

3. MARCO TEÓRICO

Durante el proceso de explotación y beneficio de minerales se generan una multitud de desechos sólidos, líquidos y gaseosos. Uno de los más importantes es el drenaje ácido de minas, que es producido por la exposición de sulfuros al aire y a la humedad, por ejemplo la pirita, el aire (oxígeno) y el agua, resultan en la producción de ácido y elevadas concentraciones de metales y sulfatos. El azufre en el mineral alcanza un estado de oxidación superior y el hierro acuoso, si está presente, se precipita en forma de ion férrico. A estos efluentes nuevos, se les denomina drenaje ácido de minas “DAM” y se considera que las principales fuentes en que se puede general son (Sengupta, 1993):

- El drenaje de las operaciones subterráneas.
- El escurrimiento debido a las explotaciones mineras a cielo abierto.
- Los residuos de rocas generados por las actividades mineras.
- Las presas de jales.
- El almacenamiento de minerales.
- Los patios de lixiviación del mineral (terreros).

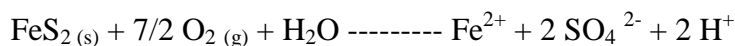
3.1. DRENAJE ÁCIDO

El problema del drenaje ácido es que funciona como un agente lixivante que disuelve metales potencialmente tóxicos, facilitando el transporte de estos hacia suelos y aguas que afectan los ecosistemas (Sengupta, 1993).

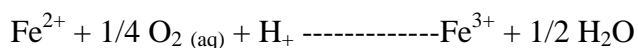
Los minerales de sulfuro se encuentran a menudo en la roca que yace por debajo de una capa de suelo debajo de un acuífero. En condiciones naturales, el suelo y las aguas subterráneas permiten que exista muy poco oxígeno en contacto con los minerales de sulfuro, por lo tanto la generación de ácido se lleva a cabo a un ritmo muy lento o prácticamente nulo y su efecto sobre la calidad de las aguas subterráneas es insignificante (Sengupta, 1993).

El drenaje se forma cuando los minerales que contienen azufre, principalmente la pirita (FeS_2), se ponen en contacto con la atmósfera, produciendo su oxidación y formando

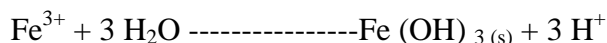
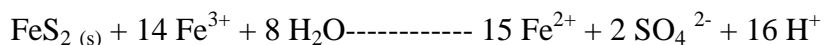
ácido sulfúrico y hierro disuelto. La reacción general que controla este proceso (Sengupta, 1993) es la siguiente;



En presencia de oxígeno, el hierro ferroso sufre la reacción:



El hierro férrico que se produce puede oxidar nueva pirita o precipitar como hidróxido férrico, según las siguientes reacciones:



Estas reacciones generan acidez y liberan grandes cantidades de sulfatos, hierro y otros metales que contienen los sulfuros (As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, etc.), produciendo un lixiviado tóxico. Este lixiviado reacciona con las rocas del entorno produciendo la hidrólisis de otros minerales y haciendo que se disuelvan otros elementos como Pb, As, Al, Ca, Mg, Mn, Na, Si, etc. (Sengupta, 1993).

La cinética de las reacciones anteriores es muy lenta y controla la velocidad de todo el proceso, pero se acelera cuando son catalizadas por bacterias acidófilas. Mientras la acidez producida sea baja en relación con la capacidad neutralizante del medio, estas bacterias no pueden desarrollarse y la producción de lixiviados ácidos no es muy elevada. Sin embargo, si las condiciones son ácidas, se produce un incremento de la población de bacterias que catalizan estos procesos, lo que ocasiona que cada vez se produzca mayor acidez y el proceso se retroalimente, generando un lixiviado con valores de pH muy bajos y enormes concentraciones de metales y metaloides (Sengupta, 1993).

El As, Ba y el Pb, se consideran tóxicos y de alto riesgo ambiental, ya que se encuentran entre los elementos potencialmente tóxicos con el mayor factor de enriquecimiento en la mina de los desechos de Santa Lucía, lo que podría representar una importante fuente de contaminación (Romero *et al.*, 2009). Este tipo de elementos se han

convertido en un tema relevante tanto en el campo ambiental como en el de la salud pública. Los daños que causan son severos y en ocasiones ausentes de síntomas, por lo que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población, en particular de la población infantil (Sengupta, 1993).

3.2 MINERALES DE SULFURO

Las sustancias que están compuestas por azufre acompañado de un metal o metaloide y con ausencia de oxígeno se llaman minerales de sulfuro. Si un metal y un metaloide coexisten dentro de un cristal de sulfuro, el metaloide sustituirá al sulfuro dentro de la estructura del cristal. Estos minerales se forman en ambientes altamente reductores, según lo indicado por el azufre, que se encuentra generalmente en el estado más bajo de oxidación natural. En ambientes oxigenados, el azufre existe en su estado más alto de oxidación tal como S_2O^{3-} , SO_3^{2-} y SO_4^{2-} (sulfato) y forma minerales con presencia de oxígeno (e.g. Anglesita $PbSO_4$). A temperaturas elevadas, los sulfuros pueden ser de fácil movilidad, llevándolos a la recristalización como sulfuros masivos, como generalmente se encuentran en los yacimientos. La generación de drenaje ácido bajo estas condiciones es relativamente baja, pero se acelera durante el proceso de explotación del yacimiento. La oxidación de estos minerales puede conducir a la formación de minerales secundarios que juegan papeles importantes dentro de los desechos mineros y que generalmente están condicionados por el pH y las condiciones REDOX.

3.3 PROCESOS DE MIGRACIÓN Y LIXIVIACIÓN DE METALES

Los procesos de generación de drenaje ácido producen pH bajos en el agua y son capaces de disolver metales pesados y metaloides contenidos en minerales o rocas del medio. Este lixiviado es capaz de migrar del sitio en donde se generó e introducirse al medio ambiente provocando muchos problemas. Una serie de reacciones ocurren durante la migración del drenaje ácido hasta la llegada al medio receptor. La calidad del agua resultante es determinada por los siguientes factores:

- Naturaleza de los sulfuros.

