

CARACTERIZACIÓN DE SUELO PRESUMIBLEMENTE CONTAMINADO CON As, Cd, Pb, Zn.

M^a DEL ROSARIO DELGADO-CABALLERO*,

M^a TERESA ALARCÓN-HERRERA.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV)

Chihuahua, Chih., México, Tel. (614) 1000685

*rosario.delgado@cimav.edu.mx

ABSTRACT

The characterization of a contaminated site is the initial step to know the magnitude and distribution of the elements potentially toxic presents in the site. The objective of the present study was the characterization to determine if the site requires remediation. The analysis realized were; pH, BET, DRX, TGA, SEM and the totals and soluble determination of the concentrations of As, Cd, Pb and Zn. The results shown that the concentration the As, Cd, Pb and Zn, exceeds in average: 100, 3, 18, and 47 times, the levels of reference marked in the NOM 147 for residence use. The soil is classified from moderately acid to medium alkaline. Is a mesoporoso material, with a superficial area of 27, 92 m²g⁻¹, the size of pore >0,106 mm. The main composition of the soil is of inorganic matter and carbonates. The soil analyzed present characteristic physic-chemical, these indicate that the metals tend to accumulate in the surface, wich is the horizon biologically more active, increasing the accessibility of the metals at the different trophic chains. According the risk that this represents for the human health and ecosystems, the site should be considerate for remediation and recuperation.

Keywords: Characterization, contaminated soil, mining sites, metals and metalloids.

RESUMEN

La caracterización de un sitio contaminado es el paso inicial para conocer la magnitud y distribución de los elementos potencialmente tóxicos presentes en el sitio. El objetivo del presente estudio fue la caracterización para determinar si el sitio requiere una remediación. Los análisis realizados fueron; pH, BET, DRX, TGA, SEM y la determinación de las concentraciones de As, Pb, Cd y Zn totales y solubles. Los resultados muestran que la concentración de As, Cd, Pb y Zn, excede en promedio: 100, 3, 18, y 47 veces, los niveles de referencia marcados en la NOM 147 para uso residencial. El suelo se clasifica de moderadamente ácido a medianamente alcalino. Es un material mesoporoso, con una área superficial de 27,92 m²g⁻¹, el tamaño de poro >0,106 mm. La composición principal del suelo es de materia inorgánica y carbonatos. El suelo analizado presenta características fisicoquímicas, estas indican que los metales tenderán a acumularse en la

superficie, la cual es el horizonte biológicamente más activo, aumentando la accesibilidad de los metales a las diferentes cadenas tróficas. Dado el riesgo que esto representa para la salud humana y ecosistemas, el sitio debe ser considerado para su remediación y recuperación.

INTRODUCCIÓN

El impacto ambiental causado por la contaminación de sitios mineros, depende de la capacidad de las interacciones con el suelo y agua, así como de las condiciones fisicoquímicas y biológicas del entorno, las cuales pueden cambiar el estado de oxidación de los metales. La caracterización de un sitio contaminado permite conocer la hidrología del mismo y las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo que tienen influencia en la migración de las sustancias y su distribución entre las diferentes fases (partículas, aire y agua); de igual forma, el conocimiento de estas propiedades permite seleccionar adecuadamente la técnica de remediación más apropiada. El suelo es alterado como resultado de las actividades mineras y una de las anomalías biogeoquímicas que se generan al momento de la extracción, es el aumento de la cantidad de microelementos en el suelo convirtiéndolos a niveles de macroelementos los cuales afectan negativamente la biota y calidad de suelo; estos afectan el número, diversidad y actividad de los organismos del suelo, inhibiendo la descomposición de la materia orgánica del suelo (1). El cambio de estado de oxidación y el pH pueden incrementar o disminuir el riesgo potencial de biodisponibilidad de un metal en el suelo (2). En el caso particular de los suelos, si los metales se encuentran biodisponibles, pueden afectar la fertilidad y/o uso posterior de los mismos, así como el riesgo de exposición de la población (3). Debido a la exposición constante a las concentraciones elevadas de los metales y metaloides los efectos en la salud pueden ser cancerígenos y no-cancerígenos. La agencia internacional para la investigación del cáncer (IARC) ha clasificado el arsénico inorgánico y cadmio como carcinogénicos, el plomo está clasificado hasta hoy en día como probable o posiblemente cancerígeno y el zinc no ha sido clasificado en cuanto a carcinogenicidad.

