



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Fraccionamiento químico de elementos traza
en residuos mineros**

Autor: Beatriz Calles Faúndez

Tutor: Rafael Pardo Almudí



Universidad de Valladolid

Departamento de
Química Analítica



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 "*Fraccionamiento químico de elementos traza en residuos mineros*" realizado por Dña. BEATRIZ CALLES FAÚNDEZ,

INFORMO QUE:

Dicho trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valladolid bajo mi supervisión. Ha tenido como fin el estudio de la movilidad de los metales tóxicos contenido en los residuos (jales) procedentes de un montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas, México), por medio de sus contenidos en metales tóxicos movilizables (pseudo-totales) y el fraccionamiento químico B.C.R. de los mismos. Las muestras 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. Durante el trabajo, la alumna ha procedido a la puesta a punto y validación de los protocolos para la determinación de los contenidos pseudo-totales (norma US-EPA 3051) y del fraccionamiento químico B.C.R. en las muestras de residuos por medio de los correspondientes Materiales de Referencia Certificados, para después pasar a su aplicación a las muestras disponibles. Las determinaciones de los metales en los extractos fueron llevadas a cabo por espectroscopía ICP-OES, y 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 BEATRIZ CALLES FAÚNDEZ 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 29 de junio de 2016

Fdo. Rafael Pardo Almudí



A mi familia y amigos, por su paciencia y apoyo en todo momento.

Agradecimientos:

En primer lugar me gustaría agradecer a mi tutor, Rafael Pardo Almudí, el haberme dedicado su tiempo y su ayuda durante la realización de este Trabajo de Fin de Grado. Por preocuparse tanto del trabajo como de mí, demostrándome que además de ser un buen profesor es una gran persona.

En segundo lugar agradecer a la Dra. Irma Gavilán de la Universidad Autónoma de México (México), quien nos proporcionó las muestras analizadas en este trabajo y nos dio la posibilidad de colaborar con ella. Sin su confianza no se podría haber realizado este trabajo.

También agradecer 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 y sus consejos sobre cómo trabajar en un laboratorio; y a Edmundo por preocuparse de que todo saliera bien y amenizarme los días en el laboratorio contándome sus experiencias.

Por otro lado, agradecer al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de Valladolid por utilizar sus instalaciones y equipos , en especial a Begoña, por preocuparse de que aprendiera todo el funcionamiento del equipo. Sin su ayuda no podría haber realizado el análisis de las muestras y este trabajo no estaría completo.

Por último, pero no por ello menos importante, me gustaría agradecer a mis padres, mi hermana y Sara su apoyo durante todo este proceso. Sin ellos no habría llegado hasta aquí. Gracias por su infinita paciencia en los momentos difíciles y por haberme animado a seguir siempre adelante, dándome sus consejos y ayudándome en todo lo posible.

Muchas gracias a todas las personas que, de una manera u otra, han tomado parte tanto de mi formación como química, como de mi crecimiento como persona.

Resumen

La técnica de fusión se utilizó ampliamente en Zacatecas (México) hasta 1820 para la producción de plata colonial, obteniéndose como residuo los llamados Jales, que fueron dispersados por los ríos de la región y depositados generalmente en las zonas bajas de terrenos utilizados para cultivo y ganadería. Desde 1920, ha habido actividades de procesamiento para recuperar los metales preciosos de estos suelos, en base a su lixiviación con tiosulfato de calcio y, posteriormente a la recuperación de plata y mercurio de este lixiviado mediante su reducción con cobre metálico. Debido al bajo rendimiento de la etapa inicial de lixiviación, se espera que los sólidos procesados puedan contener todavía concentraciones relativamente altas de mercurio, plata y plomo, entre otros elementos químicos considerados peligrosos para el medio ambiente. Dado que estos residuos son almacenados en montículos dentro de las plantas de tratamiento, por lo general sin control alguno, debería tenerse en cuenta la existencia de un riesgo medioambiental patente para las poblaciones cercanas a estas plantas.

En este proyecto se presentan los resultados obtenidos al evaluar la estabilidad química y la seguridad ambiental de los residuos encontrados en un montículo de almacenamiento de una planta de procesamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas, México) y que contienen elementos químicos considerados como “metales tóxicos” por la comunidad científica y la legislación medioambiental.

Las muestras analizadas fueron recogidas en dos cortes del montículo a diferentes profundidades, desde 1 a 10 metros y en intervalos de 1 metro, lo que correspondería aproximadamente a la actividad desarrollada en los últimos 10 años. Las 19 presentan una homogeneidad mineralógica, en base a la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasas.

Los elementos estudiados son Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. El total de las concentraciones disponibles (o pseudototales) de los elementos, puede estimarse a partir de una única extracción de la muestra con HNO₃/HCl concentrado (norma US-EPA-3051a) determinándolos en los extractos por ICP-OES. Los porcentajes de elementos pseudototales oscilaron entre un 40 a 80% para todos los metales, con excepción de Cd (100%), lo que obliga a calificar los residuos como “de uso industrial”. Los resultados analíticos fueron interpretados mediante técnicas quimiométricas univariantes y multivariantes, Análisis en Componente Principales (ACP) y Análisis de Conglomerados, lo que permitió 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.

A continuación, se trataron las muestras mediante el procedimiento de fraccionamiento químico secuencial BCR, que permite la distribución de las concentraciones totales disponibles en cuatro fracciones de disponibilidad decreciente. Estas fracciones se corresponden con los elementos asociados a (i) fases intercambiables y carbonatos, (ii) óxidos-hidróxidos de hierro/manganeso, (iii) materia orgánica y sulfuros y (iv) fracción residual no movilizable. El uso de técnicas quimiométricas ha puesto de manifiesto que todos los metales aparecen mayoritariamente en la fracción residual menos peligrosa. Para Cd, Cu, Pb y Zn los contenidos en fracción 1 y fracción 2 (las fracciones de mayor impacto ambiental) son más altos que para el resto de los metales, por lo que al contener elementos tóxicos en las fracciones más movilizables se podría considerar que las muestras presentan un peligro potencial. En este caso las agrupaciones que se pueden observar son las siguientes: Ag, As-Cr-Ni y Cd-Zn-Cu-Pb, que difieren de las encontradas para los contenidos pseudo-totales.

Abstract

The fusion technique was widely used in Zacatecas (Mexico) until 1820 for the production of colonial silver, yielding residues known as Jales, which were dispersed by the rivers of the region and lie generally deposited in the lower land areas used for agricultural and cattle raising. Since 1920, there have been processing activities to recover the precious metals from these polluted soils, based on their leaching with calcium thiosulfate and the reduction of the lixiviate with metallic copper to recover silver and mercury. Because of the low performance of the initial stage leaching it is expected that the solids processed may contain still relatively high concentrations of mercury, silver and lead, among other chemicals considered dangerous to the environment. Since these wastes are stored in mounds within treatment plants, usually without any control, it should take into account the possibility of environmental risk towards the populations near these plants.

In this project, we present the results of the evaluation of the chemical stability and environmental safety of residues present in the storing mound of a processing plant located in Tacoaleche (valley of Zacatecas, Mexico, containing of chemical elements considered as "toxic metals" by the scientific community and the environmental laws.

The samples analyzed were collected in two cuts of the mound at different depths, from 1 to 10 meters at 1 meter intervals, corresponding approximately to the activity in the last 10 years. The 19 samples have a mineralogical homogeneity, all based on the preponderance plagioclase and quartz.

The studied elements are Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn. The total concentrations available (or pseudototales) of the elements, can be estimated in the extract found after a single extraction of the sample with concentrated HNO₃/HCl mixture (US-EPA-3051a norm), by means of ICP-OES. The percentages ranged from 40 to 80% for all metals, except for Cd (100%) and, according to Mexican environmental laws, imply an "industrial use". The analytical results were interpreted by univariate and multivariate chemometrics techniques, Principal Component Analysis (PCA) and Cluster Analysis, which allowed to find some differences between the samples according to the sampling point as well as a pattern of behaviour for the pseudo-total elements in the groupings: Ag-Cu- Pb, As-Cd-Zn and Cr-Ni.

The samples were treated with the BCR sequential chemical fractionation procedure, which allows the distribution of the pseudo-total concentrations in four fractions of decreasing availability. These fractions correspond to the elements associated to (i) interchangeable phases and carbonates, (ii) iron oxides-hydroxides / manganese, (iii) organic matter and sulphides, and (iv) non-mobilizable residual fraction. The use of chemometrics techniques revealed that all metals appear mostly in the less dangerous residual fraction. The Cd, Cu, Pb and Zn contents in fractions 1 and 2 (with greater environmental impact) are higher than for the rest of the elements, so the presence of these toxic elements in the most mobilizable fractions, imply a potential environmental danger. The observed groupings, Ag, As-Cr-Ni and Cu-Zn-Cd-Pb, differ from those found for the pseudo-total contents.

Índice

1. Introducción

- 1.1. Metales tóxicos y jales
- 1.2. Problemática medioambiental de los metales pesados
- 1.3. Movilidad/disponibilidad
- 1.4. Técnicas analíticas: ICP-OES
- 1.5. Técnicas quimiométricas

2. Objetivos

3. Materiales y métodos

- 3.1. Zona y procedimiento de muestreo
- 3.2. Determinación de los extractos ICP-OES
- 3.3. Contenidos pseudototales
- 3.4. Fraccionamiento químico B.C.R.
- 3.5. Validación
- 3.6. Herramientas informáticas

4. Resultados y discusión

- 4.1. Caracterización de las muestras
- 4.2. Contenidos pseudototales
- 4.3. Evaluación de peligrosidad ambiental
- 4.4. Fraccionamiento químico B.C.R.

5. Conclusión

6. Bibliografía

Capítulo I
Introducción

1.1 Metales tóxicos y jales

Con el término metal pesado nos referimos a cualquier elemento químico metálico de densidad relativamente alta (mayor a $4,5 \text{ g/cm}^3$), que sea tóxico o venenoso a bajas concentraciones. Dentro de los metales considerados con este término, los más comúnmente estudiados 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), no aceptado por la IUPAC, que alega que tiene una denominación que puede llevar a contradicción y quién prefiere sustituirlo por el término de “metales tóxicos”, aunque no sea exacto y todavía no esté aceptado por todo el colectivo científico, pero será el utilizado generalmente para referirse a todos los elementos presentes en dicho trabajo.

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).

En este trabajo se estudian concretamente los residuos generados por la minería en una región de México. Estos residuos han sido almacenados en montículos, llamados jales, dentro de la planta de tratamiento, por lo general sin mayor control, causando un riesgo ambiental considerable para la población de los pueblos cercanos.



Figura 1.- Jales mineros en México

El proceso de beneficio de yacimientos minerales sulfurados por flotación selectiva produce residuos de granulometría fina denominados jales. Generalmente, estos jales contienen sulfuros metálicos residuales como galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS),

que son la fuente de elementos potencialmente tóxicos como el As, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, etc. (Romero *et al*, 2008).

Dado que los jales se encuentran expuestos a la intemperie, sus componentes pueden sufrir diferentes procesos, como reacciones de oxidación-reducción, ácido-base, hidrólisis, adsorción-desorción, etc., lo que afectaría a su biodisponibilidad, movilidad y toxicidad de los metales contenidos, lo que supondría la liberación de estos compuestos, así como su acumulación e infiltración

La movilidad de los metales es afectada por diversos parámetros fisicoquímicos, especialmente por el pH, salinidad, textura, capacidad de intercambio catiónico, potencial redox y composición mineralógica. De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, la peligrosidad de un jal aumenta en función del incremento en el potencial de lixiviación de metales o de elementos tóxicos solubles en agua (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006; Martín-Romero *et al*, 2008, Navarro y Martínez, 2008; Rodríguez *et al*, 2009; René Y. *et al*, 2006, 2004 y 2007).

1.2 Problemática medioambiental de metales pesados

El principal problema ambiental asociado a los jales es el que se encuentra relacionado con la dispersión hacia su entorno.

Debido a la baja eficacia de la etapa inicial de lixiviación con tiosulfato cálcico, se espera que los sólidos procesados contengan todavía concentraciones relativamente altas de Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg y otros elementos químicos peligrosos (Johnson, 1999). Todos estos elementos aun presentes forman un grupo muy peligroso de contaminantes medioambientales debido a sus características tóxicas y acumulativas (Härup, 2003; Cruz-Guzmán Alcalá, 2007; Kabata-Pendias, 2011; Alloway 2013): no son biodegradables y tienen unos periodos muy grandes de semi-eliminación de los seres vivos. La presencia de dichos metales en el medio ambiente es una gran amenaza para el ser humano (Zhang *et al.*, 2012). Esto se debe a su participación en ciclos biogeoquímicos globales, a través de cuales circulan por diferentes compartimentos medioambientales hasta llegar a los seres humanos mediante la cadena alimentaria, pudiendo afectar a largo plazo en la salud.

Muchos de los elementos mencionados proceden de procesos naturales (erupciones volcánicas, incendios...), siendo una fuente importante de metales tóxicos en el medio ambiente. El problema está, como en nuestro caso, cuando su presencia se debe a acciones antropogénicas, como la actividad industrial, y a algunas actividades agrícolas, como abonado con residuos urbanos, aguas residuales, residuos ganaderos, etc.

Los suelos, los residuos y los sedimentos fluviales y marinos pueden actuar como reservorios temporales, de los cuales los metales tóxicos pueden ser removilizados y liberados al medio ambiente. Por este motivo, para estos elementos, se debe considerar como riesgo ambiental tanto su concentración total como la movilidad de los mismos (Pardo *et al*, 2008; Loureiro S. 2005; Santos *et al*, 2013).

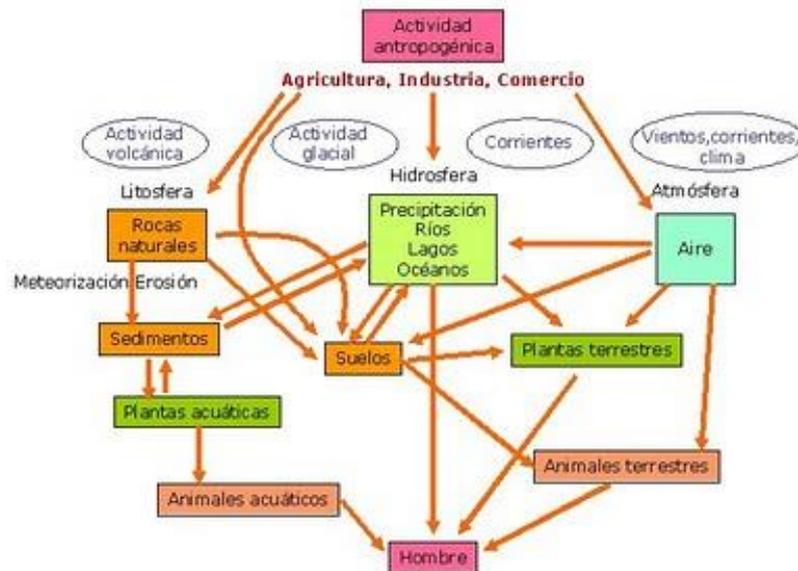


Figura 2.- Ciclo geoquímico de los metales pesados

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 e impacto dependiendo de sus características fisicoquímicas (Flores et al., 2011).