- Disponibilidad y tipo de compuestos solubles.
- La presencia de reactivos alcalinos.
- Las propiedades físicas de los desechos mineros.

Varias propiedades físicas, químicas y biológicas deben estar presentes para que los desechos mineros se vean afectados y ocurra la posible solubilidad de metales pesados y metaloides, además de la migración de estos contaminantes. La lixiviación de estos metales es controlada principalmente por factores y reacciones químicas y en menor medida por factores físicos. Las propiedades físicas que influyen en la solubilidad y movilidad de un metal o metaloide incluyen el tamaño y forma de las partículas del residuo, la temperatura y presión de gases de poro; además, juegan un papel importante durante el proceso de migración de estos elementos y las reacciones que ocurren a lo largo de éste. Estas características se deben a las siguientes condiciones:

- Las condiciones climáticas
- La permeabilidad del residuo
- La disponibilidad de agua
- Los mecanismos de movimiento, ya sea por flujo de la corriente o por difusión.

El proceso de lixiviación de metales es el resultado de la oxidación de los sulfuros y las subsecuentes reacciones de disolución en condiciones oxidantes. Los principales factores químicos son:

- Reacciones de los minerales con la solución que permiten liberar o fijar elementos. Por tanto, la concentración y movilidad de metales disueltos está controlada por procesos como la oxidación, la precipitación/disolución, la coprecipitación, sustituciones solución-sólido y adsorción/precipitación (McGregor *et al.*, 1998, Núñez 2008).
- El pH condiciona la solubilidad de los compuestos y de los mismos elementos metálicos, ya que la movilidad de muchos metales aumenta a medida que el pH se torna más ácido (Núñez, 2008).

- El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido (Núñez, 2008).

3.4 METALES PESADOS Y METALOIDES

Los metales pesados son aquellos cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua. Los más importantes son: arsénico (As), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn) y zinc (Zn) y aquellos elementos químicos que poseen un peso atómico comprendido entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg) (Järup, 1994).

La importancia de los metales pesados se debe a su toxicidad ya que pueden:

- Quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación.
- Ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas alimenticias, pueden pasar a la atmósfera por volatilización
- Movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

3.4.1 Especiación de los metales pesados

Las cantidades totales presentes constituyen una medida poco representativa de la posible toxicidad de un metal pesado. Resulta fundamental conocer la forma química bajo la que se presenta, es decir, la especiación, pues la toxicidad de un elemento es muy distinta dependiendo de su presentación, que va a regular no sólo su disponibilidad (según se encuentre disuelto, adsorbido, ligado o precipitado) sino que el grado de toxicidad que presente va a depender de la forma química de sí misma. No obstante, por su facilidad de medida y reproductibilidad, en los estudios de contaminación se utilizan, muy frecuentemente los valores totales para definir los umbrales de contaminación, aún cuando la especiación de cada elemento es muy importante para definir su impacto ambiental. El tipo de sustancia contaminante y la forma bajo la que se presente (soluble, cambiante, ligada, adsorbida) va a influir decisivamente en el efecto contaminante producido (Järup, 1994)

3.4.2 Factores que afectan la acumulación y disponibilidad de los elementos pesados

Los principales factores y parámetros que influyen en la movilidad de elementos potencialmente tóxicos son el pH, la dureza del agua, la presencia de la materia orgánica y las condiciones REDOX presentes en el ambiente.

El pH es un factor esencial y tiene un importante efecto sobre la materia orgánica. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles en un pH ácido. El pH es un parámetro importante para definir la movilidad del catión, debido a que en medios de pH moderadamente alto se produce la precipitación como hidróxidos. En medios muy alcalinos pueden nuevamente pasar a la solución como hidroxicomplejos. Si el pH es elevado entonces puede bajar la toxicidad metálica por precipitación como carbonatos e hidróxidos. La adsorción de los metales pesados está fuertemente condicionada por el pH del suelo (y por tanto, también su solubilidad) (Järup, 1994).

Si la dureza del agua es una elevada, está conlleva a una baja toxicidad porque existe la formación de carbonatos insolubles, también se presenta la adsorción de los metales en el carbonato y una baja biodisponibilidad de estos (Järup, 1994).

La materia orgánica reacciona con los metales formando complejos de cambio y quelatos, los metales una vez que forman quelatos o complejos pueden migrar con mayor facilidad a lo largo del perfil. La materia orgánica puede adsorber tan fuertemente a algunos metales, como es el Cu, que pueden quedar en posición no disponible para las plantas (Järup, 1994), por eso algunas plantas, de suelos orgánicos, presentan carencia de ciertos elementos como el Cu. La complejación por la materia orgánica del suelo es uno de los procesos que gobiernan la solubilidad y la bioasimilación de los metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos órgano-metálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una causa muy importante de la toxicidad. La presencia de abundantes quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo (Järup, 1994).

Las condiciones REDOX dependen directamente del potencial de oxidación-reducción, responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido.

- Cambio directo en la valencia de ciertos metales; por ejemplo, en condiciones reductoras el Fe^{3+} se transforma en Fe^{2+} , los iones reducidos son mucho más solubles.
- Las condiciones REDOX pueden afectar indirectamente la movilidad de metales. Así muchos metales están asociados o adsorbidos a hidróxidos de Fe y Mn, estos no son estables a Eh bajos y se convierten en FeS o FeCO_3 dependiendo de las condiciones químicas. Cuando esto ocurre los metales que estaban asociados con los hidróxidos de Fe y Mn se movilizan.
- En ambientes muy reductores, el Fe se puede combinar con el S^{2-} hasta convertirse en pirita. Cuando los suelos y sedimentos contienen cantidades significativas de pirita se crean condiciones más oxidantes, el S^{2-} se oxida a SO_4 liberando cantidades de H_2SO_4 , el suelo se acidifica fuertemente y los metales se hacen muy solubles.

En definitiva, según la forma en la que se encuentre el metal retenido en el medio ambiente, así será la disponibilidad relativa por las plantas y por tanto la incorporación en los organismos. Se han registrado varias formas de extracción secuencial y se han dado muchas opciones, pero resultan 5 pasos principales para ver la especiación:

- Fase intercambiable.
- Unión a la parte de carbonatos.
- Enlazamiento a los óxidos de hierro y manganeso.
- Enlazamiento a la materia orgánica.