El objetivo del presente estudio fue la caracterización de suelo presumiblemente contaminado con As, Cd, Pb, Zn.

METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

Caracterización del suelo

Con la caracterización se conocieron las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. Se realizó la caracterización a tres muestras (A, B, C) de suelo en un sitio minero y al BLANCO de referencia, el cual fue un suelo de características similares en textura pero no contaminado. Las muestras se extrajeron con pala de acero inoxidable y cada una se colocó e identificó en

bolsa de polietileno con cierre hermético Las muestras en el laboratorio se cribaron, homogenizaron y secaron a 60 °C durante 24 h.

Determinación de metales totales y solubles

Se llevo a cabo la determinación y cuantificación de las concentraciones de metales totales y solubles de los elementos potencialmente tóxicos (EPN) Arsénico, Cadmio, Plomo, y Zinc para conocer si las concentraciones de As, Cd, Pb, y Cd exceden los límites permitidos en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (4). El método para la extracción y análisis de metales totales y solubles en las muestras de suelo A, B, C, y BLANCO se realizaron en base a los procedimientos que marca la NOM-147. Para llevar a cabo la prueba de metales solubles se preparó una solución extractante (H_2O-CO_2 a $pH= 5,5 \pm 0,2$) de acuerdo a la sección B. 2. 3 de la NOM-147. Una vez alcanzado el pH, a 25 g de cada muestra de suelo se le adicionaron 500 mL de la solución de extracción y se pusieron en agitación durante $18 \pm 0,25$ h en un equipo de rotación constante. Después de la agitación, se filtraron las muestras, enseguida fueron digeridas para el análisis. Se realizaron digestiones ácidas las cuales se llevaron a cabo en un equipo de microondas MARSX siguiendo los métodos ya predefinidos por el equipo. Todas las muestras sólidas y líquidas ya digeridas fueron filtradas y aforadas para la medición de metales totales y solubles. Se aforaron a 100 mL con agua destilada. Para la realización de las mediciones se utilizaron los equipos de plasma óptico Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) y el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AAS) con generador de hidruros.

Medición de pH

El pH del suelo es el parámetro fisicoquímico más importante que afecta la biodisponibilidad de los metales y metaloides. Y por el método del apéndice B de la NOM-147 se determinó el pH de las muestras A, B, C, y BLANCO. Las muestras se mezclaron a una proporción 1:1 con agua destilada. La suspensión suelo-agua se agito por 5 min y se dejo reposar por una hora. Para la medición del pH del suelo se empleó el equipo *Thermo ORION 3 STAR*, antes de realizar las mediciones el equipo se calibro con soluciones reguladoras de referencia (pH 4,00, 7,00 y 10,00).

Análisis BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Con este análisis se conocieron las características físicas del suelo contaminado como el área superficial, porosidad, tamaño de poro y la distribución de tamaño de poro. El análisis del BET se realizó con el suelo contaminado con tamaños de partículas de 0,840, 0,250, 0,106 y 0,075 mm y se corrió en un equipo Autosorb 1 marca Quantachrome por adsorción de Nitrógeno a 77,35 K, las muestras fueron desgasificadas a 573,15 K durante 10 horas.

Análisis termo gravimétrico (TGA)

Para la determinación de la variación de la masa del sólido, su pérdida o ganancia en función de la temperatura se realizó un análisis termo

gravimétrico (TGA) en un equipo TA Instruments modelo Q600 al suelo contaminado. El análisis se corrió con una muestra representativa de 35,14 mg de suelo en un rango de temperatura de 109,27 a 1192,94°C, Flujo de aire de 100cm³.min⁻¹, Gas Argón 100mL.min⁻¹, Velocidad de calentamiento 15°C. min⁻¹.

Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X ayudó a la identificación de la composición química del suelo. El análisis se realizó en el difractómetro de rayos X marca SIEMENS modelo D5000, bajo las siguientes condiciones: Se utilizó un paso de 0,07° con 2θ de 5-80°, tiempo de paso 5 seg, tiempo de corrida 1:31:55 step, a una intensidad de 28 mA y corriente de 34kv.