1.3 Movilidad y disponibilidad de los metales

Como ya se ha dicho anteriormente, el principal problema ambiental de los metales está relacionado con su dispersión hacia el entorno en el que se encuentran, pero la presencia de una elevada concentración de metales en ellos no supone necesariamente un riesgo ambiental para la población. Se requiere que estos metales estén en fracciones disponibles para que puedan movilizarse, lixiviarse y contaminar otros medios o para ser absorbidos por los organismos vivos (biodisponibilidad).

En las zonas lluviosas, este problema está relacionado con la generación de un drenaje ácido y su dispersión a través de escurrimientos superficiales (dispersión hídrica), mientras que en las zonas áridas está relacionado con la dispersión generada por el viento (dispersión eólica).

El drenaje ácido se debe a la oxidación de los sulfuros metálicos generando soluciones que se caracterizan por tener un pH bajo y altas concentraciones de elementos tóxicos disueltos que pueden

ser transportados de manera natural, contaminando suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas.

Por tanto, para comprobar el potencial contaminante de un jal, además de conocer su contenido total, es importante conocer también el movilizable (o pseudo-total), ya que es el que tiene potencial contaminador. 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.

Estos 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.

1.4 Técnicas analíticas

Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo

La Espectroscopia de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), surgió como un avance de la espectroscopia tradicional de emisión y actualmente se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas, debido a sus múltiples ventajas, que nos permiten que mediante esta técnica consigamos la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos químicos que constituyen un material con gran rapidez, precisión y exactitud, eliminando la mayor parte de las interferencias químicas. Además se consiguen buenos límites de detección, llegando al nivel de trazas.

El plasma es una mezcla de gases (Ar), que se encuentra ionizado y que contiene una concentración significativa de cationes y electrones, pero eléctricamente neutro. Está confinado en un campo electromagnético en un tubo de descarga. Una de las ventajas del plasma es que los iones absorben energía, alcanzando temperaturas de hasta los 10 000K, lo que posibilita la reducción del número de interferencias y por tanto, se pueden analizar simultáneamente varios elementos, es decir, se pueden obtener espectros para la mayoría de los elementos utilizando las mismas condiciones de excitación.

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 consumo de argón total suele ser de 5-20 L/min dependiendo del diseño de la antorcha. 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.

La ionización del argón que fluye por el tubo interior se inicia por medio de una chispa; los iones y electrones formados interaccionan con el campo magnético producido por la bobina de inducción y

toman una trayectoria circular. El plasma toma una temperatura elevada que hace necesario el aislamiento térmico del cilindro exterior, se consigue haciendo fluir argón de forma tangencial alrededor del tubo.

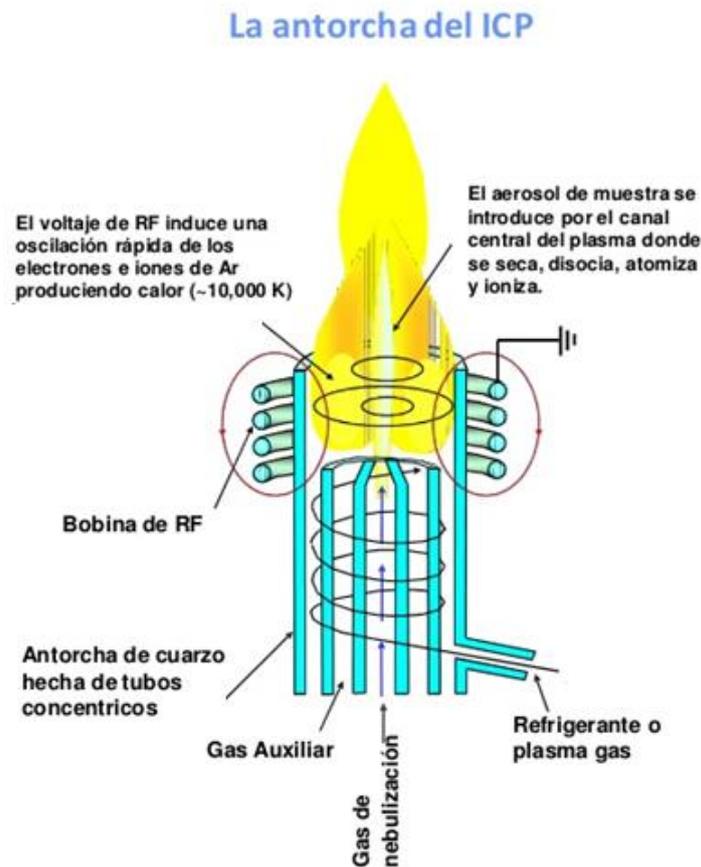


Figura 3.- Fuente representativa de plasma acoplado por inducción

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.

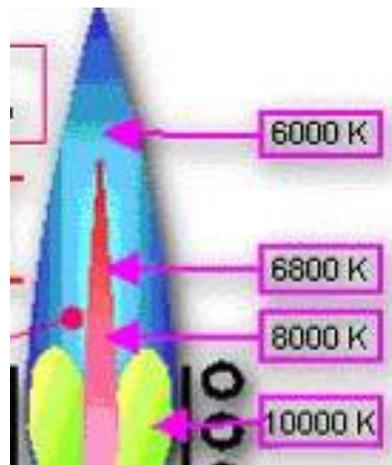


Figura 4.- Temperaturas promedio de un plasma

Esto se produce cuando se tiene una antorcha radial, en que la observación es perpendicular al detector. También puede observarse de forma axial, con la antorcha alineada con el detector, en cuyo caso variará la profundidad de observación.

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.

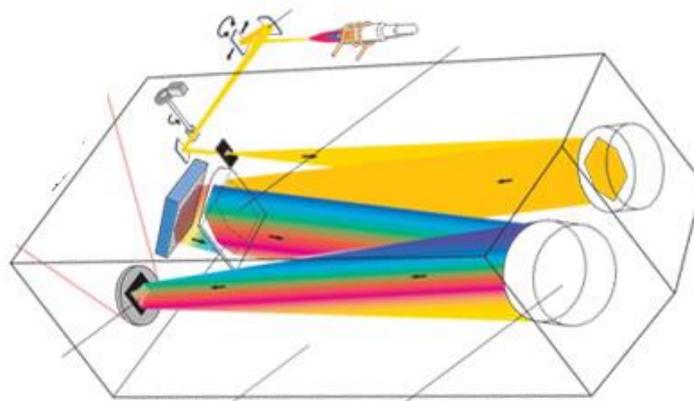


Figura 5.- Espectrómetro ICP-OES

Se elige la longitud de onda a la cual cada elemento emite mayor energía, obteniéndose así espectro de emisión de dicho elemento. . Cuantificando la intensidad de las líneas de emisión se conocerá el contenido de la muestra en dicho elemento.

1.5 Técnicas quimiométricas

Los datos experimentales obtenidos se tratan mediante procedimientos estadísticos. Al determinar diferentes variables (metales) sobre distintos objetos (residuos) podemos presentarlos en forma de matriz bidimensional para ser estudiados mediante técnicas multivariantes, que permiten su visualización de una manera más sencilla.

En este trabajo, hemos utilizado algunos de los procedimientos más habituales; el Análisis en Componentes Principales (ACP) clásico y el Análisis Clúster o de Conglomerados (AC), cuyo fundamento resumimos brevemente a continuación (Pardo y Barrado, 1988; Ramis y García, 2001; Departamento de Química Analítica, 2013; Vandeginste y Massart D.L. et al, 1998).

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 $(n \times p)$. En nuestro caso las variables son los metales y los objetos son las diferentes muestras.

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

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 $\mathbf{X} = \mathbf{U}^T \mathbf{B}$, donde F es un número lo más pequeño posible e inferior al número p de variables originales. La Figura 6, muestra el esquema del procedimiento.

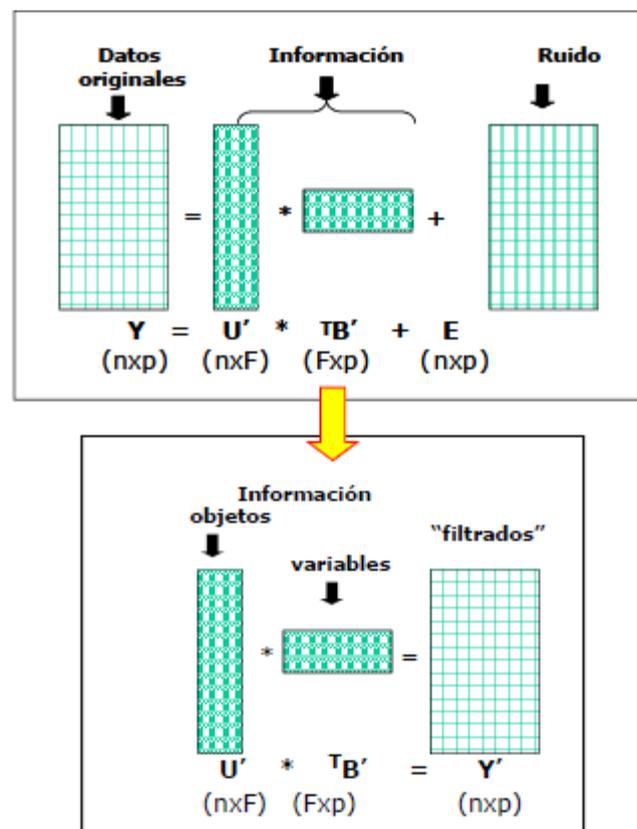


Figura 6.- Explicación esquemática del ACP

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.

En el caso de los procedimientos de fraccionamiento químico BCR, la matriz de datos es una matriz \mathbf{X} de tres dimensiones [muestras x metales x fracciones], por lo tanto, no se podría estudiar mediante el procedimiento de Análisis en Componentes Principales clásico en dos vías (2-PCA) explicado anteriormente.

No obstante, el 2-PCA puede aún ser utilizado, si la matriz \mathbf{X} se despliega (proceso que se denomina unfolding en inglés) de manera que se transforma en una matriz bidimensional \mathbf{X}^{aug} de dimensiones [(muestras x fracciones) x metales]. Este procedimiento se denomina MA-PCA (Matrix Augmentation-Principal Component Analysis) y su modelo matemático es el siguiente:

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

O en forma matricial $\mathbf{X}^{aug} = \mathbf{U}^{aug} \mathbf{T} \mathbf{B}$. Los parámetros del modelo tienen el mismo significado que en el 2-PCA normal y se interpretan igual, pero la información correspondiente a muestras y fracciones (es decir a las filas de la nueva matriz \mathbf{X}^{aug}) aparece mezclada, aunque aún pueden extraerse conclusiones útiles, a partir de las medidas de cada una de las fracciones.

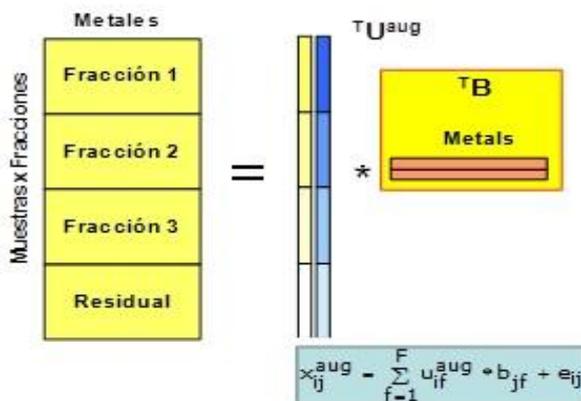


Figura 7.- Esquema del tratamiento estadístico MA-PCA

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 diferenciación 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 8) permite visualizar de manera fácil e intuitiva las relaciones existentes entre los objetos (residuos) o variables (metales) de la matriz de datos original.

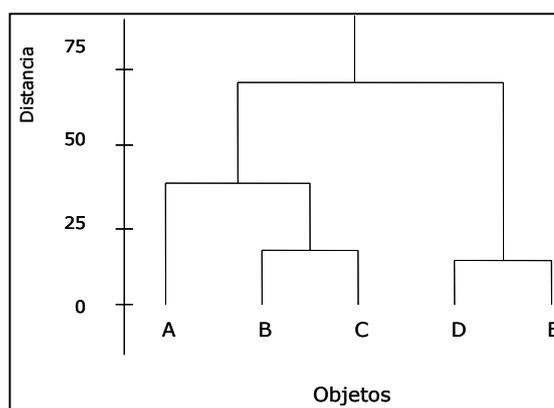


Figura 8.-Ejemplo de dendrograma

Los dendrogramas (diagramas en forma de árbol) se construyen a partir de una matriz de distancias, ya que 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. Es decir, 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).

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:

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

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.

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.

Los métodos AC se emplean de forma rutinaria en multitud de áreas científicas. Su aplicación a datos medioambientales se detalla en Smolinski (2002) y en el caso de los procedimientos de fraccionamiento químico en a Giacomino et al (2011).

Capítulo II

Objetivos

Con este Trabajo de Fin de Grado se pretende aportar información sobre el 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 localizada en Tacoaleche (Valle de Zacatecas, México), con el fin de contribuir al diagnóstico medioambiental de la zona.

Las muestras nos han sido 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:

- Determinar los contenidos movilizables o pseudototales, mediante el empleo de la norma US-EPA 3051a (extracción con HNO₃ y HCl mediante digestor microondas)
- Obtener una primera evaluación acerca de la peligrosidad medioambiental de los jales beneficiados en base a los valores anteriores
- Aplicar el procedimiento de fraccionamiento químico BCR a las muestras con objeto de ver la distribución de los contenidos pseudototales en fracciones con diferente movilidad
- 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

La técnica analítica utilizada para la cuantificación de los metales en los diferentes extractos ha sido la Espectrometría ICP-OES. La técnica fue puesta y se validó con los correspondientes Materiales de Referencia Certificados.

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 y encontrar similitudes entre muestras, metales y fracciones.

Este trabajo contribuirá al diagnóstico sobre la peligrosidad medio-ambiental de los jales beneficiados en Tacoaleche y por tanto al diagnóstico medioambiental global de la zona.

Capítulo III

Materiales y métodos

3.1 Zona y procedimiento de muestreo

Las muestras utilizadas en este trabajo proceden del valle de Zacatecas, en México. Más concretamente estas fueron extraídas de un montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento que se encuentra en Tacoaleche, una localidad de 140 km² situada en el Municipio de Guadalupe, al sur del estado de Zacatecas. Esta localidad tiene un censo de 7978 habitantes, está a una altitud de 2120m y se caracteriza 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.