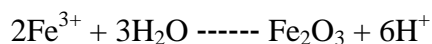
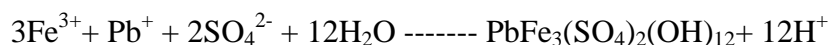
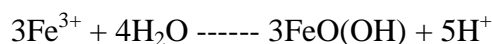
3.5 RETENCIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Durante la generación del drenaje ácido de minas tienen lugar procesos de retención, que consisten en reacciones que producen la precipitación y/o adsorción de elementos metálicos estables, evitando que éstos sean liberados a la solución (Nuñez, 2008).

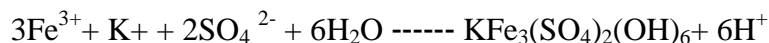
El As, Ba, Fe y Pb, se consideran contaminantes ambientales y toxicológicos, presentes en los desechos de la Mina Santa Lucía, lo que podría representar una importante fuente de contaminación para el medio ambiente. Sin embargo, el As, el Ba y concentraciones de Pb en los efluentes ácidos de mina son relativamente bajos (As = 0,01 a 0,29 mg.L⁻¹, Ba = 0,002 a 0,35 mg.L⁻¹ y Pb = 0,33 a 0,66 mg.L⁻¹), lo que implica que la disolución de estos elementos ha sido naturalmente atenuada (Romero *et al.*, 2008).

3.5.1 Formación de minerales secundarios de Fe

Algunos hidróxidos precipitan con tamaño de grano muy pequeño y, por tanto, con elevada superficie específica pasando con facilidad al estado coloidal. Esta da lugar a que algunos hidróxidos manifiesten una elevada capacidad de adsorción. En algunos casos se saca partido de la gran superficie específica de los hidróxidos, como la goethita (α -FeOOH) que puede retener Cu, Zn, As por adsorción o coprecipitación (McGregor *et al.*, 1998), la lepidocrocita (β -FeOOH), la ferrihidrita (Fe(OH)₃), la jarosita (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), que limitan la movilidad del Fe y los sulfatos liberados durante la oxidación de los sulfuros metálicos (Blowes *et al.*, 1990; Lin 1997; Bain *et al.*, 2000; Romero *et al.*, 2004). Así como la plumbojarosita o hematitas tienen un comportamiento similar según las siguientes reacciones (Núñez, 2008):



La formación de jarosita juega un papel muy importante en los procesos de retención de elementos tóxicos, ya que esta se forma a partir de la unión de Fe³⁺ y cationes liberados por la alteración de los aluminosilicatos (Na⁺, K⁺) (Núñez, 2008).



La jarosita colabora en procesos de retención de Cu, Pb y As, ya que su ión sulfato puede ser parcialmente sustituido por iones de arseniatos (procedentes de la oxidación de la arsenopirita) y el hierro puede ser sustituido por Pb y Cu, dando lugar a una jarosita estable,

que retiene Cu, Pb y As. Un 2% de los oxihidróxidos de Fe contienen trazas de arsénico bajo condiciones oxidantes (Lin, 1997).

Por tanto, la formación de estos minerales secundarios a partir de iones férricos produce una limitación en los procesos de oxidación, ya que el ión férrico es el principal responsable de la oxidación en ausencia de oxígeno (Nuñez, 2008).

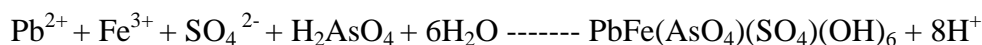
3.5.2 Formación de costras de baja permeabilidad (*hardpan*)

Mediante la precipitación de minerales secundarios de Fe, la formación de costras juega un papel muy importante en la retención de metales. Se forman debido a la presencia de carbonato cálcico y Fe^{3+} y a la ausencia de oxígeno y agua en zonas profundas de los depósitos. Estas condiciones inhiben la oxidación de sulfuros e incrementan el pH hasta llegar a valores cercanos al neutro, lo que provoca la precipitación de Fe^{3+} , que da lugar a la formación de ciertos minerales secundarios que pueden retener elementos tóxicos durante su formación, ya que estos precipitados de Fe tienen una alta capacidad de adsorción y coprecipitación de Cu, Zn y As (Lin, 1997, Romero *et al.*, 2004). La precipitación de los minerales de Fe en la matriz porosa forma un cemento que modifica la permeabilidad, por tanto, restringe la difusión de oxígeno y agua, actuando así como una barrera de acumulación de metales. En definitiva, estas costras limitan la difusión de O_2 , impidiendo el transporte vertical de los agentes oxidantes hacia los niveles inferiores de los residuos (Blowes *et al.*, 1990; Lin, 1997; Johnson, 2000; Holmstrom *et al.*, 2001; Ljungberg, 2001; McGregor y Blowes, 2002), limitando el espesor de la zona de oxidación en los residuos mineros abandonados y sin permitir el avance del frente de oxidación hacia las partes inferiores del depósito (Romero *et al.*, 2004).

3.5.3 Formación de minerales secundarios insolubles

Estos minerales son muy importantes debido a la retención de metales. Por ejemplo, la cerusita (PbCO_3) y anglesita (PbSO_4) retienen Pb, la covellina (CuS) limita la movilidad del cobre (Lin, 1997; McGregor *et al.*, 1998; Johnson *et al.*, 2000) y la formación de un mineral encontrado en algunos residuos mineros abandonados denominado beudantita ($\text{PbFe}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) que controla la movilidad del As y Pb (Lin, 1997; Manz y

Castro, 1997; Roussel *et al.*, 2000; Carrillo *et al.*, 2003; Talavera *et al.*, 2004; Romero *et al.*, 2006). La estructura de la beudantita es muy parecida al grupo de la jarosita, con una fórmula general $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde A puede ser K, Na, NH_4 , H_3O , Ag, Pb, Ca, Sr o Ba (Roussel, 2000). Este mineral se forma cuando los iones sulfato de la estructura de la jarosita son sustituidos por iones arseniatos $(AsO_4)^{2-}$, procedentes de la oxidación de la arsenopirita, mientras que el hierro es sustituido por el plomo procedente de la oxidación de sulfuros de plomo.