Microscopio Electrónico de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido permitió conocer las características morfológicas y análisis de la superficie del suelo, con esta técnica analítica solamente se analizó una zona de la muestra, con la que se obtuvo la imagen del suelo y el análisis EDS de la zona, el análisis se realizó con una magnificación de 1400x y 15kv. Para el análisis se usó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5800 LV con filamento de tungsteno.

Análisis Granulométrico

Se determinó la clasificación y distribución del tamaño de partícula del suelo con un análisis de granulometría por tamizado basado en el sistema ASTM (American Society for Testing and Materials) (5). El análisis se realizó con 0,5 kg de suelo homogenizado y seco a 60 °C, el tamizado fue en forma decreciente y al final la charola, después de ser agitados los tamices se pesaron y registraron uno por uno. Para el análisis se empleó un juego de tamices ASTM #4 , #10 , #20 ,#40 ,#60 ,#80,#100,#140,#200 y una charola. Con los datos obtenidos se calculó el % retenido, % retenido acumulado por tamiz, el % finos que pasan por tamiz, y la pérdida de la muestra.

La curva granulométrica se graficó para calcular el coeficiente de uniformidad (Cu) del suelo y el coeficiente de curvatura (Cc), de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$C u = D_{60} / D_{10} \quad [1]$$

$$C c = (D_{30})^2 / (D_{10} * D_{60}) \quad [2]$$

Donde: D₁₀, D₃₀, D₆₀= Tamaño de partícula del diámetro correspondiente al 10%, 30% y 60% respectivamente.

Con los resultados obtenidos de Cu, y Cc se clasificó el tipo de suelo de acuerdo a los estándares de la ASTM D 2487-06.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Metales totales y solubles

En la Tabla I se muestran los resultados obtenidos de los metales totales de las muestras de suelo, estos se compararon con los LMP de la NOM-147, donde se observó que todas las muestras de suelo exceden las concentraciones de As y Zn con respecto a los límites permitidos para uso residencial, y el 75% de As rebasa lo recomendado para uso industrial. Con respecto a las concentraciones del Cd, el 100% de las muestras de suelo contaminado sobrepasa el límite para uso residencial, mientras que el suelo utilizado como blanco esta dentro de los límites permitidos, En lo referente al Pb El 75% de las concentraciones obtenidas en las muestras excede los límites máximos tanto para uso residencial e industrial.

Tabla I.- Concentraciones de metales totales del As, Cd, Pb y Zn

MUESTRA SUELO	METALES TOTALES (mg.kg ⁻¹)							
	As		Cd		Pb		Zn	
	R	22	R	37	R	400	RE	200
	I	260	I	450	I	800	REH	3000
A	2153,30		82,58		6340,38		8082,77	
B	2447,15		98,72		6227,56		11441,56	
C	1171,16		200,52		9506,29		9172,16	
BLANCO	27,61		4,60		229,49		401,56	

El resultado de las concentraciones de metales solubles en las muestras de suelo caracterizadas se muestran en la tabla II, y se obtuvo que ningún elemento analizado excede los límites máximo permitido de la NOM147, 2004 y la EPA 2006 (6).

Tabla II.- Concentraciones de metales solubles

MUESTRA SUELO	METALES SOLUBLES (mg.L ⁻¹)			
	As	Cd	Pb	Zn
	0,500	0,100	0,500	5,300
A	0,086	0,040	0,031	1,281
B	0,103	0,046	0,064	1,620
C	0,082	0,096	0,052	0,166
BLANCO	0,129	0,004	0,044	0,051

pH

Los datos obtenidos se clasificaron de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-021 (7), el suelo contaminado está en la clasificación de moderadamente ácido hasta medianamente alcalino y el suelo utilizado como blanco de referencia se clasifica como medianamente alcalino (Figura 1).