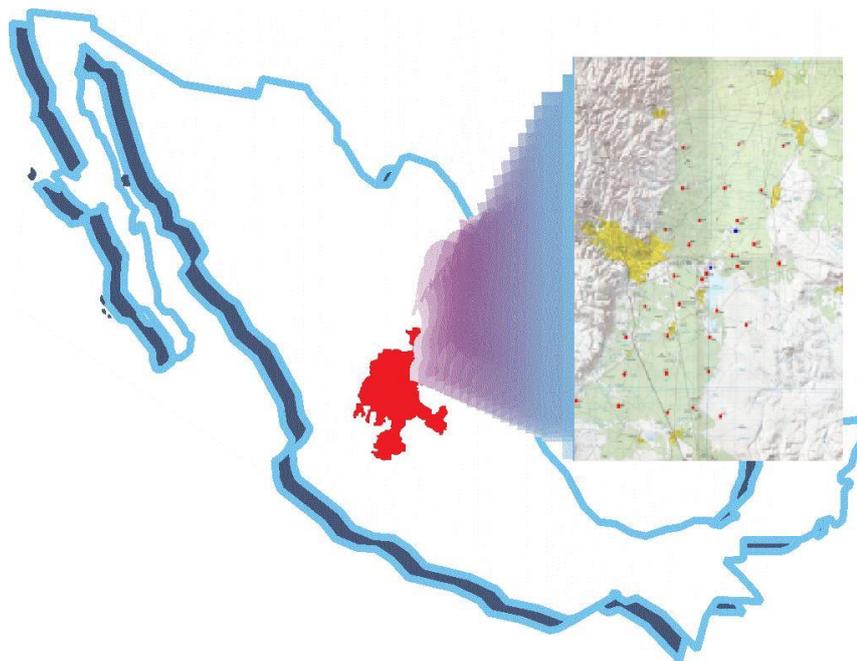


Figura 9.- Localización esquemática de Zacateas

Las muestras analizadas en este trabajo han sido proporcionadas por la Dra. Gavilán, 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, convirtiéndose el suyo en el primer estudio realizado sobre la influencia de la composición geoquímica de residuos de amalgamación en Zacateas (México) y su peligrosidad medioambiental asociada.

En cuando al procedimiento de muestreo, se tomaron un total de 20 muestras del montículo de almacenamiento de Tacoaleche, en el que se realizaron dos cortes a diferentes profundidades que

iban de 1 a 10 m, en un intervalo de 1 m, correspondiéndose estrechamente a la actividad de los últimos 10 años.



Figura 10.- Montículo de jales beneficiados

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 (Figura 10) 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.

A pesar de que en total se obtuvieron 20 muestras de los dos cortes, a la hora del análisis, al laboratorio llegaron un total de 19 muestras que son las que se muestran en la Figura 11 excepto la muestra L2-6, extraviada en origen.

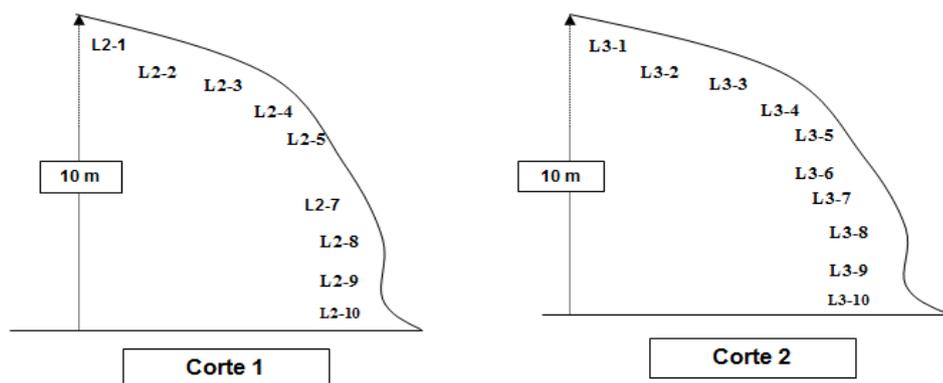


Figura 11.- Cortes realizados al montículo de jales beneficiados.

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 primeros jales del montículo), como se muestra en las Tablas 1 y 2.

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 μm (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.

La homogeneidad de las muestras fue examinada por otro miembro del grupo de investigación mediante Difracción de Rayos X. Esta técnica se basa en el fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Es un método adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. (Skoog, 2002). En nuestro caso, esta técnica nos permite caracterizar las fases cristalinas presentes en las muestras de jales beneficiados.

La identificación de los componentes de estas muestras se hace mediante una base de datos por comparación con la d (distancia) que nos da el software según la Ley de Bragg. El software del aparato permite la asignación de las fases cristalinas por comparación de los picos de los espectros con la correspondiente librería.

Tras el tratamiento de las muestras y su posterior análisis se encontró en todos los casos una composición similar basada en la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasas (anortita, albita) (Sheila González, 2015).

3.2 Contenidos pseudototales con validación

Con el fin de determinar el contenido pseudototal de metales en las muestras se hizo una digestión ácida de los residuos en un horno de microondas, siguiendo el método descrito en la norma EPA-3051a (USEPA, 1994), para analizarlos posteriormente mediante ICP-OES.

El procedimiento consiste en llevar la muestra a altas temperaturas en un medio oxidante y ácido para descomponer la matriz y que así se liberen y se solubilizan los elementos a analizar. De esta manera se obtiene la fracción movilizable de los elementos en los suelos, que es la que contiene los metales más contaminantes para el medio ambiente. Nuestra matriz es una matriz sencilla, por lo que puede ser digerida simplemente con ácidos fuertes (nitrógeno y clorhídrico) o agua regia como en nuestro caso. Si tuviéramos una matriz más compleja deberíamos utilizar ácidos o mezclas ácidas con un punto de ebullición mayor, como el sulfúrico o la mezcla nítrico/perclórico. La función de las microondas es acelerar el proceso de digestión mediante un calentamiento originado por las interacciones entre las microondas y los ácidos y las soluciones acuosas (por rotación de dipolos y conducción iónica). La gran ventaja de la digestión con horno microondas es la posibilidad de controlar de forma precisa parámetros como la presión o la temperatura y la posibilidad de digerir la muestra en tiempos muy reducidos, ya que la velocidad de calentamiento dentro del horno es muy alta. Se trabaja en un contenedor cerrado para evitar pérdidas o contaminaciones.

Los ácidos utilizados para la digestión deben ser de calidad P.A. de esta forma la concentración de metales será mínima; debido a que si presentan una elevada concentración de metales podrían interferir en los resultados generando respuestas que no son ciertas.

Tras la digestión obtenemos una disolución acuosa ácida de la muestra, preparada para su posterior análisis mediante técnicas espectroscópicas.

El equipo utilizado para la digestión de los residuos es un digestor de microondas ETHOS PLUS MILESTONE (Figura 12) situado en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias.



Figura 12.- Horno microondas en el que se hace la digestión.

Este equipo combina el calentamiento por microondas en vaso cerrado y la agitación magnética simultánea de la muestra. El horno de Microondas está compuesto por 6 vasos de digestión de teflón (TFM) (Figuras 13 y 14) con sus correspondientes encamisados. También consta de un termopar, que se introduce en uno de los vasos de digestión diferente del resto (vaso de referencia) para conseguir un control exacto en la temperatura durante el proceso de digestión.



Figura 13 y 14.- Llave dinamométrica, carrusel rotatorio y vasos de digestión.

El proceso de digestión se basa en una rampa de temperaturas controlada y combinada con agitación, que se consigue por el movimiento semi-rotatorio del carrusel en el que se sitúan los vasos digestores.

El material y los reactivos utilizados en todo el proceso de digestión han sido:

- 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

Como se ha dicho anteriormente, 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 HNO₃ 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 dinamométrica, 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, 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, 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±2°C, consiguiéndolo en aproximadamente 5,5 minutos. Seguidamente, se mantiene constante la temperatura a 180±2°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°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 enfriar los vasos unos minutos. Cuando ya están fríos se sacan del digestor y se abren mediante una llave dinamométrica. 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.

Posteriormente 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 15) durante 10 min a 3800 rpm.



Figura 15.- Equipo de Centrifuga.

Posteriormente se retiran los tubos y se procede a filtrar la disolución sobrenadante con filtros de jeringa de 0,45 μm en botes de polietileno en los que se conserva la muestra 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, en total este proceso se repitió 9 veces. El último paso fue realizar el mismo proceso pero con un patrón de referencia certificado replicado 5 veces y un blanco de digestión.

3.3 Fraccionamiento químico B.C.R.

El procedimiento B.C.R. consiste en llevar a cabo tres extracciones de forma secuencial (Rauret et al, 2000), aplicando al residuo procedente de la extracción anterior un extractante diferente, de acuerdo con el esquema presentado en la Figura 16.

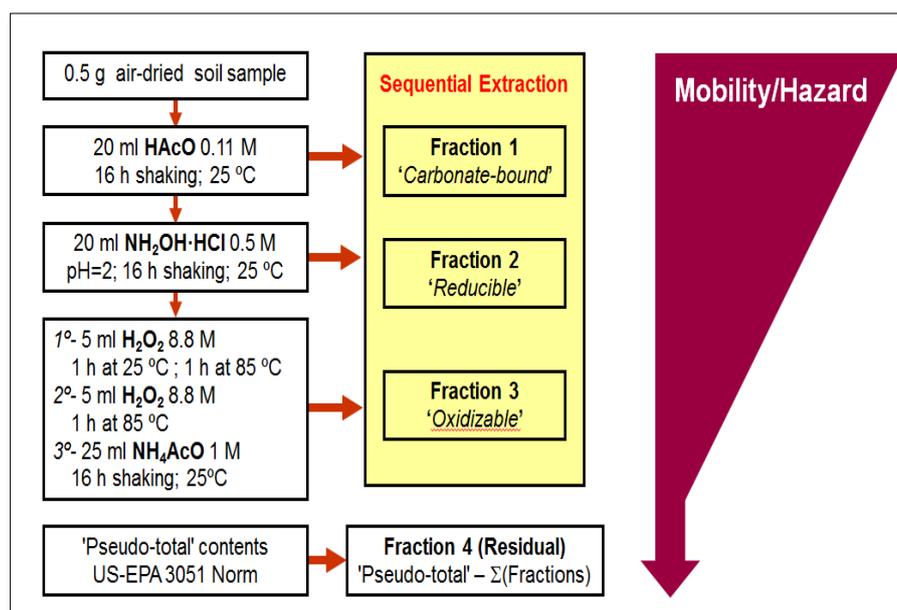


Figura 16. - Esquema del procedimiento BCR.

El material y reactivos utilizados fueron los siguientes:

- Material general de laboratorio: espátula de plástico, filtros de nylon, jeringas, agitador magnético e imán, balanza analítica, tubos de centrifuga, botes de polietileno,...etc
- Material de vidrio: pesasustancias, pipetas, probetas, matraces,... etc
- Baño de agua. Equipo Vibromatic. pH metro
-
- Ácido acético glacial de calidad P.A. Clorhidrato de Hidroxilamina P.A. Ácido nítrico concentrado 65% de calidad P.A. Amoníaco al 33 % de calidad P.A. Panreac. Peróxido de hidrógeno al 30 % de calidad P.A. Panreac. Agua destilada de calidad MilliQ. Patrón de referencia certificado BCR-701

Procedimiento experimental

El procedimiento para el fraccionamiento químico B.C.R. se realiza eligiendo 4 días de cada semana seguidos, en nuestro caso el proceso se realizó durante 4 semanas. Este proceso debe de realizarse de forma sucesiva, debido a que las extracciones tienen lugar en ocho horas. El tercer día es el más complejo y el que lleva más tiempo.

1ª Fracción (Asociada a carbonatos)

Para generar esta primera fracción el reactivo extractante utilizado es ácido acético 0,11 M. Su preparación se lleva a cabo tomando 25 ml de ácido acético glacial de calidad P.A. y llevándose a un matraz aforado de 1000mL enrasándose con agua destilada; obteniéndose de esta forma el ácido

acético 0,43 M. Posteriormente se toman 64 mL del ácido acético 0,43 M y se llevan a un matraz aforado de 250 mL enrasando con agua destilada.

Lo primero que se prepara es el blanco analítico, para ello se toman 20 mL de ácido acético 0,11 M en un tubo de centrifuga, con este blanco se trabaja de la misma forma que se trabaja con las diferentes muestras, mediante el proceso que se muestra a continuación. Se pesan aproximadamente 0,5 g de 6 muestras de residuos y un patrón de referencia certificado BCR-701 en la balanza analítica, directamente en los correspondientes tubos de centrifuga; se añaden 20 mL de ácido acético 0,11 M y los tubos se cierran. Por último dichos tubos (6 muestras, un patrón y un blanco) se colocaron en las distintas posiciones del equipo Vibromatic (Figura 17) que se conectó en la posición infinito, dejando los tubos en agitación durante 16 h a 500 rpm (una noche).



Figura 17.- Vibromatic utilizado en las extracciones.

A la mañana siguiente, pasado el tiempo de extracción, el contenido de los tubos se centrifuga durante 25 min a 3900 rpm, en el mismo equipo de centrifuga utilizado anteriormente para la digestión.

Posteriormente, el contenido de dichos tubos se decanta en matraces aforados de 50 mL enrasándose con agua destilada, estas disoluciones generadas se filtran mediante jeringas de 10 ml gracias a filtros de nylon de 0.45 μm en botes de polietileno de 50 ml. Estos botes que contienen los extractos resultantes de la primera extracción son almacenados a 4°C hasta su posterior análisis.

Los tubos de centrifuga con el residuo sólido se lavan con 20 mL de agua destilada, se colocan en el equipo Vibromatic durante 15 min a 500 rpm y por último se centrifugan durante 20 min a 3900 rpm. El agua destilada añadida se desecha con cuidado de no retirar parte del residuo sólido, quedando únicamente en los tubos el residuo sólido. Dichos tubos de centrifuga se guardan con el residuo sólido lavado de la primera extracción para una segunda extracción posterior.

2ª Fracción (asociada a óxidos hidratados de hierro y manganeso)

Para generar esta segunda fracción el reactivo extractante es clorhidrato de hidroxilamina 0,5 M ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). Este reactivo se debe preparar el mismo día de su uso, debido a su inestabilidad. Su preparación se lleva a cabo disolviendo 8,69 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 250 mL, colocando el vaso en un agitador magnético para que se disuelva

de una forma más rápida. También es necesaria otra disolución de ácido nítrico 2 M, tomando 1,4 mL de HNO₃ concentrado al 65% en un matraz aforado de 10 mL enrasándose con agua destilada. De la disolución de ácido nítrico 2 M se toman 6,25 mL y se añaden a la disolución anteriormente preparada de NH₂OH·HCl en el vaso de precipitados de 250 mL. Esta disolución final se transvasa a un matraz aforado de 250 mL y se enrasa con agua destilada.