3.5.3.1 Sulfatos: barita y anglesita

El grupo de la barita incluye sulfatos de bario, estroncio y plomo, tres especies que son estrechamente isomorfas, coincidiendo no solo en su relación axial, sino también en hábito y crucero.

3.5.3.2 Barita

La barita ($BaSO_4$) es el más común de los minerales que contienen bario; aparece a veces en grandes cantidades como vetas o mantos; también en cristales y grupos de cristales como mineral de ganga en varias vetas minerales. Generalmente se encuentra asociada a menas de plomo, cobre, hierro, zinc, plata, níquel, cobalto, manganeso; con frecuencia asociada fluorita, cuarzo, calcita, dolomita, siderita, etc. Algunas veces se presenta en formas macizas en depósitos de hematita, se encuentra también en depósitos de calizas y areniscas; en las primeras, con frecuencia en cristales junto con calcita y celestina, mientras que en las últimas en menas de cobre. Puede formar el material cementante en areniscas u ocupar las cavidades de amigdaloides, pórfidos, etc. (Danna, 1986).

En la estructura de la barita (Fig. 3) los átomos de bario se encuentran en planos paralelos y enlazados con los iones de SO_4 de tal forma que son rodeados por 12 átomos de oxígeno que pertenecen a siete grupos diferentes de SO_4 . La distancia media determinada entre los planos Ba-O es de 2.8 a 3.3 Amstrong (\AA) y presentan un sistema cristalográfico ortorrómbico. Los cristales son generalmente tabulares $\{001\}$: a veces en forma de rombo. Se presentan usualmente ambos en prismas de primer orden $\{0k1\}$ y de segundo orden

{h01}, bien sea biselando los vértices de los cristales en forma de rombos o biselando las aristas de las tablas y formando cristales prismáticos rectangulares alargados, según el eje a o b (Deer *et al.*, 1993).

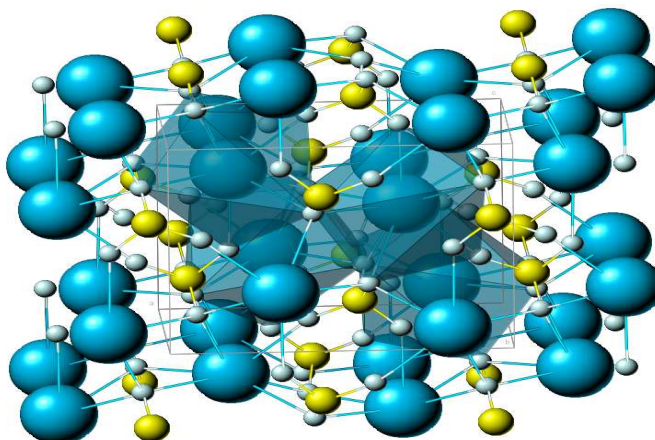


Fig. 3. Modelo de la estructura cristalina de la barita, esferas en azul representan el bario, esferas en amarillo simulan el azufre, esferas en gris simulan el oxígeno. (Tomado de www.webmineral.com).

Aunque hay una solución sólida completa entre las series barita y celestita, la mayoría de especies naturales tienden a agruparse cerca de las composiciones de los miembros finales, es decir, <7 moles por ciento de Sr en barita y <4 moles por ciento de Ba en celestita. Sin embargo, existen excepciones; se han encontrado baritas con contenidos de hasta 30% de Sr y cantidades similares de Ba en minerales de celestita. Una barita de composición ideal (sin impurezas) está conformada por 65.70 % de BaO y 34.30 % de SO₃ (Tabla 1) (Deer *et al.*, 1993).

Tabla 1. Estándares de análisis cristalquímicos de la barita y la celestita:

No.	Ca	Pb	S	Sr	Co	Ba	As	Zn	Total	
1	0.022	0	35.13	0.049	0.019	64.656	0	0	99.876	barita-1
2	0.033	0	44.759	56.435	0	0	0	0	101.227	celes-2
3	0.011	0	45.274	56.265	0.019	0	0	0	101.569	celes-3
4	0.005	0	35.63	0	0.003	65.127	0	0	100.765	barita-4

* Calcio (Ca), plomo (Pb), azufre (S), cobalto (Co), bario (Ba), arsénico (As), zinc (Zn).

3.5.3.3 Anglesita

La anglesita es un mineral supergénico muy común que se encuentra en las partes oxidadas de las vetas de plomo. Su origen es secundario y se forma por la oxidación de la galena, bien sea directamente a sulfato, como queda demostrado por las capas concéntricas de anglesita que rodean núcleos de galena inalterada, o bien por la solución y subsiguiente depósito y recristalización. La anglesita se halla comúnmente asociada a la galena, cerusita, blenda, smithsonita y óxidos de hierro; es isoestructural con la barita y tiene parámetros similares en sus elementos (Deer *et al.*, 1993).

Frecuentemente aparece en cristales con hábito semejante a la barita pero mucho más variados (Fig. 4). Los cristales pueden ser prismáticos, con desarrollo paralelo a cualquiera de los ejes cristalográficos y frecuentemente son ricos en formas, con desarrollo muy complicado. También se encuentra en masa, de granular a compacta. Cristal frecuentemente terroso, en capas concéntricas que suelen tener un núcleo inalterado de galena. Una anglesita ideal (sin impurezas) está conformada por 73.6% de PbO y 26.4 % de SO₃. Se reconoce por su gran peso específico, su baja solubilidad, brillo adamantino y por su asociación frecuente con la galena. Muchos estudios han identificado la sustitución del Pb por Ba formando así barita rica en plomo o angleso-barita (Deer *et. al.*, 1993).

