en-5-minutos-sin-preparacion-de-muestra#resultados-analiticos>. Fecha de acceso 27/5/2015

Ledesma, R. M. P., Arroyo, Y. R. R., Grabach, C. S. (2004). Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México: Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **21(2)**, 268-284.

Martínez-Conde, E., Marqués, M. J., Sanroque, J. V. R. (1999). Problemática ambiental que generan las explotaciones mineras. *Observatorio Medioambiental*, **(2)**, 177-190.

Mejía, J., Carrizales, L., Rodríguez, V. M., Jiménez-Capdeville, M. E., & Díaz-Barriga, F. (1999). Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras. *Salud Pública de México*, **41**(suplemento 2), S132-S140.

Mendoza-Amézquita, E., Armienta-Hernández, M. A., Ayora, C., Soler, A., & Ramos-Ramírez, E. (2006). Potencial lixiviación de elementos traza en jales de las minas La Asunción y Las Torres, en el Distrito Minero de Guanajuato, México, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **23(1)**, 75-83.

Miller, J. C., & Miller, J. N. (1988). *Statistics for analytical chemistry*.

Romero Baena, A. J., González Díez, I., Galán, E. (2015) Mineralogía y Geoquímica aplicada al estudio de suelos contaminados por elementos traza. Aplicación a casos de estudio en la Comunidad Andaluza. En *Innovación en la gestión e investigación ambiental*

Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Pardo, R. (2010). Los metales pesados y el medio ambiente, *Alkaid*, **7**, 36-43.

Potts, P. J. (1987). A handbook of silicate rock analysis, Blackie, London

- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., Quintana, C., & Campos, A. (2006). Heavy metals pollution in soils damaged by mining industry. *Ecología Aplicada*, **5(1-2)**, 149-155.
- Ramírez, M. A. Y., García, A. G., & Díaz, J. C. (2004). La contaminación por mercurio en México. *Gaceta Ecológica*, **(72)**, 21-34.
- Rao C.R.M., Sahuquillo A., López Sánchez J.F. (2008). A review of different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials, *Water Air Soil Pollution*, **189**, 291-333.
- Rollinson, H. R. (2014). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Routledge.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E., & Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, **24(2)**, 43-54.
- Senten, J. R., & Charlier, R. H. (1991). Heavy metals sediments pollution in estuarine and coastal waters: corrective measures for existing problems. *International Journal of Environmental Studies*, **37(1-2)**, 79-96.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T., Settle, F. A., Rubinson, K. A., Rubinson, J. F., & Chasteen, T. G. (2002). Principios de Análisis Instrumental. México.
- USEPA (1994) Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- Zhang, H., Worton, D. R., Lewandowski, M., Ortega, J., Rubitschun, C. L., Park, J. H., Surratt, J. D. (2012). Organosulfates as tracers for secondary organic aerosol (SOA) formation from 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, **46(17)**, 9437-9446.
- Zhang, C., Appel, E., & Qiao, Q. (2013). Heavy metal pollution in farmland irrigated with river water near a steel plant—magnetic and geochemical signature. *Geophysical Journal International*, **192(3)**, 963-974.