Al residuo sólido guardado de la primera extracción y al blanco, se le añade 20 mL de la disolución de NH₂OH·HCl 0,5 M. Posteriormente se colocan en las posiciones del equipo Vibromatic, se conecta en modo infinito y se deja en agitación durante 16 h a 500 rpm (una noche).

A la mañana siguiente, el contenido de los tubos se centrifuga durante 25 min a 3900 rpm. El contenido de dichos tubos se decanta en matraces aforados de 50 mL enrasándose con agua destilada, estas disoluciones generadas se filtran mediante jeringas de 10 ml con filtros de nylon de 0.45 µm en botes de polietileno de 50 ml. Los extractos resultantes de la primera extracción son almacenados a 4°C hasta su posterior análisis.

Los tubos de centrifuga con el residuo sólido se lavan con 20 mL de agua destilada, se colocan en el equipo Vibromatic durante 15 min a 500 rpm y por último se centrifugan durante 20 min a 3900 rpm. El agua destilada añadida se desecha. Dichos tubos de centrifuga se guardan con el residuo sólido lavado de la segunda extracción para una tercera y última extracción.

3ª Fracción (asociada a materia orgánica y sulfuros)

Para generar esta tercera y última fracción los reactivos necesarios son una disolución de H₂O₂ de concentración 8.8 M y otra de acetato amónico de concentración 1.0 M. Para la preparación de la disolución de H₂O₂ de concentración 8.8 M se toman 226.73 mL H₂O₂ al 30%, y, se añaden a la disolución aproximadamente dos gotas de HNO₃ concentrado al 65% para alcanzar un pH=2, midiendo con un pH-metro. Se lleva a un matraz aforado de 250 mL y se enrasa con agua destilada. Para la preparación de la disolución de acetato amónico de concentración 1.0 M, se toman 59.80 mL de NH₃ al 33% y 57.25 mL de HAcO glacial y se añaden sobre 500 mL de agua destilada; todo esto se realiza en campana extractora debido a que esta disolución se calienta y desprende vapores tóxicos procedentes del acetato amónico. Posteriormente, se espera un tiempo para que la disolución preparada se ponga a temperatura ambiente. Una vez este a temperatura ambiente, se añaden aproximadamente 65 mL de HNO₃ concentrado al 65%, para que la disolución adquiera un pH=2, midiendo la disolución mediante un pH-metro. Al añadir el HNO₃ concentrado al 65% debe hacerse poco a poco y no todo de golpe, debido a que al añadir HNO₃ la disolución se calienta mucho. A continuación, se esperan unos minutos para que la disolución acidificada esté a temperatura ambiente, cuando ya lo esté se transvasa a un matraz aforado de 1 L y se enrasa con agua destilada.

Al residuo sólido guardado de la segunda extracción y al blanco, se le añaden 5 mL de H₂O₂ 8.8 M, los tubos de centrifuga se digieren durante 1 h a temperatura ambiente y se cierran pero no del todo para que se puedan liberar los gases; en este momento, es conveniente agitar de forma suave el contenido de los tubos para su homogenización. Durante el proceso de digestión se ve como se liberan burbujas de O₂ procedentes de la reducción del H₂O₂.

Más tarde, se prepara un baño de agua (Figura 18) a 85°C con una mezcla de agua desionizada y agua destilada. Los tubos se cierran y se introducen en el baño de agua durante 1h a 85°C. Después de esa hora, se eleva la temperatura del baño hasta ebullición del contenido de los tubos, para ello se deben destapar los tubos para conseguir una buena evaporación de la disolución, reduciendo el volumen hasta aproximadamente 1,5 mL, la reducción a ese volumen tarda alrededor de unos 35 min. Después de esos minutos, se añaden otros 5 mL de H₂O₂ 8,8 M a los tubos y se mantienen en el baño de agua a 85°C durante 1 h, agitando de vez en cuando.



Figura 18.-Baño de agua utilizado para la tercera extracción

A continuación, los tubos se destapan y se vuelven a llevar a ebullición reduciendo el volumen de la disolución hasta unos 0,5 mL, (intentando no llegar a sequedad completa), la reducción a ese volumen tarda aproximadamente otros 35 min. A continuación, los tubos se sacan del baño de agua dejándose enfriar hasta que alcancen la temperatura ambiente. Cuando ya estén a temperatura ambiente, se toman 25 mL de NH₄AcO 1,0 M y se añaden a cada tubo. En este punto, los botes se cierran y se colocan en el equipo Vibromatic para su agitación durante 16 h a 500 rpm (una noche).

A la mañana siguiente, el contenido de los tubos se centrifuga durante 25 min a 3900 rpm. El contenido de dichos tubos se decanta en matraces aforados de 50 mL enrasándose con agua destilada, estas disoluciones generadas se filtran mediante jeringas de 10 ml con filtros de nylon de 0.45 µm en botes de polietileno de 50 ml. Los extractos generados de esta tercera y última extracción son almacenados a 4°C hasta su posterior análisis.

En este caso ya no es necesario lavar ni guardar los residuos sólidos generados, debido a que el proceso de fraccionamiento químico acaba en este punto.

3.4 Determinación de los extractos por ICP-OES

Mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), se determinan tanto los elementos en los extractos obtenidos del método 3051^a como los obtenidos en el fraccionamiento químico BCR.

En ambos casos la muestra líquida se introduce en continuo en un sistema de nebulización, formando un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma acoplado inductivamente por radio frecuencia. En dicho plasma de Argón y debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose espectros de emisión atómicos con líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y un detector mide la intensidad de las líneas, que es directamente proporcional a la concentración de analito en la muestra. La información es procesada por el correspondiente software.

El equipo utilizado es un ICP-OES Varian 725ES, ubicado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales del Parque Científico de la UVA i+d, como el que se muestra en la Figura 19.

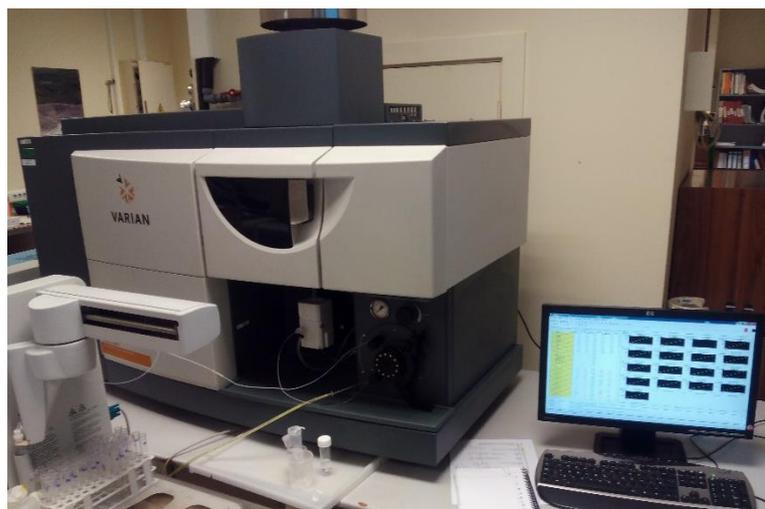


Figura 19.- Espectrómetro ICP-OES Varian 725ES

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

- Potencia: 1,30 kW
- Flujo de plasma: 15,0 L/min
- Flujo auxiliar: 1,50 L/min
- Presión del nebulizador: 180 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: 40 s
- Velocidad de bomba: 15 rpm
- Tiempo máximo de lavado: 20 s
- Número de réplicas por muestra: 3

Los elementos se midieron a dos longitudes de onda cada uno (Tabla 3), eligiendo aquella en la que mejores resultados se obtenían

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

<i>Elementos</i>	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
λ	328.068	188.980	214.439	205.563	324.754	221.648	283.305	202.548
	328.289	193.6939	226.502	267.716	327.395	231.604	220.353	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. 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.

El equipo se calibra con patrones a partir de un patrón multielemental SCHARLAB de 26 elementos (1000 mg/L) en ácido nítrico 5%. A partir del cual se prepararon por pesada diferentes disoluciones de concentraciones 0,025; 0,050; 0,100; 0,250; 0,500; 1,000; 2,500; 5,000; 7,000; 10,00; 20,00; 30,00; 40,00 y 50,00 mg/L. Como dicho patrón no contenía plata, se preparó también una disolución madre a partir de nitrato de plata, conteniendo 1000 mg/L de plata. A partir del patrón monoelemental de Ag se prepararon por pesada diferentes disoluciones de concentraciones: 0,025; 0,050; 0,100; 0,250; 0,500; 1,000; 2,500; 5,000; 7,000; 10,00 y 40,00 mg/L. Dichos patrones, para que sean medidos con el equipo, se trasvasan a tubos de ensayo (solo una pequeña cantidad).

De esta forma se obtuvo una línea de calibrado para cada elemento estudiado, en las condiciones indicadas anteriormente, seleccionando las longitudes de onda correspondientes a los distintos elementos en función de las interferencias producidas y su sensibilidad. La Tabla 4 muestra un resumen de los parámetros de las líneas de calibrado obtenidas a lo largo de la experimentación.

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

<i>Elemento</i>	λ (nm)	<i>Ordenada en el origen (I)</i>		<i>Pendiente (I.L/mg)</i>		r^2
		Valor	Intervalo	Valor	Intervalo	
Ag	328,068	10,21	5,53 – 14,88	2618,34	2615,96 – 2620,71	0,999994
As	188,980	3,11	3,08 – 3,15	47,76	47,74 – 47,77	0,999979
Cd	226,502	13,26	6,62 – 19,90	2132,83	2123,39 – 2136,2	0,999994
Cr	283,563	20,93	13,84 – 28,03	2602,57	2598,89 – 2606,25	0,999991
Cu	324,754	41,12	37,01 – 45,23	1591,80	1589,66 – 1593,93	0,999941
Ni	231,604	5,43	4,85 – 6,02	209,88	209,58 – 210,19	0,999996
Pb	220,353	5,62	5,46 – 5,78	94,12	94,04 – 94,21	0,999998
Zn	213,857	173,43	168,59 – 178,26	1802,91	1802,70 – 1803,12	0,999871

La Figura 20 muestra la línea de calibrado correspondiente al Pb, dada por el software del equipo de ICP y posteriormente calculada en Excel con la ecuación de la recta.

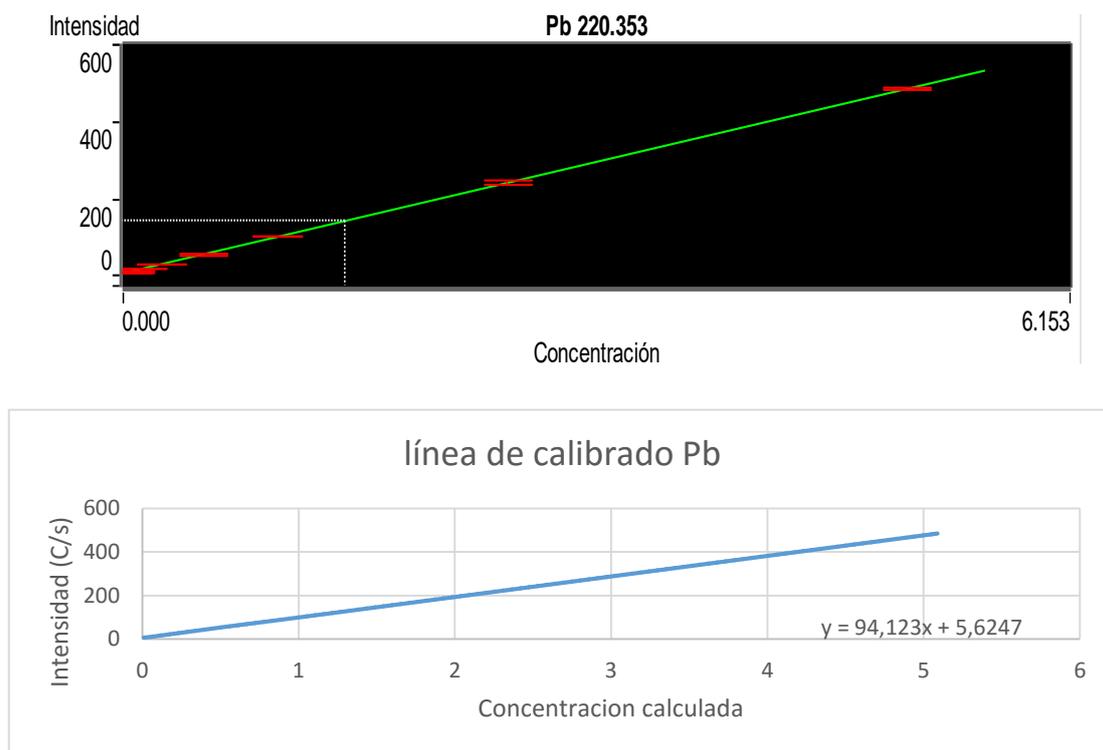


Figura 20.- Línea de calibrado del Pb mediante ICP-OES

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

Elemento	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
X_{LD}	0,00622	0,00266	0,01084	0,00949	0,00900	0,00970	0,00593	0,00960

3.5 Validación

Los procedimientos para la determinación de contenidos pseudo-totales mediante la EPA-3051 y para el fraccionamiento químico B.C.R., fueron validados mediante su aplicación al correspondiente Material de Referencia Certificado, ERA 540 (Lot No. D054 Method 3051 HNO₃, HCl) para la EPA-

3051 y MRC 701 para el fraccionamiento químico. Cabe destacar que para el MRC 701 no indica valores certificados para el Ag. Las tablas 6 y 7 muestran los resultados finales obtenidos.

Como se puede comprobar, para la validación del MRC 540 en prácticamente todos los casos la concentración hallada entra dentro del intervalo certificado, por lo que la validación se puede considerar satisfactoria.

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

<i>Elemento</i>	Valor certificado (mg/kg)	Intervalo certificado	Concentración hallada
Ag	95,6	53,7 - 138	82,64
Cd	96,3	80,6 - 112	98,07
Cr	125	102 - 148	138,11
Cu	82,7	69,1 - 96,3	81,72
Ni	105	84,5 - 125	104,33
Pb	116	107 - 145	109,13
Zn	117	97,2 - 137	99,26

Para la validación del MRC 701 se observa que en todos los casos la concentración hallada entra dentro del intervalo certificado.