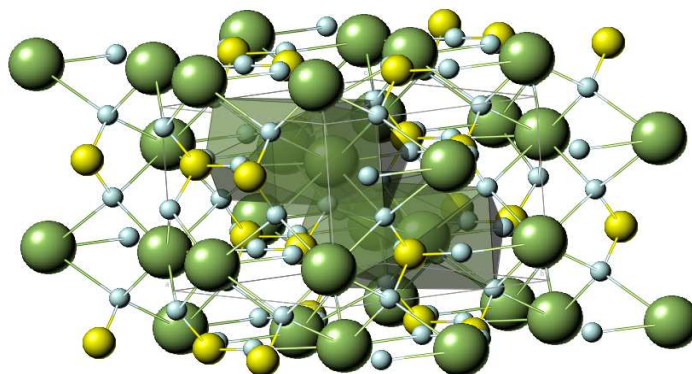


Fig. 4. Modelo de la estructura cristalina de la anglesita, esferas en verde simulan el plomo, esferas en amarillo simulan el azufre, esferas en gris simulan el oxígeno. (Tomado de www.webmineral.com).

3.5.4 Presencia de arcillas primarias

En algunas condiciones del medio ambiente, las arcillas primarias se transforman en arcillas secundarias, que tienen capacidad de adsorber metales y controlar el intercambio de Cu y Zn (Lin, 1997; Nuñez 2008). Además, controlan la movilidad de los arseniatos mediante procesos de adsorción (McGregor *et al.*, 1998, Romero *et al.*, 2004).

3.6 PROCESOS DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso mediante el cual los átomos, moléculas o iones son arrancados de una fase líquida o gaseosa y retenidos en la superficie de un sólido por enlaces químicos y/o físicos (Romero, 2000) (Fig. 5). Así, la adsorción depende de una interacción favorable (“afinidad”) entre una sustancia (el adsorbato) y una superficie (el adsorbente). Cuando una molécula de un gas o un líquido se adsorben sobre la superficie de un sólido, se produce una disminución en los grados de libertad de los cuales la molécula dispone por lo que se reduce la entropía. Si el proceso de adsorción es favorable, el cambio entálpico tiene que ser negativo ya que todos los procesos de adsorción son exotérmicos (Romero, 2000).

Podemos definir al proceso de adsorción como la:

- La unión de una molécula procedente de otra fase sobre la superficie de un sólido;
- La desorción es el proceso inverso: la molécula o ión regresa a su fase original. Este fenómeno se da bajo ciertas condiciones REDOX y pH.

Así mismo, podemos distinguir dos comportamientos límites de adsorción, física y química, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

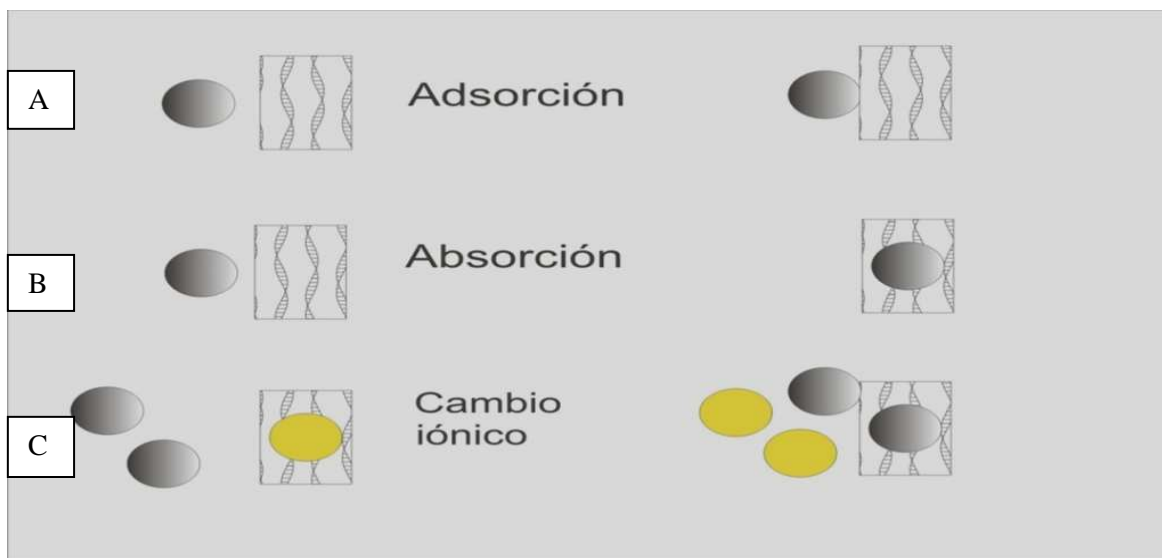


Fig. 5. Procesos de: A) Adsorción. Retención en la superficie de un sólido por enlaces químicos y/o físicos; B) Absorción proceso en el que los átomos, moléculas o iones en alguna fase a granel pueden entrar en un gas, líquido o sólido. C) Intercambio iónico: proceso de intercambio de iones entre una solución y un sólido.

3.6.1 Adsorción física

Se debe a cargas presentes en ambas fases minerales (Umland y Bellama, 1999) es decir, si las moléculas del elemento o sustancia en otra fase interactúan con el sólido por medio de las fuerzas de Van der Waals, se trata de adsorción física. Por otro lado, las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos, apenas unas cuantas kilocalorías, comparables al calor de vaporización de las moléculas del elemento (Umland y Bellama, 1999).

3.6.2 Adsorción química

El término fue propuesto por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este proceso se da cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, en este caso se forman y se rompen los enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química, es decir, hasta unas 100 kcal (Umland y Bellama, 1999).

Los factores a considerar en un proceso de adsorción son los siguientes:

- Superficie específica y porosidad del sólido.
- Tamaño de partícula.

- Tamaño, estructura y distribución de los poros.

Por otro lado, las características importantes en las etapas de transferencia de masa por adsorción son:

- Difusión del soluto desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa del adsorbente.
- Difusión de las moléculas de adsorbato hasta el interior de los poros para alcanzar la superficie libre de los mismos.
- Adsorción de las moléculas de soluto sobre la superficie del sólido por fuerzas de tipo físico o químico.

En general, la etapa de adsorción es muy rápida en relación con los procesos de difusión. En sistemas hidrodinámicos bien agitados (elevada velocidad relativa entre fases) la difusión externa es muy rápida y el proceso de difusión interna resulta cinéticamente controlado, siendo determinante al respecto el tamaño de las partículas del adsorbente y el diámetro de poro del mismo (Umland y Bellama, 1999).

