



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales

“ESTABILIZACIÓN POR FOSFATO DE PLOMO Y CADMIO CONTENIDOS EN SUELOS DE VILLA DE LA PAZ-MATEHUALA, S.L.P.”

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

***MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES***

PRESENTA:

***L.Q. JESÚS ISRAEL TÉLLEZ HERNÁNDEZ***

**DIRECTOR DE TESIS:**

Dr. Marcos G. Monroy Fernández

**ASESORES:**

Dr. Roberto Briones Gallardo

Dr. Javier Castro Larragoitia

Dr. José de Jesús Mejía Saavedra

Proyecto de tesis financiado por CONACYT y por el proyecto FOMIX SLP-2002-5452

San Luis Potosí, S.L.P.

Marzo de 2009

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres, hermanos y sobrinos que siempre han estado para apoyarme sobre todo cuando más los necesito. Son lo más valioso de mi vida.

Al Dr. Marcos G. Monroy Fernández a quien respeto y guardo gran aprecio por haberme apoyado desde mis años de licenciatura, por impulsarme a seguir estudiando y por toda la ayuda que me ha brindado desde entonces.

Al Dr. Roberto Briones Gallardo por su enorme profesionalismo, guía y gran apoyo.

Al Dr. Jesús Mejía Saavedra y al Dr. Javier Castro Larragoitia por su gran disposición y apoyo.

A todos mis compañeros de Posgrado y Universidad que en alguna medida me auxiliaron en las pruebas de laboratorio, salidas de campo y seminarios de tesis.

A todos ustedes.... mil gracias.

## RESUMEN

Se realizó un estudio sobre la inmovilización de arsénico y metales pesados en suelos de los Municipios de Matehuala y Villa de la Paz, S.L.P., con la intención de disminuir los riesgos ambientales y para la Salud humana, asociados a la alta concentración total y bioaccesible de elementos potencialmente tóxicos (EPT's), tales como As, Pb, Cd, Cu y Zn, en suelos contaminados de áreas urbanas y suburbanas de ambos municipios, de tal manera que no se afecte significativamente a las propiedades físicas y químicas del suelo.

El estudio incluyó inicialmente la identificación de las áreas urbanas y suburbanas donde se requiere de manera prioritaria inmovilizar a los metales pesados y al arsénico; enseguida, se llevo a cabo la caracterización de los suelos de las áreas seleccionadas para la inmovilización, mediante análisis del contenido total, bioaccesible (disuelto en condiciones simuladas de tracto gastrointestinal) y fitoaccesible (disuelto en condiciones que simulan la solubilidad en ácidos orgánicos característicos de los exudados de raíces de trigo); y finalmente, se realizaron en laboratorio las pruebas establecidas en la metodología para determinar las condiciones que promueven la inmovilización de los metales pesados y As, mediante el empleo de fosfato como agente que debería favorecer la inmovilización de los contaminantes.

Para ello, se realizó un estudio preliminar del tratamiento con  $(CaPO_4 \cdot 2H_2O)$  de una muestra de suelo contaminado, identificado como de alto riesgo ambiental por sus contenidos total y bioaccesible de Pb y As. Los resultados de este estudio preliminar, demostraron una mayor disminución en la bioaccesibilidad del Pb (17%) y una limitada disminución en el caso del As. Tomando como base los resultados de estudios previos donde se demostró que la principal ruta de exposición es la ingesta de suelo y polvo, mientras que la población más susceptible es la infantil, para evaluar el riesgo asociado a la concentración del Pb, antes y después del tratamiento, se empleó en este trabajo el programa IEUBK, el cual es un modelo biocinético integrado de exposición e ingesta de plomo en niños. En todos los casos, hubo una disminución de los niveles de plomo en sangre tomando como referencia la concentración bioaccesible de Pb en las muestras estabilizadas respecto a las no tratadas. Este estudio preliminar también demostró que las propiedades del suelo evaluadas (pH, POR y conductividad) no variaron en los grupos de muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico. Esta información es respaldada por el análisis estadístico correspondiente.

Se realizó un segundo estudio sobre muestras ubicadas en zonas impactadas de los municipios de Villa de la Paz y Matehuala, obteniéndose en algunas de ellas una nula diferencia en la bioaccesibilidad de los contaminantes, indicando que el tratamiento con fosfato no produjo ningún efecto favorable en cuanto a la reducción de la concentración bioaccesible para estas muestras. En cambio, si se observó una reducción en la fitoaccesibilidad de EPT's, a excepción del As.