Tabla 7.- Valores certificados y obtenidos en el análisis del MRC 701

<i>Metal</i>	Valor certificado (mg/kg)	Incertidumbre	Intervalo certificado	Concentración hallada
Extracción 1				
Cd	7,34	0,35	6,99 - 7,69	7,58
Cr	2,26	0,16	2,1 - 2,42	2,39
Cu	49,3	1,7	47,6 - 51	50,17
Ni	15,4	0,9	14,5 - 16,3	16,07
Pb	3,18	0,21	2,97 - 3,39	2,99
Zn	205	6,0	199 - 211	209,26

Metal	Valor certificado (mg/kg)	Incertidumbre	Intervalo certificado	Concentración hallada
Extracción 2				
Cd	3,77	0,28	3,49 - 4,05	3,73
Cr	47,7	2,0	45,7 - 49,7	49,53
Cu	124	3,0	121 - 127	122,2
Ni	26,6	1,3	25,3 - 27,9	26,88
Pb	126	3,0	123 - 129	127,43
Zn	114	5,0	109 - 119	106,48
Extracción 3				
Cd	0,27	0,06	0,21 – 0,33	0,32
Cr	143	7,0	136 - 150	148,6
Cu	55,2	4,0	51,2 – 59,2	55,37
Ni	15,3	0,9	14,4 – 16,2	15,13
Pb	9,3	2,0	7,3 – 11,3	8,83
Zn	45,7	4,0	41,7 – 49,7	46,12

3.6 Herramientas informáticas

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

Capítulo IV

Resultados y discusión

4.1 Caracterización de las muestras

Antes de tratar las muestras mediante los dos procedimientos descritos en el punto anterior es conveniente saber si su composición mineralógica es uniforme. Para ello se caracterizaron, en un trabajo anterior, las 19 muestras mediante Difracción de Rayos X (DRX). Se encontró que todas las muestras tenían una composición mineralógica similar, en base a la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasa (Anortita, Albita). También se encontraron otros compuestos en concentraciones más bajas; como feldespato de potasio, dolomite, hematite y yeso (Sheila González Manrique, 2015).

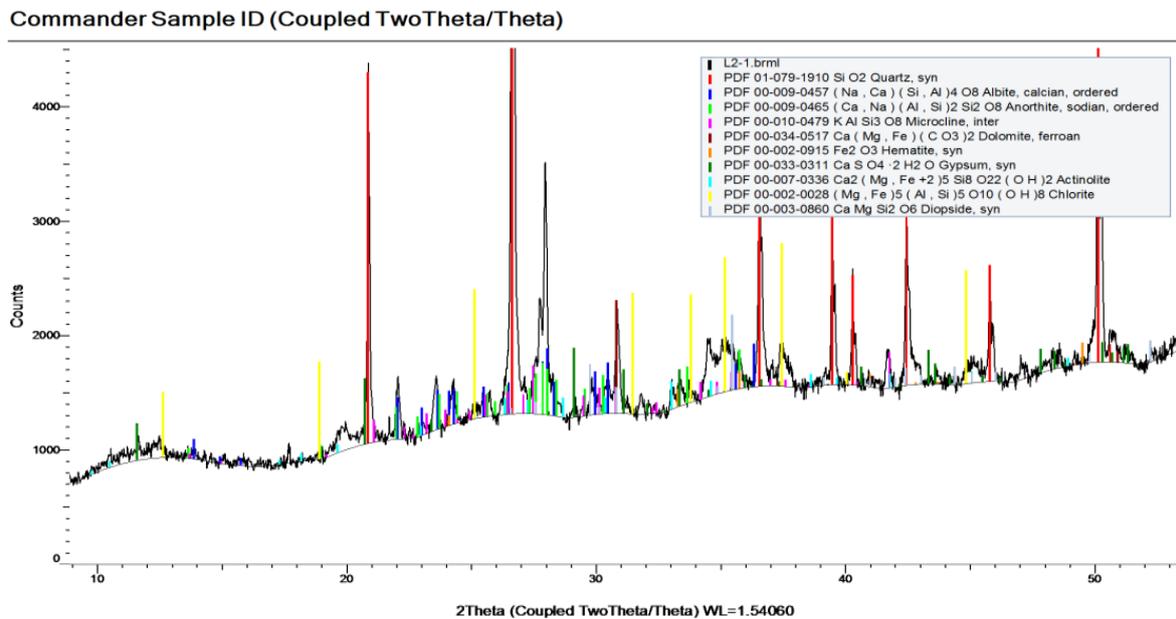


Figura 21.-Difractograma muestra L2-1

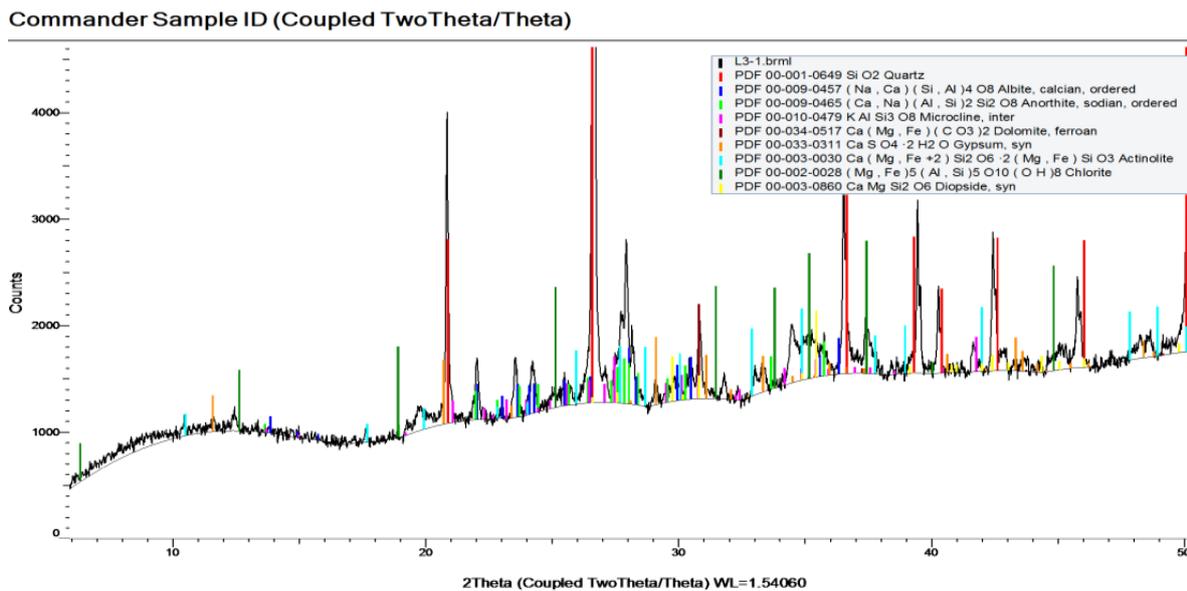


Figura 22.-Difractograma muestra L3-1

Las Figuras 21 y 22 muestran los difractogramas correspondientes a las muestras L2-1 y L3-1, pudiéndose comprobar su similitud, lo que refuerza la idea de que todas las muestras son muy similares y tienen composiciones mineralógicas uniformes. Esto puede ser debido a que estos residuos proceden de jales recolectados en la misma zona geográfica y a que todas ellas se someten a un mismo tratamiento de recuperación.

4.2 Contenidos pseudo-totales o movilizables

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

La Tabla 8 muestra los valores medios de los contenidos pseudototales, en mg/kg, obtenidos al analizar dos réplicas de cada una de las muestras disponibles.

Tabla 8.- Contenidos pseudototales (mg/kg)

<i>Muestra</i>	<i>Elemento</i>							
	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

4.2.1 Análisis estadístico univariante

La Tabla 9 muestra un resumen de los parámetros estadísticos más habituales para los contenidos pseudototales de las muestras de residuos analizadas, mientras que la Figura 23 muestra un gráfico de caja y bigotes (box-plot), que permite una mejor visualización de dichos parámetros. Las concentraciones de Pb y Zn fueron divididas respectivamente por 5 y por 10 para el box-plot.

Tabla 9.- Resumen de parámetros estadísticos univariantes

Parámetro	Elemento							
	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
Asimetría	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
Máximo	53,27	130,30	29,94	126,07	584,13	76,22	2240,44	3468,45

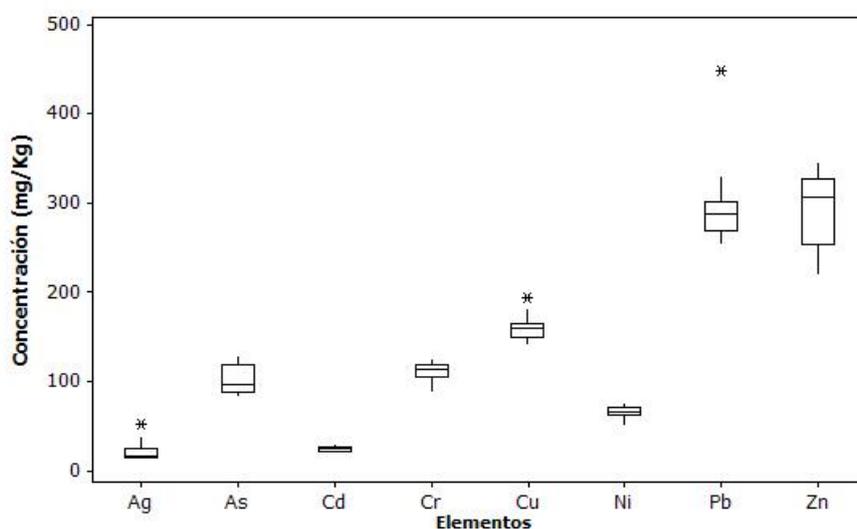


Figura 23.- Gráficos de caja y bigotes (boxplots) de los contenidos pseudototales

En el gráfico (Figura 23) 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.

4.2.2 Análisis en Componentes Principales

Para este análisis lo primero es la construcción de la matriz de correlación de las variables con los valores significativos en negrita, que aparece en la Tabla 10.

Tabla 10.- Matriz de correlación de los contenidos pseudototales

	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ag	1,000 -							
As	0,144 0,557	1,000 -						
Cd	0,432 0,065	0,763 0,000	1,000 -					
Cr	-0,235 0,333	0,061 0,805	0,325 0,175	1,000 -				
Cu	0,883 0,000	0,203 0,405	0,550 0,015	-0,128 0,602	1,000 -			
Ni	-0,190 0,437	0,137 0,577	0,364 0,125	0,920 0,000	-0,142 0,561	1,000 -		
Pb	0,713 0,001	0,489 0,034	0,465 0,045	-0,474 0,040	0,754 0,000	-0,514 0,024	1,000 -	
Zn	0,529 0,020	0,520 0,022	0,878 0,000	0,383 0,106	0,693 0,001	0,440 0,059	0,368 0,121	1,000 -

El valor de r_{critico} con $\alpha = 0,05$ y $19-2 = 17$ g.d.l es 0,455. De las correlaciones significativas, señaladas en rojo en la Tabla 10, parece deducirse que el Pb es el elemento más correlacionado con el resto, mientras que el Cr y el As son los elementos menos correlacionados con los demás. Estas conclusiones se pueden visualizar más fácilmente en la siguiente figura:

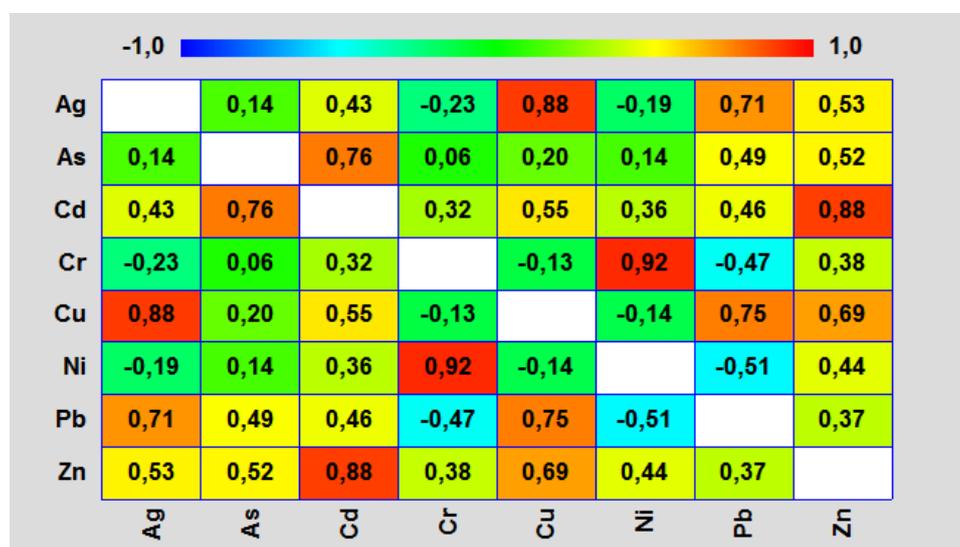


Figura 24.- Correlaciones de Pearson

Lo siguiente es construir la matriz de cargas (loadings), Tabla 11. En ella podemos observar los coeficientes que permiten obtener las puntuaciones de las nuevas variables, además del listado de valores propios a partir de los que podremos conocer la cantidad de información que explica cada uno de las nuevas variables o factores.

Tabla 11.- Cargas (loadings) de los contenidos pseudototales

Elemento	Factor o componente							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	0,787	-0,334	0,421	0,154	-0,250	0,050	-0,050	-0,001
As	0,625	0,220	-0,730	0,089	-0,087	-0,091	-0,038	0,049
Cd	0,854	0,408	-0,228	-0,092	0,002	0,199	0,056	0,011
Cr	0,002	0,937	0,203	0,199	0,181	0,045	-0,076	0,016
Cu	0,871	-0,233	0,391	-0,037	0,131	-0,081	0,048	0,087
Ni	0,034	0,964	0,163	0,093	-0,128	-0,089	0,101	-0,030
Pb	0,782	-0,538	-0,163	0,192	0,163	-0,021	0,033	-0,081
Zn	0,848	0,432	0,119	-0,258	0,015	-0,074	-0,066	-0,059
Valor propio	3,830	2,665	1,024	0,193	0,163	0,073	0,031	0,021
% Varianza	47,88	33,31	12,80	2,41	2,04	0,91	0,39	0,27
% Var. acum.	47,88	81,19	93,99	96,40	98,43	99,35	99,73	100,00

Como se puede observar hay dos factores significativos, señalados en negrita, que explicarán entre los dos el 81,19% de la información de la Tabla 8.

También se puede observar que casi todos los elementos aparecen concentrados en el primer factor, excepto el Cr y Ni que lo están en el segundo. 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 25.