3.7 ARSÉNICO Y SUS EFECTOS EN LA NATURALEZA

El arsénico (As) se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza (cerca de 5×10^{-4} % en abundancia en la corteza terrestre). Es un elemento muy común en la atmósfera, en rocas y suelos. Es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que pueden ser naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas, etc.), así como procesos antropogénicos (actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, etc.).

El arsénico forma parte de un gran número de minerales. Las mayores concentraciones se dan en forma de arseniuros de cobre, plomo, plata y oro o como impurezas en sulfuros. Los principales minerales que contienen arsénico son arsenopirita FeAsS (Fig. 6), rejalgar As_4S_4 y oropimente As_2O_3 .

Aunque el arsénico es estable en condiciones reductoras (forma trivalente) no es frecuente encontrarlo en su estado fundamental. La forma oxidada, arseniato, aunque es la

más abundante en la naturaleza (se encuentra normalmente en depósitos sedimentarios) está fuertemente enlazada a los minerales del suelo, particularmente a los óxidos e hidróxidos metálicos coloidales, mediante enlaces iónicos.



Fig. 6. Muestra de mineral de arsenopirita que contiene 46% de arsénico, 34,3% de hierro y 19,7% de azufre, junto con otros minerales.

La existencia de arsénico en minerales de zinc-plomo, cobre y su presencia en muchas piritas son las causas de contaminación por arsénico en el entorno de los sitios (Debasis, 2005).

El arsénico contamina aguas naturales como una especie disuelta, la cual se presenta por lo común como oxi-aniones con arsénico en dos estados de oxidación, arsénico trivalente As^{3+} y arsénico pentavalente As^{5+} ; con menos frecuencia como As^0 , As^{-1} y As^{-3} . El As^{5+} aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-}), al igual que As^{3+} aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación ($H_4AsO_3^+$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-}). Aunque tanto As^{5+} como As^{3+} son móviles en el medio, es precisamente el As^{3+} el estado más tóxico pero con menor presencia (Fig. 9) (Debasis, 2005).

El estado de oxidación y la movilidad del arsénico están controlados fundamentalmente por las condiciones REDOX (potencial redox, Eh) y el pH. De hecho, el arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de

oxianiones por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6.5-8.5). Como aproximación, y sin tener en cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes el estado As^{5+} predomina sobre As^{3+} , encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (inferiores a 7), mientras que a pH más alto la especie dominante es HAsO_4^{2-} (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4^0 , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-}) (Fig 7). En condiciones reductoras con pH inferior a 9, predominará la especie neutra (Brookins, 1988 y Yan *et al.*, 2000).

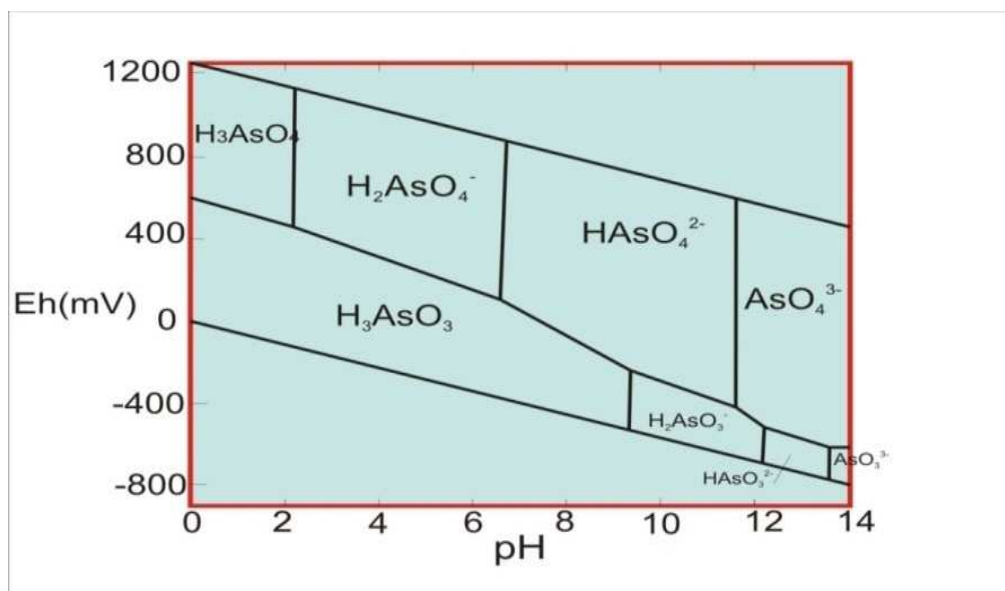


Fig. 7. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C a 1 bar de presión total.

El ciclo del arsénico ha sido ampliado como consecuencia de la interferencia del hombre y debido a esto grandes cantidades terminan en el ambiente. El arsénico es mayormente emitido por las industrias productoras de cobre, pero también durante la producción de plomo, zinc y en la agricultura (debido a fertilizantes, plaguicidas y pesticidas) (Järup, 1994). No puede ser destruido y es difícil su control una vez que ha entrado en el ambiente, así que las cantidades que se han añadido pueden esparcirse y causar daños sobre la salud de los humanos y los animales.

El arsénico es muy tóxico y causa daños al sistema neurológico y al sistema cardiovascular y está ligado a diversos tipos de cáncer, como el de la piel. Una vez que

entra el cuerpo humano se distribuye por todo el organismo: hígado, riñones, bazo, piel, músculos, tejido óseo, tejido nervioso, útero, etc. Inhalar arsénico aumenta las posibilidades de desarrollar cáncer pulmonar. Una dosis superior a los 65 miligramos suele provocar una muerte violenta (Derache, 1990). Ahora bien, las características toxicológicas varían mucho de una especie de arsénico a otra (Cervera, 1990).