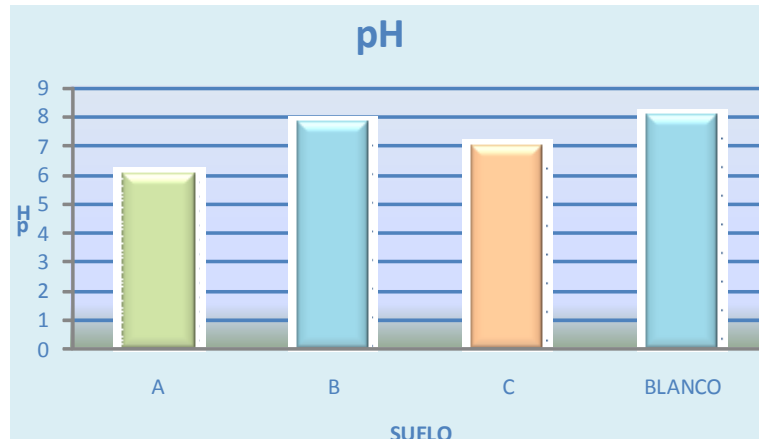


Fig. 1. Mediciones obtenidas de Ph

Con los pH obtenidos del suelo analizado los metales son poco móviles con excepción del Mo, Se y As, y tienden a acumularse en la parte superficial, la cual es el horizonte biológicamente más activo, y hace que los metales estén fácilmente accesibles, al aumentar el pH los metales disminuyen su solubilidad, disminuyendo con ello su biodisponibilidad (8) (9) (10).

Caracterización por adsorción de nitrógeno (BET)

Isotermas de adsorción-desorción

En la Figura 2 muestra el comportamiento de las isotermas de adsorción-desorción de las muestras del suelo caracterizado. La forma de las isotermas obtenidas corresponde al tipo IV basada en la clasificación de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) (11).

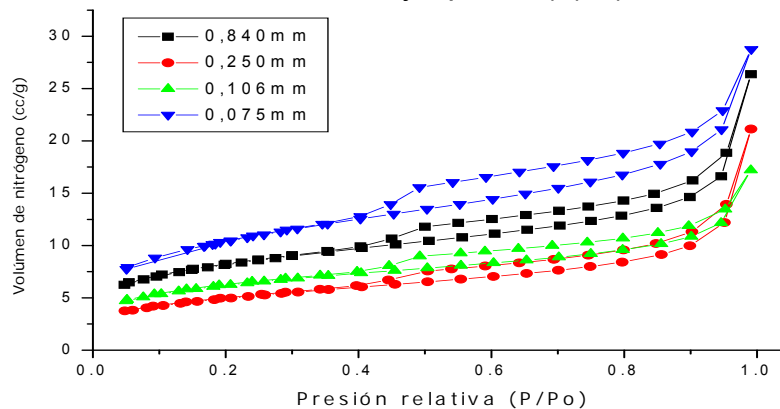


Fig. 2. Isotermas adsorción-desorción del BET

El comportamiento inicial de la isoterma ($P/P_0 = 0.1-0.4$) corresponde a la formación de la monocapa, para luego dar lugar a la formación de multicapas de adsorción. En esta zona de la isoterma la adsorción se realiza en las paredes de los poros y es similar a la forma clásica que se observa en sólidos porosos reales o con estructuras donde predominan mesoporos (12).

Diámetro y distribución de tamaño de poro (BJH)

El diámetro de poro determinado de las muestras de suelo está en el intervalo de 27 a 49 Å y de acuerdo a la clasificación de poros de la IUPAC se clasifica dentro de los materiales mesoporosos. El diámetro de poro máximo determinado fue de 37 Å (Figura 3).

En los mesoporos se puede llevar a cabo el fenómeno de la condensación capilar, lo cual confirma la saturación del suelo (13).