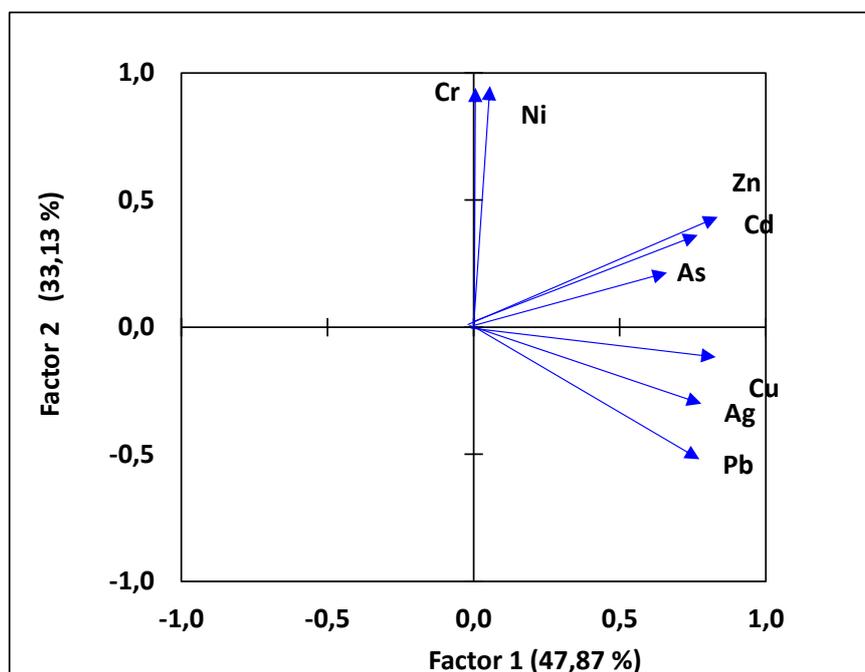


Figura 25.- Gráfico de cargas de contenidos pseudototales

Se puede apreciar un comportamiento muy diferente entre Ni y Cr con respecto al resto de elementos, sobre todo con el Pb, Ag y Cu. Estas diferencias se deben a su comportamiento, ya que

este será más parecido cuanto más concentrados estén en una zona gráfica. Por tanto, se observan tres agrupaciones de elementos Pb-Ag-Cu, As-Cd-Zn y Ni-Cr.

Para observar la relación entre muestras y metales de forma más completa se construye el gráfico bivariado de los metales pseudototales (Figura 26), en el que se representan de manera conjunta en un mismo espacio abstracto las cargas de las variables (metales analizados) y las puntuaciones de las muestras (residuos). Para este gráfico se necesita la matriz de puntuaciones (scores), construida a partir de nuevas variables para cada una de las muestras, pero no se incluye para no hacer más extensa la memoria.

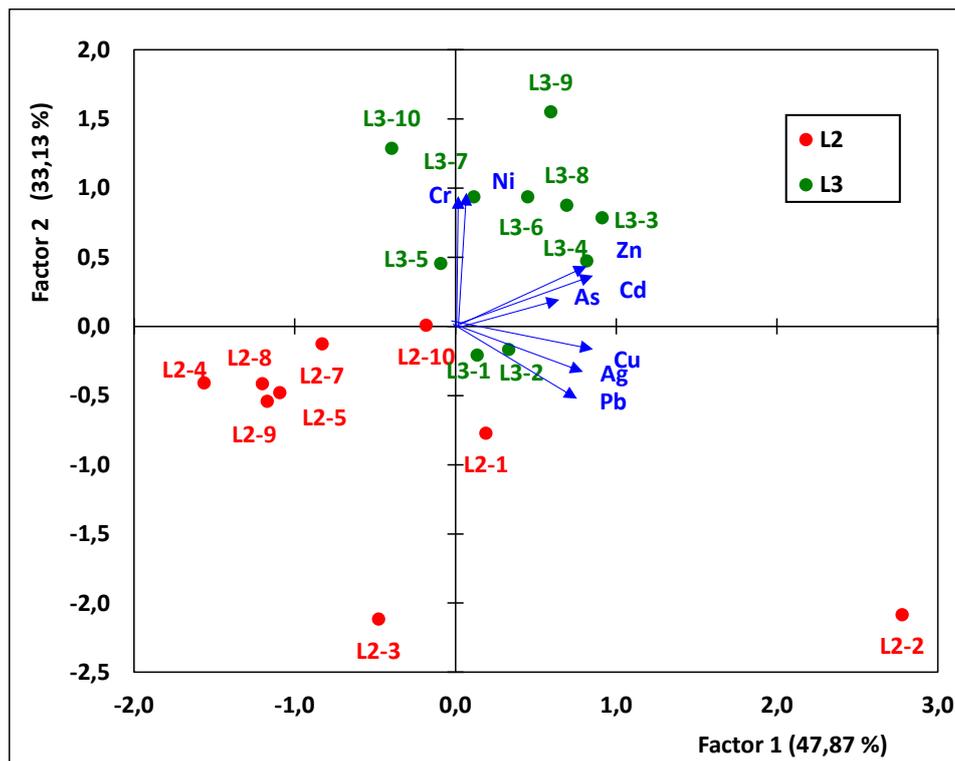


Figura 26.- Gráfico bivariado de contenidos pseudototales

Como se observa en el gráfico bivariado los metales se sitúan cerca de las muestras L3, de lo que se deduce 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 8.

4.2.4 Análisis de Conglomerados

Al contrario que en el ACP, los métodos de Análisis de Conglomerados (AC) no tratan de buscar un modelo matemático para concentrar la información, basado en la existencia de correlaciones entre muestras o variables, sino que simplemente tratan de presentarla en forma de dendrograma

(diagrama en forma de árbol), en el que las variables (metales analizados) o los objetos (muestras) aparecen agrupados en función de su similitud, siendo su interpretación rápida e intuitiva.

Para construir el dendrograma se ha preferido el método de Ward, que origina los mejores resultados visuales. Los dendrogramas de variables y objetos aparecen respectivamente en las Figuras 27 y 28.

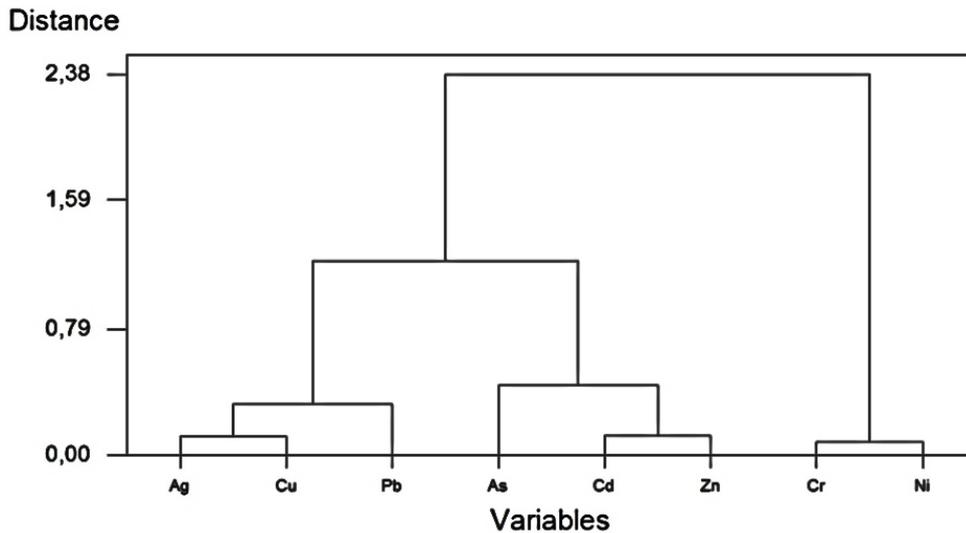


Figura 27.- Dendrograma de variables de contenidos pseudototales

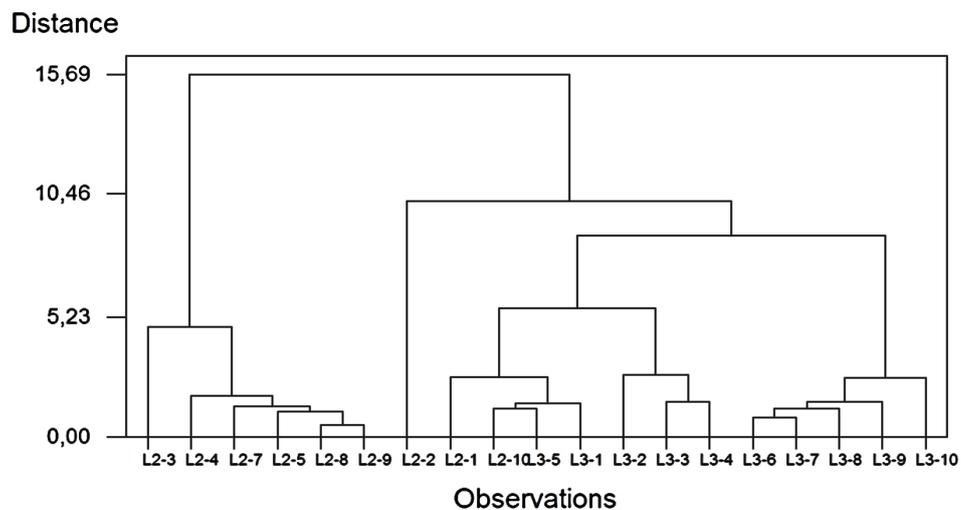


Figura 28.- Dendrograma de objetos de contenidos pseudototales

En la Figura 27 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 28 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.

4.3 Evaluación de la peligrosidad medioambiental

Para evaluar la peligrosidad de las muestras analizadas deberíamos comparar los valores obtenidos con los valores guía o con los valores recogidos en la Norma Oficial Mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004), que establece criterios para determinar si las concentraciones de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio se consideran peligrosas. Se muestra en la siguiente tabla algunos de los valores explícitos en dicha norma, en este caso en función del uso del suelo.

Tabla 12.- Comparación con los valores de Referencia de la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (mg/kg)

	<i>Jales</i>	<i>Uso residencial</i>	<i>Uso industrial</i>
Ag	22,99	390	5100
As	103,20	22	260
Cd	24,86	37	450
Ni	66,38	1600	20000
Cr	111,16	280	510
Pb	1470,75	400	800

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 3051a) pero puede ser ilustrativa si nuestros valores son superiores a los mexicanos. La Tabla 12 muestra las concentraciones para diferentes usos de la norma antes mencionada.

Se puede ver que para algunos metales, como el plomo, el valor del residuo es muy superior al valor máximo que permite la norma, sin embargo 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, teniendo únicamente en cuenta la existencia de niveles anormalmente altos de plomo, los residuos de jales beneficiados no pueden ser utilizados para uso residencial ya que suponen un peligro medioambiental alto.

4.4 Fraccionamiento químico B.C.R.

El fraccionamiento químico B.C.R. permite dividir los contenidos pseudototales en 4 fracciones: 1, 2, 3 y 4 (Residual), de disponibilidad decreciente.

La Tabla 13 muestra los resultados medios obtenidos, en mg/kg, al analizar 2 réplicas de todas las muestras obtenidas en cada uno de los dos cortes. Cabe resaltar que la Fracción 4 (Residual) se obtuvo por diferencia de la suma de las Fracciones 1, 2 y 3, del contenido pseudototal (Tabla 8).

Tabla 13.- Fraccionamiento químico B.C.R. (mg/kg)

<i>Muestra</i>	<i>Elemento</i>							
	<i>Ag</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
Fracción 1								
L2-1	0,02	1,53	3,73	0,16	47,94	1,88	43,69	746,28
L2-2	0,31	2,10	4,87	0,13	47,72	1,47	55,96	517,83
L2-3	0,31	2,07	3,58	0,05	51,94	1,73	63,30	427,27
L2-4	0,02	1,23	3,48	-0,01	39,64	1,11	41,03	295,73
L2-5	0,68	0,86	3,78	-0,04	46,23	1,29	45,13	416,28
L2-7	0,08	0,84	4,23	0,10	43,48	1,40	40,37	357,99
L2-8	0,10	1,53	4,06	0,10	39,99	1,27	38,26	346,23
L2-9	0,45	1,36	3,84	0,13	49,19	1,68	47,97	420,09
L2-10	0,37	1,09	4,17	0,10	49,89	1,49	44,14	493,30
L3-1	0,13	0,51	3,67	0,07	49,49	1,89	53,97	496,97
L3-2	0,24	0,38	4,04	0,11	59,96	2,07	57,86	628,96
L3-3	0,25	0,46	4,06	0,07	59,44	1,94	55,77	619,99
L3-4	0,39	0,96	4,47	0,02	56,72	2,09	58,60	596,49
L3-5	0,42	1,09	4,30	0,13	58,17	1,65	59,65	560,07
L3-6	0,26	0,15	5,21	0,12	54,67	1,94	45,37	634,01
L3-7	0,24	1,20	4,64	0,14	45,37	1,82	43,52	542,56
L3-8	0,42	1,31	5,47	0,17	59,02	2,13	58,21	698,09
L3-9	0,33	0,67	4,84	0,12	51,37	1,86	46,89	626,62
L3-10	0,34	0,98	5,04	0,16	50,33	2,09	41,56	574,82
Fracción 2								
L2-1	3,03	4,77	1,70	1,65	41,00	2,90	396,13	441,25
L2-2	4,31	8,01	2,44	1,40	88,92	2,84	638,32	533,40
L2-3	2,51	5,11	1,82	1,38	117,37	2,71	439,85	313,32
L2-4	2,07	3,87	2,65	1,44	92,31	3,28	386,79	430,12
L2-5	2,03	3,96	2,58	1,41	93,32	3,18	373,50	494,77
L2-7	1,75	3,56	2,72	1,41	91,30	2,91	383,48	455,07
L2-8	1,95	3,32	2,54	1,35	94,47	3,12	390,88	500,04
L2-9	1,60	2,82	2,19	1,03	74,25	2,58	354,88	335,88
L2-10	1,93	3,76	2,60	1,14	91,08	2,70	383,08	486,71
L3-1	2,91	3,51	2,13	1,61	81,87	2,86	386,95	419,02
L3-2	4,10	3,69	2,34	1,65	80,90	2,84	343,27	440,41
L3-3	3,64	2,71	2,36	1,65	82,72	2,94	348,19	440,89
L3-4	3,30	3,36	2,76	1,29	86,46	3,00	399,65	404,71
L3-5	2,10	4,52	2,88	1,43	92,36	2,91	382,48	528,63
L3-6	2,19	4,18	2,81	1,31	75,86	2,73	312,84	446,64
L3-7	2,84	4,88	3,06	1,65	84,86	2,94	354,12	532,19
L3-8	2,19	4,45	2,74	1,23	78,10	2,27	343,60	467,75
L3-9	2,13	4,77	2,63	1,29	73,44	2,53	313,90	470,54
L3-10	2,53	4,18	3,01	2,06	74,72	3,31	314,03	433,99