El arsénico mineral ingerido sufre una metilación transformándose en ácido monometil-arsénico y dimetil-arsénico, los cuales se excretan por la orina. La metilación progresiva del arsénico mineral constituye una detoxificación, ya que el ácido dimetil-arsénico es 25 veces menos tóxico que el As^{3+} . Sin embargo si se ingieren grandes cantidades de arsénico mineral, las posibilidades de metilación pueden ser desbordadas con lo cual existe un mayor riesgo de toxicidad. Mientras el arseniato se excreta rápidamente por la orina y aparentemente no se acumula en los tejidos, el arsenito se acumula uniéndose a las proteínas en el hígado, músculos, uñas y piel, pero sobre todo en los leucocitos, con lo cual se producen alteraciones en varios sistemas enzimáticos excretándose posteriormente a través de la bilis (Cervera, 1990).

Los síntomas de envenenamiento por arsénico en el hombre pueden ser agudos o crónicos. Ambos producen alteración al sistema respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular, y nervioso. Estos efectos pueden ser variables y reversibles, pueden incluso desarrollar un cáncer y en caso agudo producir la muerte (Cervera 1990).

La ingestión a largo plazo de agua rica en minerales de arsénico (del orden de ppm) puede inducir a cáncer de piel.

Más recientemente se ha detectado en obreros expuestos a atmósferas de fábricas de fundición, la acción cancerígena en el pulmón debido al anhídrido arsénico. Todos estos datos sobre la posible fuente cancerígena de los minerales derivados del arsénico parecen coincidir con la acumulación, que condiciona su toxicidad crónica (Cervera 1990).

3.8 EL PLOMO Y SUS EFECTOS EN LA NATURALEZA

La importancia técnica, económica y social de plomo está más allá de toda duda. Sin embargo, durante las últimas décadas se ha prestado poca atención a su

comportamiento, sus propiedades y a la aplicación de sus compuestos, además de la distribución ambiental de estos derivados y sus efectos en los seres vivos.

En la naturaleza, los principales minerales de plomo son la galena (Fig. 8) PbS , que contiene 86.4% de abundancia de plomo y la cerusita $PbCO_3$, que contiene de abundancia 77.5% de plomo. La anglesita es el sulfato de plomo $PbSO_4$, una de las pocas sales de plomo solubles en agua, aunque su solubilidad es baja y la piromorfita que es un clorofosfato de plomo, $9 PbO \cdot 3 P_2O_5 \cdot PbCl_2$.



Fig. 8. Muestra de mineral de galena que contiene 86.6% de plomo con pequeñas cantidades de cadmio, antimonio, bismuto y cobre.

Las propiedades químicas del plomo se deben esencialmente a su estructura electrónica, en su último nivel posee cuatro electrones con lo que se podría pensar que forma compuestos cediéndolos y adquiriendo una carga de 4+; sin embargo, sólo dos electrones se ionizan fácilmente pues el otro par es inerte. Esto se debe a lo desfavorable que resulta formar enlaces covalentes pues se necesita mucha energía para promover un electrón del orbital s al p para formar una hibridación sp^3 (Cobble *et al.*, 1964), por lo que, al reaccionar a partir de compuestos inorgánicos, trabaja con 2+ (Fig. 9). Existen compuestos con los que el plomo trabaja con 4+, son agentes altamente oxidantes que dan lugar a Pb^{2+} . Se cree que éste se forma con la oxidación de compuestos de plomo II en solución alcalina por un agente altamente oxidante, ésta oxidación debe ser a través de la electrólisis (Cobble *et al.*, 1964). En presencia de aire el plomo reacciona lentamente con el agua para formar hidróxido de plomo $Pb(OH)_2$ siendo ligeramente soluble. Este metal

también reacciona con el ácido nítrico y es resistente ante el ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico a temperatura ambiente.

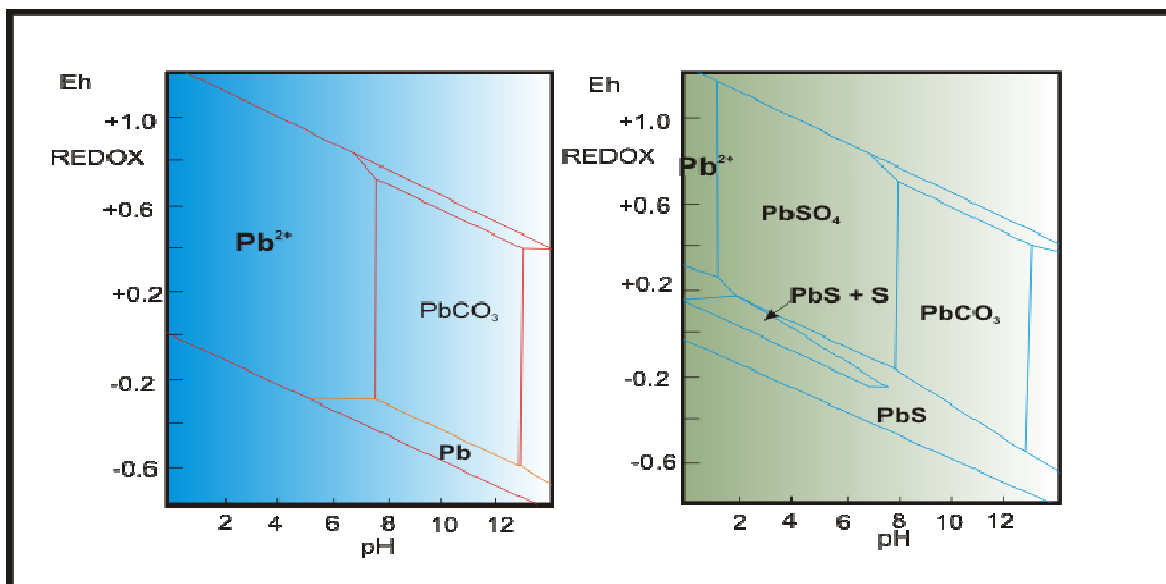


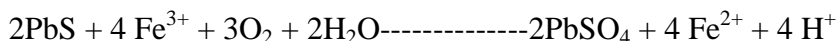
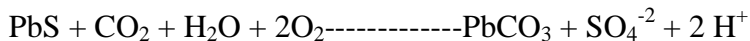
Fig. 9. Diagramas Eh/pH para el plomo muestran la estabilidad de compuestos y predicen el comportamiento de estos frente a un cambio en las condiciones ambientales (Modificado de Núñez, 2008).