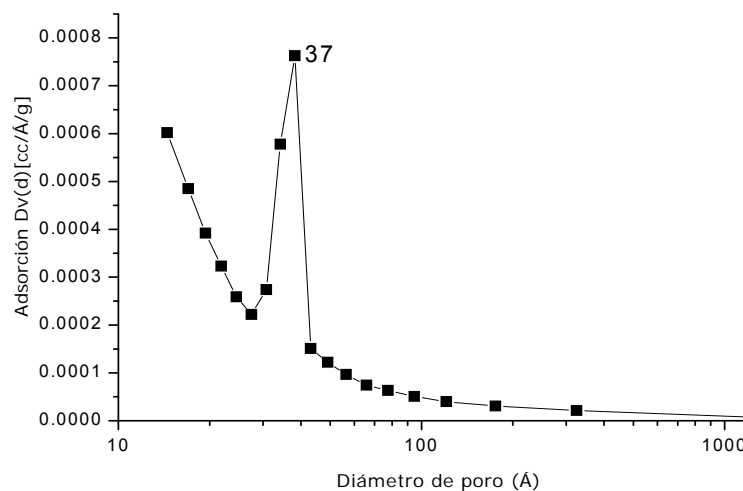


Fig. 3. Diámetro y distribución de tamaño de poro

Área superficial específica

El área superficial que se obtuvo de las muestras se reporta en la Tabla III. Como resultado se observó que el tamaño de poro 0,840 mm dio un área superficial de 27,92 m².g⁻¹ lo que indica que la mayor parte de la composición de la muestra con respecto al tamaño de poro es >0,106 mm. Entre más finas son las partículas, el área superficial va aumentando y en consecuencia los metales y metaloides quedan retenidos en el suelo por ser un material poroso interparticular (14).

Tabla III.- Área superficial específica a diferentes # malla

# MALLA	ASTM TAMAÑO DE PORO (mm)	AREA SUPERFICIAL (m ² .g ⁻¹)
20	0,840	27,92
60	0,250	17,10
140	0,106	21,15
200	0,075	35,60

Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

En la Figura 4 se presenta la curva termo gravimétrica obtenida de la variación de la masa (peso %) en función de la temperatura (°C) de la muestra de suelo. La muestra está completamente seca a 300 °C y su composición principal es de materia inorgánica y carbonatos, de los cuales el 5.5 % en peso se pierden debido a la transformación de carbonatos en CO₂.

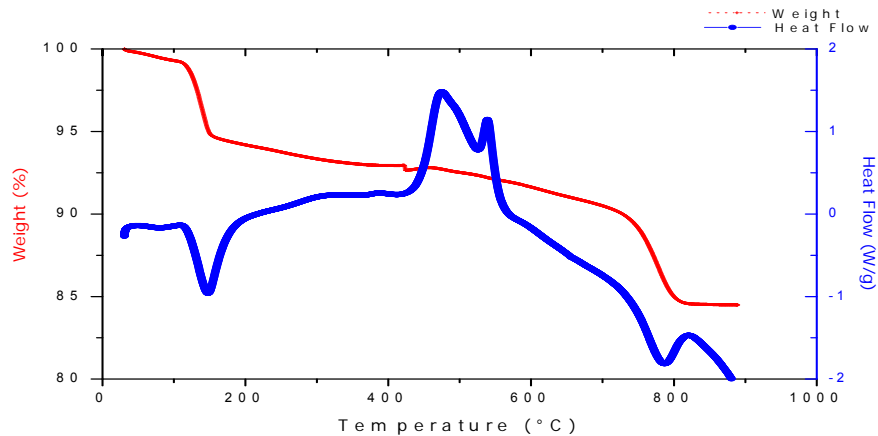


Fig. 4. Curva termo gravimétrica de la muestra del suelo

Difracción de Rayos X

El análisis de DRX realizado a las muestras de suelo (Figura 5) mostró la determinación de la composición mineralógica principal del suelo siendo los principales compuestos: 40,8% Cuarzo (SiO₂), 21,1% Calcita (CaCO₃), 16,4% Albita (Na (Al Si₃O₈)), 14,5% Ortoclase (K (Al, Fe) Si₂ O₈), 4,1% Hematita (Fe₂ O₃), 3,1% Yeso (Ca(SO₄)1/2(H₂O)), estos resultados se obtuvieron con el Software Xpert High Score plus.