Muestra	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Fracción 3								
L2-1	1,40	0,43	1,82	2,84	25,09	3,17	59,07	117,14
L2-2	2,16	0,59	1,97	2,60	31,98	2,48	90,50	128,70
L2-3	1,72	0,69	1,35	2,44	32,79	2,67	75,94	98,61
L2-4	1,18	0,36	1,20	2,14	20,96	2,54	80,94	101,89
L2-5	1,20	0,29	1,32	2,26	23,48	2,78	92,32	111,93
L2-7	1,69	0,64	1,77	3,03	27,34	3,71	97,47	142,52
L2-8	1,33	1,05	2,11	2,80	24,56	3,44	100,73	127,35
L2-9	1,20	1,04	1,90	2,42	20,95	3,45	99,85	123,22
L2-10	1,32	2,55	2,68	2,93	28,72	4,03	102,63	147,50
L3-1	1,25	0,35	1,53	3,07	24,23	3,15	74,48	111,80
L3-2	1,43	0,66	0,91	3,04	27,01	3,27	82,87	109,90
L3-3	1,52	0,66	1,87	3,08	27,24	3,31	78,75	111,83
L3-4	2,44	0,28	1,30	2,08	31,10	2,25	99,12	106,39
L3-5	1,83	1,21	2,17	2,55	26,55	3,26	104,24	125,37
L3-6	1,53	0,94	2,40	2,83	29,20	4,02	57,30	150,20
L3-7	1,29	1,09	2,78	2,97	25,44	3,81	85,21	135,34
L3-8	1,51	2,53	2,81	2,89	30,21	4,04	84,93	179,37
L3-9	1,43	2,98	2,61	3,10	24,19	4,15	74,73	159,41
L3-10	1,34	2,25	2,79	3,46	18,45	4,22	52,39	105,88
Fracción Residual								
L2-1	20,53	105,92	17,37	93,17	377,13	52,71	999,74	1641,32
L2-2	46,48	119,60	20,67	87,27	415,51	44,83	1455,66	2235,48
L2-3	19,06	93,88	14,19	84,69	276,99	45,04	1080,23	1544,57
L2-4	12,05	82,01	12,79	109,94	270,14	55,81	800,64	1371,78
L2-5	13,18	79,06	13,32	100,47	287,63	57,13	792,40	1637,87
L2-7	11,32	92,13	14,56	103,64	287,99	58,40	840,70	1587,38
L2-8	11,31	81,28	13,06	103,77	277,18	54,68	788,40	1525,89
L2-9	10,80	84,47	14,10	101,63	285,80	54,97	881,84	1551,57
L2-10	10,30	86,23	16,31	109,64	319,44	54,60	911,77	1814,65
L3-1	19,02	92,42	17,37	102,62	340,10	58,59	1016,54	2037,29
L3-2	33,63	79,63	17,41	102,26	343,78	59,63	861,01	2090,70
L3-3	32,23	85,00	18,68	120,01	376,26	65,05	955,10	2295,74
L3-4	31,70	94,38	16,62	120,07	363,98	67,22	1053,93	2031,67
L3-5	12,23	90,11	14,89	115,73	312,33	59,54	882,27	1965,59
L3-6	15,61	121,41	17,46	111,55	306,74	63,68	1022,28	1941,62
L3-7	14,99	112,34	16,05	113,63	294,92	62,96	904,89	1931,91
L3-8	12,98	116,66	17,19	111,55	316,42	62,27	1023,27	2046,28
L3-9	13,51	119,72	17,70	121,56	322,43	67,69	1028,61	2131,60
L3-10	12,65	104,16	15,80	117,18	283,40	65,24	864,33	1742,26

4.4.1 Fraccionamiento medio

A partir de los resultados de la Tabla 13, se pueden calcular los valores de fraccionamiento medio de cada uno de los elementos, que se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14.- Fraccionamiento B.C.R. medio (mg/kg)

Fracción	Elemento							
	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Fracción 1	0,28	1,07	4,29	0,10	50,55	1,73	49,54	526,29
Fracción 2	2,59	4,18	2,52	1,44	83,96	2,87	381,36	451,33
Fracción 3	1,51	1,08	1,96	2,76	26,29	3,35	83,87	126,02
Residual	18,61	96,86	16,08	106,86	318,85	58,42	955,98	1848,69

Los valores aparecen representados en forma de diagrama de barras en la Figura 29. Hay que recordar que, en el fraccionamiento químico B.C.R., la movilidad y disponibilidad de los metales tóxicos, y por tanto su potencial peligrosidad medioambiental, va disminuyendo en el orden 1 > 2 > 3 > 4 (Residual), y de ahí el código de colores elegido para la representación gráfica.

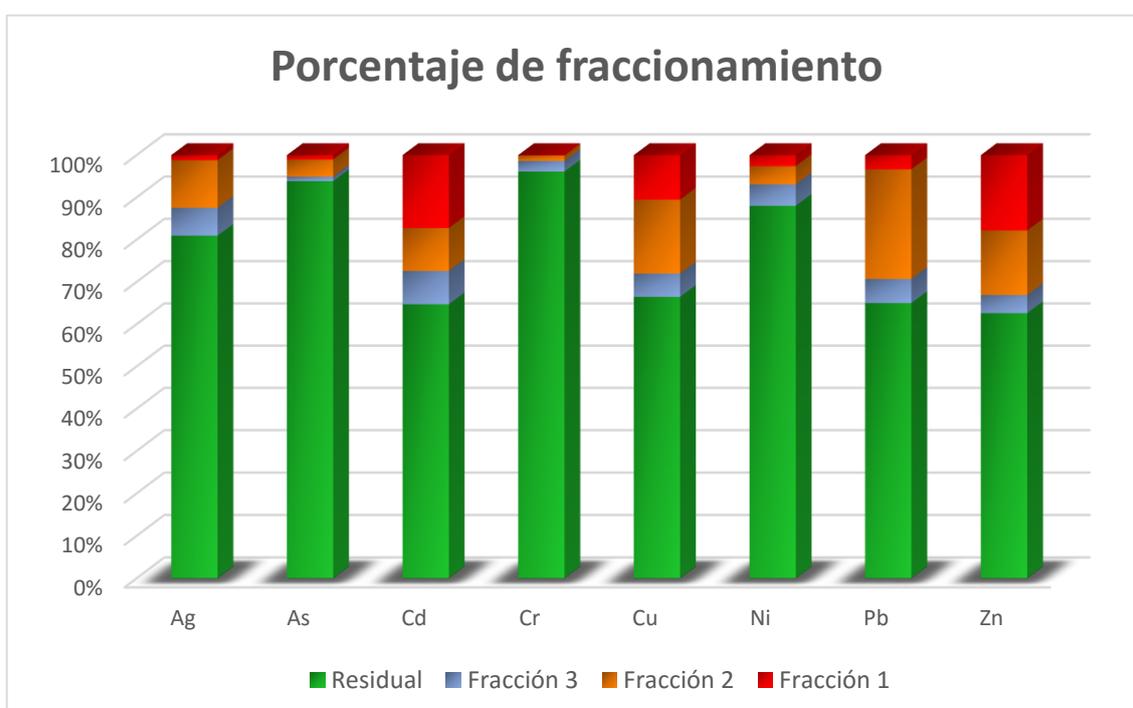


Figura 29.- Fraccionamiento B.C.R. medio

Del examen de la Tabla 14 y la Figura 29, se deduce que todos los metales aparecen mayoritariamente en la Fracción 4 (Residual), que es la menos disponible. Teniendo en cuenta esto, aunque las muestras contengan concentraciones elevadas de algunos metales la mayor parte se encuentra en una fracción en la que no habría dispersión de los mismos hacia el entorno en el que se encuentran.

También se ven similitudes en cuanto a la distribución en las fracciones, pudiéndose agrupar los elementos de la siguiente forma: Ag, As-Cr-Ni y Cd-Cu-Pb-Zn.

En el siguiente gráfico (Figura 30) se representan los mismos valores representados anteriormente, pero en este caso se toman por separado los valores para cada fracción, haciendo coincidir la escala de cada uno de los elementos, como se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15. Fraccionamiento B.C.R. medio (mg/kg)

Fracción	Elemento							
	Ag	As	Cd	Cr	Cu/3	Ni	Pb/10	Zn/10
Fracción 1	0,28	1,07	4,29	0,10	16,85	1,73	4,95	52,63
Fracción 2	2,59	4,18	2,52	1,44	27,99	2,87	38,14	45,13
Fracción 3	1,51	1,08	1,96	2,76	8,76	3,35	8,39	12,60
Residual	18,61	96,86	16,08	106,86	106,28	58,42	95,60	184,87

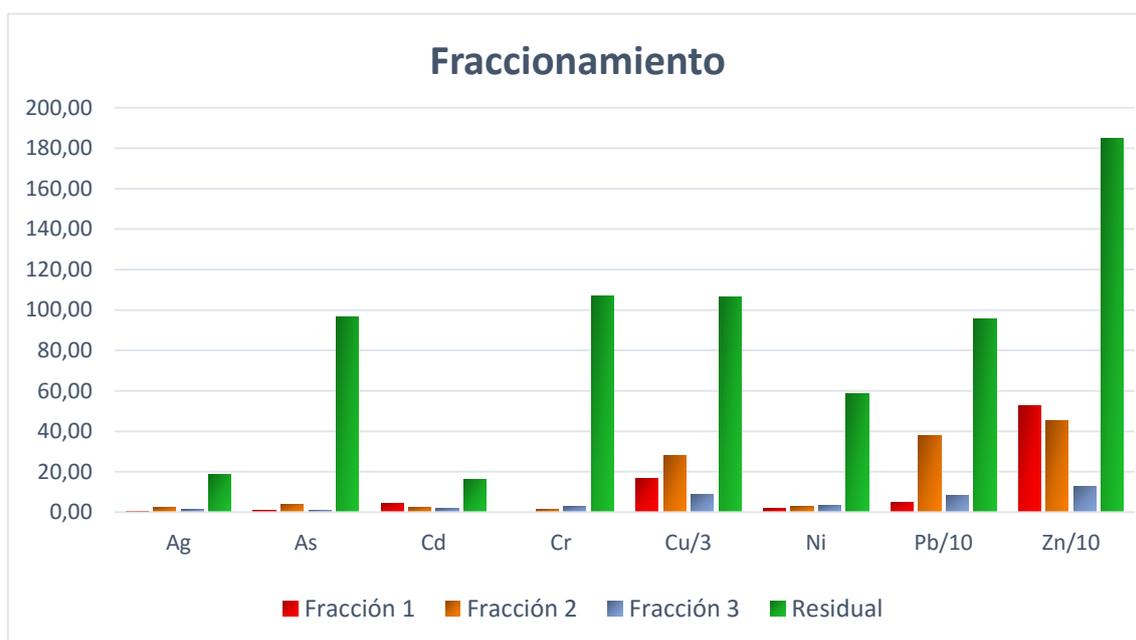


Figura 30.- Fraccionamiento B.C.R.

Los valores para el Zn, aun dividiéndolos entre 10 siguen siendo los más altos. Sin embargo este metal es un oligoelemento esencial, por lo que no lo consideramos como peligroso para el medioambiente, ya que además se encuentra mayoritariamente en la fracción menos disponible.

En los dos gráficos se observa que los metales que más contenido en Fracción 1 tienen son Cd, Cu, Pb y Zn. El valor del Pb, aún dividido por 10 es alto, por lo que si se combina esto con el alto contenido pseudototal medio, además de ser un elemento muy tóxicos, se puede decir que la peligrosidad medioambiental de las muestras es elevada.

4.4.2 Análisis en Componentes Principales

Se muestra ahora de forma más resumida, el tratamiento mediante ACP de los datos de la Tabla 13. La Tabla 16 muestra la matriz de correlación.

Tabla 16.- Matriz de correlación del fraccionamiento químico B.C.R.

	<i>Ag</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<i>Ag</i>	1,0000							
<i>As</i>	0,8322 0,0000	1,0000						
<i>Cd</i>	0,8625 0,0000	0,9727 0,0000	1,0000					
<i>Cr</i>	0,8102 0,0000	0,9793 0,0000	0,9629 0,0000	1,0000				
<i>Cu</i>	0,8889 0,0000	0,9661 0,0000	0,9696 0,0000	0,9585 0,0000	1,0000			
<i>Ni</i>	0,8114 0,0000	0,9794 0,0000	0,9625 0,0000	0,9985 0,0000	0,9578 0,0000	1,0000		
<i>Pb</i>	0,8622 0,0000	0,9306 0,0000	0,8914 0,0000	0,8985 0,0000	0,9598 0,0000	0,8977 0,0000	1,0000	
<i>Zn</i>	0,8505 0,0000	0,9517 0,0000	0,9812 0,0000	0,9470 0,0000	0,9721 0,0000	0,9476 0,0000	0,9077 0,0000	1,0000

El r_{critico} con $\alpha = 0,05$ y $76-2 = 74$ g.d.l. resulta ser 0,2257. En la Tabla 16 se observa que el valor de r es muy cercano a 1, con las correlaciones significativas siendo todas 0 (rojo), lo que implica que todos los elementos están correlacionados. También se puede visualizar esta misma información en la siguiente figura:

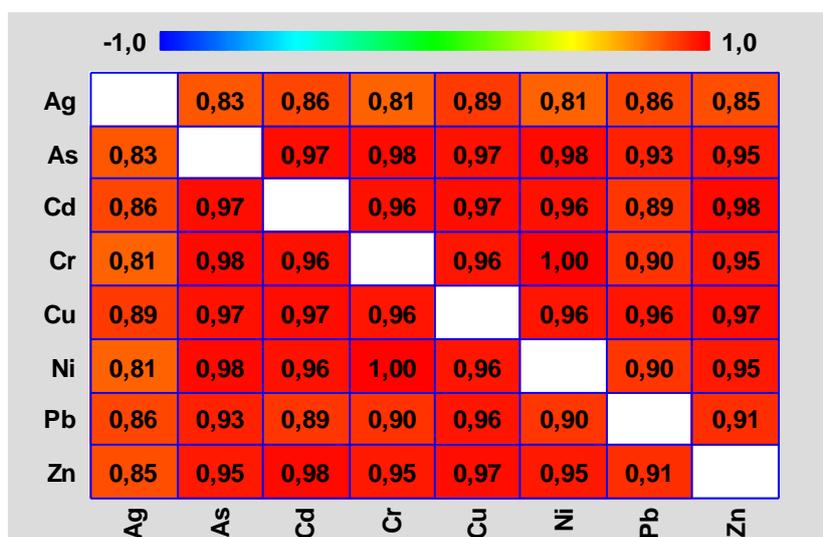


Figura 31.- Correlaciones de Pearson

La matriz de cargas aparece en la Tabla 17 con los valores máximos de cada elemento señalados en negrita. Con sólo el primer factor ya explicaríamos el 93,56% de la varianza, ya que todos los elementos se encuentran en este factor.