Industrialmente, sus compuestos más importantes son los óxidos de plomo y el tetraetilo de plomo. El plomo forma aleaciones con muchos metales y, en general, se emplea en esta forma en la mayor parte de sus aplicaciones.

Las fuentes de contaminación por plomo son múltiples e incluyen a las fundidoras, los residuos mineros, las fábricas de baterías, algunas pinturas, la loza de barro vidriado cocida a baja temperatura y las gasolinas con tetra etilo de plomo (que se dejaron de usar en México en 1997).

El plomo es uno de los tóxicos ambientales e industriales más difundido, si bien su empleo desde hace miles de años en la construcción de acueductos y utensilios de cocina: está presente en los desechos de industrias, como la minería, que han contaminado el agua, el suelo y la flora. El uso del plomo en la industria ha sido progresivo, dato que se puede corroborar al comparar el contenido de plomo en los huesos de ancianos de nuestro tiempo que contienen 500 veces más que los huesos de los ancianos egipcios (Ascione, 2001).

Las sales de plomo II y los compuestos orgánicos del plomo son dañinos desde un punto de vista toxicológico. El plomo es un metal difícilmente movilizable bajo condiciones oxidantes, la galena da origen a minerales tales como la cerusita y la anglesita:



La exposición en el ambiente laboral al plomo inorgánico ocurre en minas y fundidoras de plomo y zinc, igual que en las personas que son soldadores de metal y en el contacto con pinturas con plomo; en la fabricación de baterías galvanizadas, también en la exposición baja o moderada en la industria del vidrio. Otros ejemplos son los altos niveles de las emisiones de las fundidoras y minas con plomo que pueden contaminar áreas cercanas. El plomo llevado por el aire puede depositarse en suelo y agua alcanzando así la cadena alimentaría humana (Järup, 2003).

El plomo también puede ser introducido al ambiente por procesos naturales debido a la erosión de la corteza del suelo y transporte del polvo bajo diferentes condiciones climáticas. Los suelos son los receptores de grandes cantidades de contaminantes, tales como metales tóxicos, que son componentes dominantes de ciclos químicos ambientales. Los suelos son una mezcla variable de minerales, materia orgánica y agua; la retención de metales pesados como el plomo depende necesariamente de sus características, cuyas propiedades se correlacionan con la adsorción de metales. Estas propiedades son el pH, la capacidad del intercambio catiónico, la materia orgánica y el contenido de arcilla.

Algunos autores piensan que la movilidad y actividad del plomo en el suelo o en el agua fueron afectados mayormente por la generación de desechos ácidos, resultando en una mayor liberación de metales pesados debido al cambio de cationes en suelos con H, Ca, Mg, y NH₄ que viene de estos residuos.

El plomo limita la síntesis clorofílica de las plantas, aun cuando estas pueden absorber del suelo altos niveles de plomo, hasta 500 ppm, concentraciones más altas perjudican su crecimiento. Mediante la absorción de las plantas, el plomo se introduce en la cadena alimenticia, como consecuencia de la aplicación de pesticidas de plomo aun cuando

está prohibida en la mayor parte de los países. El plomo se acumula en los organismos, en los sedimentos y en el fango, es un elemento químico particularmente peligroso, y se puede acumular en organismos individuales, pero también entrar en las cadenas alimenticias (Ascione, 2001).

Cuando el plomo es ingerido, inhalado o absorbido por la piel, resulta ser tóxico para los seres vivos. Se sospecha que es tóxico para el sistema endócrino, cardiovascular, respiratorio, inmunológico, neurológico y gastrointestinal, además de afectar la piel y los riñones. El plomo no es biodegradable y persiste en el suelo, en el aire, en el agua y en los hogares, se acumula en los sitios en los que se deposita y puede llegar a envenenar a generaciones de niños y adultos a menos que sea retirado (Valdés, 1999).

En cantidades muy pequeñas, el plomo interfiere con el desarrollo del sistema neurológico, causa crecimiento retardado y problemas digestivos. En casos extremos causa convulsiones, colapsos e incluso la muerte. La exposición a cantidades sumamente pequeñas de plomo puede causar a largo plazo daños medibles e irreversibles en niños aún cuando éstos no muestren síntomas particulares. Se ha encontrado que una concentración de 7 microgramos de plomo por decilitro de sangre ($\mu\text{g/dL}$) causa daños irreversibles en el sistema neurológico de los infantes. El plomo en la sangre de los niños puede provocar que queden discapacitados de por vida.

El límite máximo permisible de plomo en la sangre de un niño según la Norma Oficial Mexicana es de 10 $\mu\text{g/dL}$. Sin embargo, es importante resaltar que este nivel no es seguro, ni es normal, ni es deseable. Las autoridades médicas reconocen que no se ha identificado un umbral a partir del cual se presenten los efectos dañinos del plomo.

Es importante recalcar que tampoco existe un nivel de plomo en sangre que pueda ser considerado normal. El plomo causa anemia al impedir la formación de moléculas que transportan el oxígeno. En los adultos, la exposición a niveles sumamente bajos de plomo causa incrementos pequeños pero significativos en la presión arterial, aunque no existe evidencia de que haya un punto para este efecto. También es causa de enfermedades renales y afecta la fertilidad. La alta presión arterial (hipertensión) causada por la exposición al

plomo contribuye a que mueran miles de personas cada año, especialmente personas entre las edades de 35 y 50 años.

La plumbosis se debe al envenenamiento que produce el plomo cuando entra en el cuerpo humano. Esta enfermedad genera anemia debido a que el plomo bloquea la síntesis de hemoglobina y altera el transporte de oxígeno a la sangre y hacia los demás órganos del cuerpo. Se cree que estas reacciones son provocadas por la sustitución de los metales como el calcio, el hierro y el zinc por plomo dentro de las enzimas; al no ser de la misma química, provoca que no cumplan debidamente las funciones enzimáticas. Es una causa menos frecuente de hipertensión arterial secundaria. El plomo es un metal pesado neurotóxico que, cuando está presente en la sangre, circula por el organismo y ocasiona daños neurológicos irreversibles al llegar al cerebro.