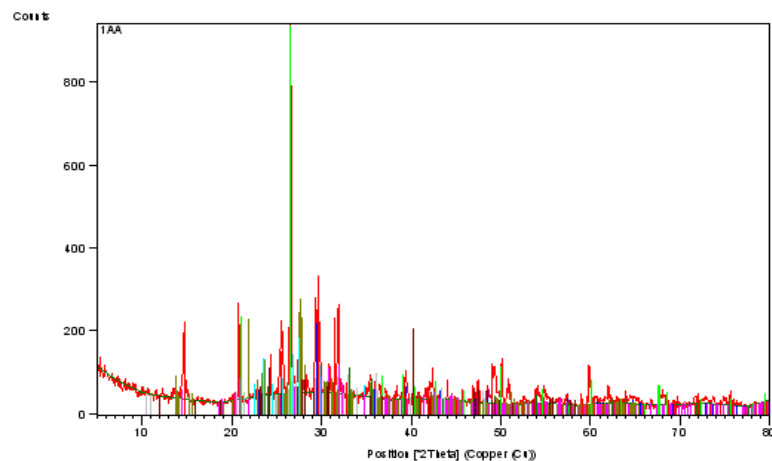


Fig. 5. DRX de las muestras de suelo

Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Análisis Elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Con el análisis EDS se determinó la morfología general del suelo y en la Figura 6a se muestra la imagen del suelo a una magnificación 1400x. En la Figura 6b se muestran los porcentajes (%) de abundancia de los elementos principales de su composición los cuales fueron: 9,10% O, 13,85% C, 6,96% S, 6,19% Ca, 4,63% F, 3,21% Fe, 2,94% Si, 1,40% Al, 0,74% As, 0,72% Na y 0,26% K. El Plomo, Zinc y Cadmio no fueron detectadas por ésta técnica. Sin embargo se determinó la presencia de arsénico (As). El análisis EDS se realizó con el software EDX2AF.

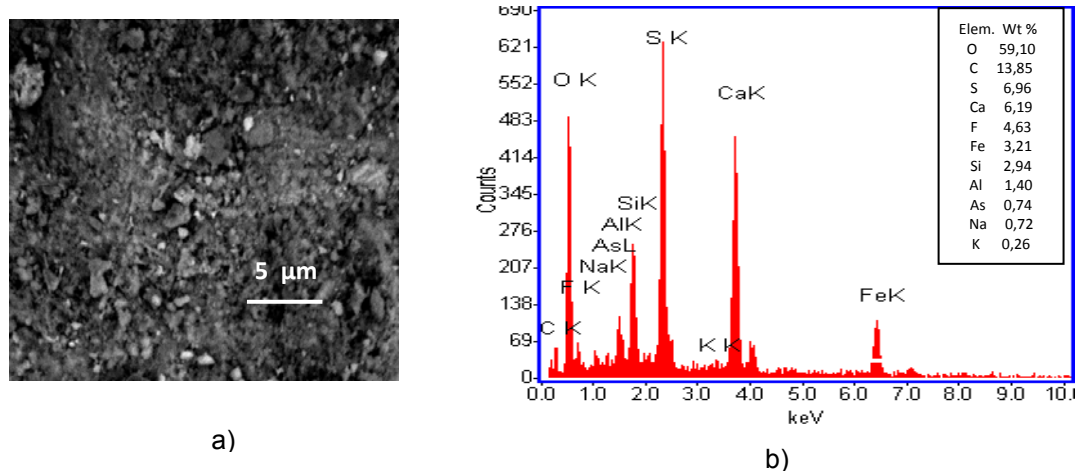


Fig.6. a) Imagen de la muestra de suelo contaminado a una magnificación 1400x y 15 kv b) Análisis de la composición del suelo contaminado.

Granulometría

La distribución del % en masa de los tamaños de partículas de la muestra de suelo se presenta en la Tabla IV.

Tabla IV.- Distribución % en masa de los tamaños de partículas

# TAMIZ	mm	PESO RETENIDO (g)	% RETENIDO	% RETENIDO ACUMULADO	% FINOS QUE PASAN
4	4.760	0	0	0	100
10	2.000	0	0	0	100
20	0.840	0	0	0	100
40	0.425	34	6.8	6.8	93.2
60	0.250	150	30	36.8	63.2
80	0.180	79.2	15.84	52.64	47.36
100	0.150	59.6	11.92	64.56	35.44
140	0.106	73.5	14.7	79.26	20.74
200	0.075	95.6	19.12	98.38	1.62
CHAROLA		8	1.6		
TOTAL		499.9			

En el ensayo granulométrico (Figura 7) se observan las fracciones del suelo a partir de la curva granulométrica obteniéndose un coeficiente de uniformidad (C_u) = 0,40 del suelo y un coeficiente de curvatura (C_c) = 1,25.