Tabla 17.- Cargas (loadings) del fraccionamiento químico

Elemento	Factor o componente							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	0,8920	-0,4278	0,1201	0,0817	-0,0024	-0,0129	-0,0027	0,0007
As	0,9847	0,1078	-0,0331	0,0479	0,1192	-0,0142	-0,0295	0,0032
Cd	0,9833	0,0554	0,1319	-0,0752	0,0668	0,0342	0,0359	-0,0043
Cr	0,9776	0,1716	0,0232	0,1050	-0,0497	-0,0039	0,0128	0,0253
Cu	0,9919	-0,0359	-0,0507	-0,0533	-0,0466	0,0812	-0,0240	0,0005
Ni	0,9776	0,1701	0,0266	0,1060	-0,0503	-0,0139	-0,0003	-0,0260
Pb	0,9495	-0,1204	-0,2874	-0,0236	0,0048	-0,0179	0,0209	-0,0019
Zn	0,9775	0,0377	0,0719	-0,1812	-0,0424	-0,0557	-0,0123	0,0025
Valor propio	7,4848	0,2733	0,1245	0,0731	0,0277	0,0118	0,0035	0,0014
% Varianza	93,56	3,42	1,56	0,91	0,35	0,15	0,04	0,02
% Var. Acum	93,56	96,98	98,53	99,45	99,79	99,94	99,98	100,00

Una vez calculadas las puntuaciones, que no se muestran para no alargar la memoria, se pasa directamente a la gráfica bivariada (Figura 32) de los dos primeros factores.

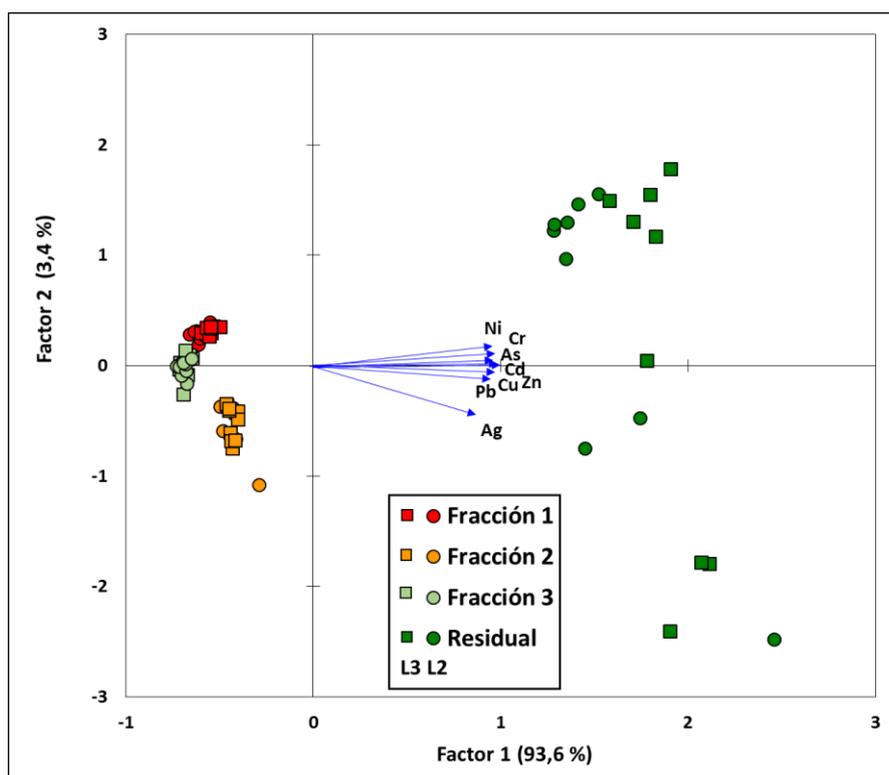


Figura 32.- Gráfico bivariado del fraccionamiento químico

Esta gráfica permite visualizar el 96,98 % de la información presente en la Tabla 13. El primer factor explica el 93,56% de la varianza y el segundo el 3,42%. En ella se aprecia que todos los elementos están situados hacia la derecha del eje de abscisas (Y) y que las muestras L2 y L3 están mezcladas.

Si representamos los valores medios del fraccionamiento obtenemos el gráfico bivariado de la Figura 33, en el que podemos observar que, al igual que en el caso anterior, todos los elementos apuntan hacia la Fracción Residual y la distribución de las fracciones en el espacio abstracto es la misma.

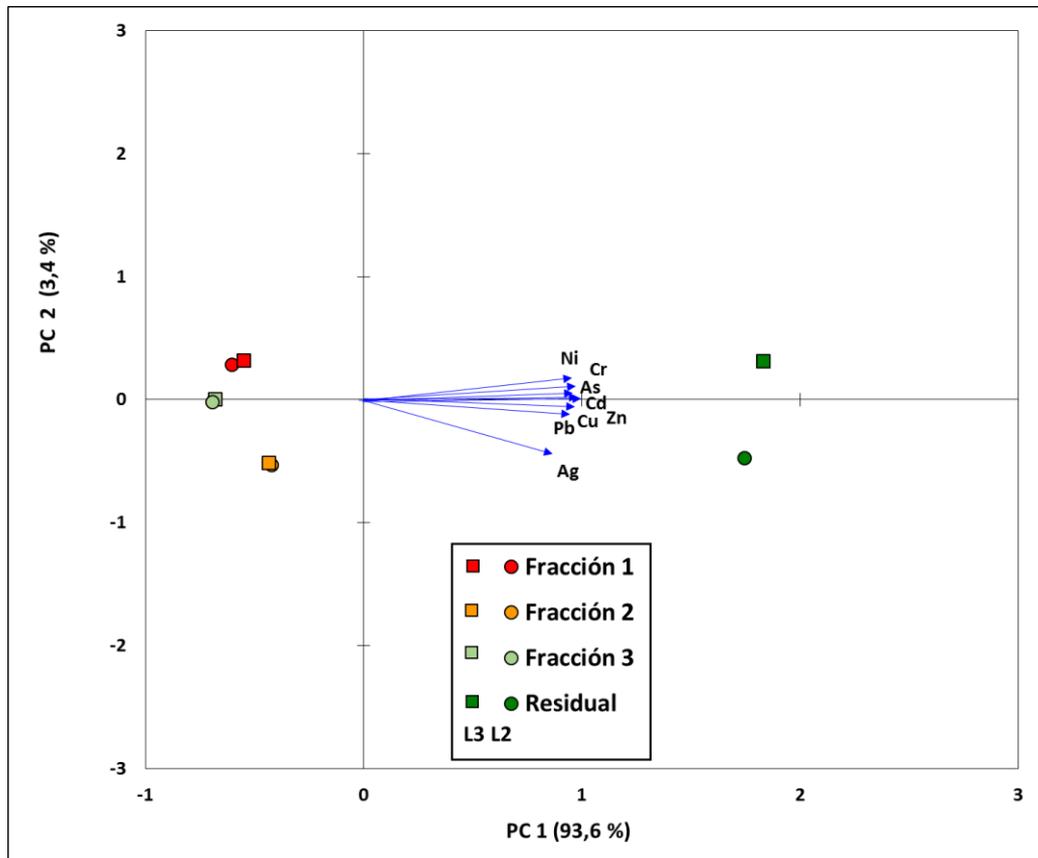


Figura 33.- Gráfico bivariado del fraccionamiento medio

Al examinar estos dos gráficos podremos decir que las Fracciones, tanto de L2 como de L3, se ubican en zonas diferentes del espacio abstracto y la interpretación es inmediata: L2 y L3 tienen el mismo comportamiento, la Fracción residual (menos disponible) está cerca de todos los elementos metálicos, ya que todos apuntan hacia esta fracción, indicando que contiene los mayores valores de estos elementos, que serán por tanto unos metales difícilmente movilizables y por tanto menos tóxicos. La Fracción 2 tiene un comportamiento intermedio, mientras que las Fracciones 1 y 3, tienen un comportamiento similar.

4.4.3.- Análisis de Conglomerados

A continuación se presentan los dendrogramas para las variables (Figura 34) y para los objetos (Figura 35). Los dendrogramas se han construido, como en el caso anterior, mediante el método de Ward.

La Figura 35 muestra el dendrograma de objetos en el que éstos aparecen en función de la fracción BCR. Se aprecian las mismas tendencias vistas en el gráfico bivariado del AC, observándose cuatro claras agrupaciones: la Fracción 1 y 3 están próximas entre ellas, la Fracción 3 está más cerca de la Fracción 2 y ésta a su vez de la Fracción 4.

El AC confirma todas las conclusiones extraídas del ACP y vuelve a poner de manifiesto la complementariedad de ambas técnicas quimiométricas.

Capítulo V
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 fueron tomadas 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 y todas ellas presentan una composición cristalográfica similar basada en la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasas (anortita, albita).

Los contenidos movilizables o pseudototales, han sido determinados mediante la aplicación de la norma US-EPA 3051a, consistente en una extracción con HNO₃ y HCl concentrado ayudada por microondas. El 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 de ACP y AC muestra el agrupamiento de los metales en tres asociaciones: As-Cd-Zn; Ag-Cu-Pb y Cr-Ni. A resaltar la nula correlación entre Cr-Ni y el resto de los metales. Las técnicas multivariantes han puesto de manifiesto diferencias de comportamiento entre las muestras L2 y L3, presentando estas últimas, de forma general, niveles mayores en metales pseudototales.

Se ha aplicado el procedimiento BCR para el fraccionamiento de los contenidos pseudototales en tres fracciones de peligrosidad medioambiental decreciente: (i) fases intercambiables y carbonatos, (ii) óxidos-hidróxidos de hierro/manganeso, (iii) materia orgánica y sulfuros y (iv) fracción residual no movilizable.

El uso de técnicas uni y multivariantes ha puesto de manifiesto que todos los metales aparecen mayoritariamente en la fracción residual. Para Cd, Cu, Pb y Zn los contenidos en fracción 1 y fracción 2 (las fracciones de mayor impacto ambiental) son más altos que para el resto de los metales, por lo que al contener elementos tóxicos en las fracciones más movilizables se podría considerar que las muestras presentan un peligro potencial. Todos los elementos están correlacionados y se pueden observar las agrupaciones: Ag, As-Cr-Ni y Cd-Zn-Cu-Pb, que difieren de las encontradas para los contenidos pseudo-totales.

En resumen, las muestras presentan contenidos pseudototales o movilizables que hacen necesario su confinamiento en un entorno industrial controlado. Los dos puntos o cortes examinados no son idénticos, sino que uno de ellos, L3, es medioambientalmente más peligroso al contener mayores contenidos pseudototales. El estudio del fraccionamiento reveló un comportamiento similar para todas ellas, que también implica riesgo medioambiental, ya que varios elementos aparecen en fracciones fácilmente movilizables.

Capítulo VI

Bibliografía

6. Bibliografía

- Alloway, J. (Ed.) (2013) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Environmental Pollution, Volume 22. 3rd Edition. ISBN: 978-94-007-4469-1.
- 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.
- Cruz-Guzmán Alcalá M. (2007) La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales. Secretariado de publicaciones de la Universidad de Sevilla. ISBN 978-84-472-0926.
- Departamento de Química Analítica. Apuntes de Quimiometría y Control de Calidad. Parte de Métodos Multivariantes. Curso 2013-2014.
- Duffus, J.H. (2002) "Heavy metals"- A meaningless term, *Pure Appl. Chem.*, 74(5): 793-807.
- 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.
- Giacomino A., Abollino O., Malandrino M., Mentasti E. (2011) The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A Review. Part II. Cluster analysis, multiple linear regression, mixture resolution, experimental design and other techniques, *Anal. Chim. Acta*, 688: 122-139.
- Härup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination, *Brit. Med. Bull.*, 68: 167–182.
- Hodson, M.E. (2004) Heavy metals - geochemical bogey men?, *Environ. Pollut.*, 129: 341-343.
- Johnson, D.; Whittle, K. J. (1999) The chemistry of the Hispanic-American amalgamation process, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4239–4243
- Kabata-Pendias, A. (2011) Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Taylor & Francis Group. ISBN 9781420093681.
- Loureiro. S., Ferreira. A., Soares. A., Nogueira. A. (2005) Evaluation of the toxicity of two soils from Jales Mine (Portugal) using aquatic bioassays., *Chemosphere.*, 64: 168-177.
- Martín–Romero F., Armienta M.A., Gutiérrez M.E. y Villaseñor G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el Impacto ambiental de jales mineros. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 24: 43–54.
- Navarro–Flores A. y Martínez–Sola F. (2008). Effect of sewage sludge application on heavy metal leaching from mine tailings impoundments. *Bioresour. Technol.*, 99: 7521–7530.
- Pardo R., Vega M., Debán L., Cazorro C., Carretero, C. (2008) Modelling of chemical fractionation patterns of metals in soils by two-way and three-way principal component analysis, *Anal. Chim. Acta*, 606: 26-36.
- Pardo R., Barrado E., Métodos de Reconocimiento de Pautas (Pattern Recognition) (1988) en Quimiometría, Blanco M. y Cerdá V (Eds.) Cuadernos de Ciencias y Técnicas Ambientales, Universitat Autònoma de Barcelona, ISBN: 8474883954.
- Pardo, R. (2010) Los metales pesados y el medio ambiente, *Alkaid*, 7: 36-43.
- Ramis G. y García M.C. (2001) Quimiometría. Editorial Síntesis. ISBN: 8477389047.

- Ramos–Arroyo J.R. y Siebe–Grabach D. (2006). Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 23:54–74.
- 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 Poll.*, 189: 291-333.
- Rauret G., López-Sánchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Lück D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H. and Quevauviller Ph. (2000) Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content, *J. Environ. Monit.*, 2: 228-233
- René. Y., Proh. M.R., Siebe. C. (2004) Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, Mexico. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.*, 21: 268-284
- René. Y., Siebe. C. (2006) Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, Mexico., *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.*, 23: 54-74
- René.Y., Siebe.C. (2007) Weathering of sulphide minerals and trace element speciation in tailings of various ages in the Guanajuato mining district, Mexico., *Science Direct.*, 71: 497-506.
- 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., *Contam. Ambient.* 24: 43-54.
- Santos. J. E., Coria. J., Huezco. J. J., Rodríguez. G. (2013) Influencia de jales mineros sobre el río Maconí, Queretaro, y evaluación del proceso de atenuación natural por dispersión., *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana.*, 65: 645-660.
- Sheila González (2015) Determinación y movilidad de metales tóxicos en residuos del proceso de recuperación de restos mineros (jales) de Zacatecas (México).
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. (2000) *Principios de Análisis Instrumental*, McGraw-Hill. 5ª Edición. ISBN 9788448127756.
- Smolinski A., Walzak B., Einax J.W. (2002) Hierarchical clustering extended with visual complements of environmental data set, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 64: 45-54.
- USEPA (1994) Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. September 1994.
- Vandeginste B.G.M., Massart D.L., Buydens L.M.C., De Jong S., Lewi P.-J., Smeyers-Verbeke J. (1998) *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B*. Elsevier. ISBN: 0444828532.
- 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.