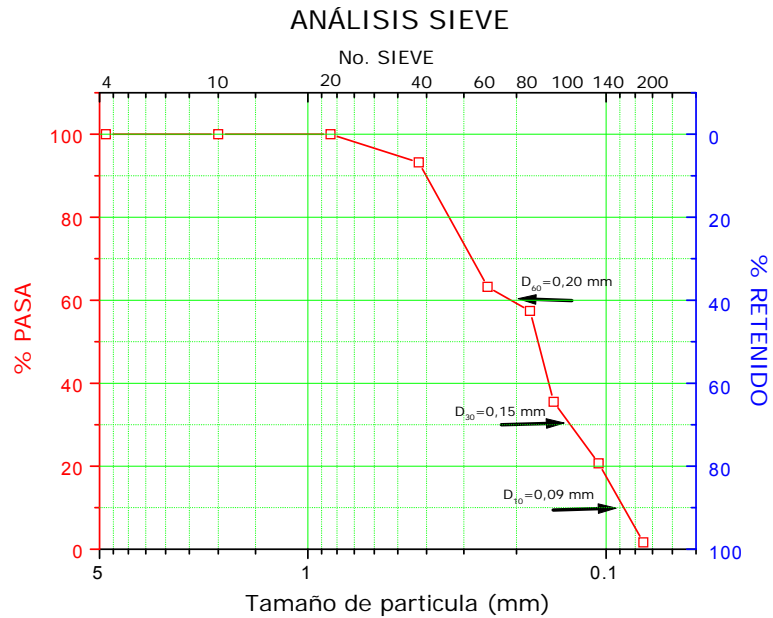


Fig. 7. Curva granulométrica de la muestra de suelo

Con los resultados obtenidos de C_u y C_c se clasificó como un suelo pobre con arena y arcilla y de granulometría discontinua con < 15 % de grano grueso (grava) y con > 15% de finos (arena mal calificada con arcilla).

CONCLUSIONES

Los metales totales en el suelo contaminado del As, Pb y Zn exceden los límites permitidos para uso residencial e industrial que marca la NOM-147 / USEPA 2002. El Cd solo excede los límites para uso residencial. Los metales solubles en el suelo contaminado del As, Cd, Pb, y Zn están dentro de los límites permitidos. El suelo analizado presenta características fisicoquímicas, las cuales indican que los metales presentes tenderán a acumularse en la superficie, la cual es el horizonte biológicamente más activo, y hace que los metales estén fácilmente accesibles. Dado el riesgo que esto representa para la salud humana y ecosistemas, el sitio debe ser considerado para su remediación y recuperación.

REFERENCIAS

1. Wong M.H. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*, 2003.
2. United States Environmental Protection Agency (EPA). Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 10th Edition. Office of Solid Waste and Emergency Response. 2002.
3. Gulson B.L., Non-orebody sources are significant contributors to blood lead of some children with low to moderate lead exposure in a mayor mining community. *The science of the total environment*. 181: 223-230. 1996.
4. NOM-147-SEMARNAT/SSA1. Norma Oficial Mexicana. Que establece Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. 2004.
5. American Society for Testing and Materials (ASTM D 2487-06). Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Pueposes (Unified Soil Classification System).
6. United States Environmental Protection Agency (USEPA), Region 9 Preliminary Remediation Goals (PRG) Table. 2006.
7. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. 2000.
8. Basta N.T. y Tabatabai M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Science*, 153: 195-204. 1992.
9. Alloway B.J. Soils process and the behavior of the heavy metals. In: Alloway, B.J. (ed.). *Heavy metals in soils*. Blackie Academic and Professional, London, 2nd edition. Chapter 2. pp.11-37.1995.
10. Lasat M. The uses of plants for removal of toxic metal from contaminated soil. 2001.
11. IUPAC. Manual of symbols and terminology, Appendix 2, pt., 1, *Colloid and Surface Chemistry*, *Pure Appl. Chem.*, 31, 578.2008.
12. Hernández M. A., Velasco J. A., Rojas F., Lara V. H., Salgado M. A., y Tamariz V. Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del Estado de Puebla, México. 2003.

13. Gregg S. J y Sing K. S. Adsorption Surface Area and Porosity. Academic Press. Londres. pp.1-10. 1982.

14. Garcia M. J. Adsorción e intercambio iónico en zeolitas. 2003.