## INDICE

LISTA DE FIGURAS .....	4
LISTA DE TABLAS .....	7
INTRODUCCIÓN .....	9
I.- ANTECEDENTES .....	11
1.1 Ubicación geográfica .....	11
1.2 Población .....	11
1.3 Industria .....	12
1.4 Suelo .....	12
1.5 Clima .....	13
1.5 Yacimientos minerales .....	14
1.7 Breve Historia Minera .....	14
1.8 Contaminación de suelo superficial .....	15
1.9 Estudios de bioaccesibilidad .....	17
1.10 Evaluación de riesgo en salud .....	19
1.11 Movilización de EPT's en rizósfera .....	22
1.12 Criterios para determinar los niveles de remediación .....	22
1.13 Biodisponibilidad .....	26
1.14 Bioaccesibilidad .....	28
1.15 Fitoaccesibilidad .....	30
1.16 Movilidad .....	32
1.17 Tecnologías de remediación de metales pesados y As .....	34
1.18 Estabilización química empleando fosfatos .....	40
II.- OBJETIVOS .....	43
2.1 OBJETIVO GENERAL .....	43
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	43
III.- JUSTIFICACIÓN .....	44
IV.- METODOLOGÍA .....	47
4.1 Identificación de las áreas de interés .....	47
4.2 Toma y tratamiento de las muestras .....	47
4.3 Caracterización de suelos .....	48
4.4 Pruebas de inmovilización .....	49
4.4.1 Estudio preliminar (pH natural) .....	49
4.4.2 Estudio a pH=5.5 .....	50
4.5 Prueba de movilidad EPA 1312. ....	52
4.6 Prueba de bioaccesibilidad .....	52
4.7 Prueba de fitoaccesibilidad .....	53

4.8 Evaluación de Riesgo .....	53
4.9 Evaluación del Riesgo (IEUBK) .....	55
4.9 Análisis estadístico .....	55
V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
5.1 Identificación de áreas prioritarias para remediación de suelos.....	57
5.2 Estudio preliminar sobre la disminución de la bioaccesibilidad de los contaminantes, promovida por la adición de $\text{CaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como agente estabilizador.....	58
5.2.1 Estudio del arsénico (As).....	60
5.2.2 Estudio de Plomo (Pb).....	68
5.2.3 Estudio de Cadmio (Cd) .....	74
5.2.4 Estudio de Cobre (Cu).....	77
5.2.5 <i>Estudio de Zinc (Zn)</i> .....	83
5.2.6 <i>Variación de pH, ORP y Conductividad respecto al tiempo entre los grupos de muestras tratadas y no tratadas con fosfato de calcio dibásico.</i> .....	89
5.3 Estudio sobre muestras 2, 25 y 28 .....	93
VI.- CONCLUSIONES .....	112
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	118
Anexo 1. Método PBET .....	126
Anexo 2. Análisis Granulométrico .....	129
Anexo 3. Preparación de pasta saturada.....	131
Anexo 4. Procedimiento SBRC para determinar la bioaccesibilidad.....	132
Anexo 5. Prueba de fitoaccesibilidad .....	134
Anexo 6. Prueba de extracción de lixiviados EPA 1312.....	135
Anexo 7. Digestión en microondas .....	136
Anexo 8. Resultados de MEB (microscopia electrónica de barrido) .....	141
a) <i>Muestra 2 sin tratar con fosfatos.</i> .....	141
c) <i>Muestra 25 sin tratar con fosfatos.</i> .....	143
d) <i>Muestra 25 tratada con fosfatos.</i> .....	144
e) <i>Muestra 28 sin tratar con fosfatos.</i> .....	146
f) <i>Muestra 28 tratada con fosfatos.</i> .....	147

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Ubicación Geográfica de los Municipios de Matehuala y Villa de la Paz, S.L.P. ....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2. Unidades de Suelo de los Municipios Matehuala y Villa de la Paz, S.L.P. ....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3. Distribución espacial de la concentración de As y Pb en suelo superficial del área de estudio.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 4. Mapa de niveles de Pb en sangre estimados por el modelo IEUBK, generado por el método geoestadístico kriging probabilística (Razo, 2006). ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 5. Mapa de cociente de riesgo para As generado por el método geoestadístico kriging probabilístico (Razo, 2006). ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 6. Fases portadoras de As y Pb en suelo de Villa de la Paz (Razo 2002). ....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 7. Comparación de costos de tecnología de remediación (EPA, 1997). ....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 8. Exposición infantil a suelo de solares y traspatios impactado con altas concentraciones y valores de % de bioaccesibilidad elevados con varios EPT.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 9. Área de recreo escolar impactada con altas concentraciones y valores de % de bioaccesibilidad elevados con varios EPT. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 10. Solares y terrenos baldíos impactados con altas concentraciones y valores de % de bioaccesibilidad altos de EPT. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 11. Tamizado de las muestras de suelo. ....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 12. Descripción de la prueba de estabilización con <math>Ca_3(PO_4)_2</math> de suelos contaminados.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 13. Esquema metodológico del procedimiento experimental para el desarrollo de pruebas y análisis sobre las muestras de suelo contaminado. ....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 14. Esquema sobre la evaluación de la eficiencia del método de estabilización. ....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 15. Ubicación de sitios de muestreo sobre el mapa de isoconcentración de Plomo. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 16. Localización de la muestra procedente de la zona de baja energía empleada en el estudio preliminar (estrella roja) . ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 17. Detalle de la zona de muestreo, identificada como de baja energía. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 18. Bioaccesibilidad de As (en mg/Kg) en muestra no tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 19. Bioaccesibilidad de As (en mg/Kg) en muestra tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 20. Diferencia de bioaccesibilidad de As entre los grupos tratado (2) y no tratado (1) con fosfato de calcio dibásico. ....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 21. Bioaccesibilidad de Pb en muestra no tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.....</i>	<i>69</i>
<b>Figura 22. Bioaccesibilidad de Pb en muestra tratada con fosfatos .....</b>	<b>70</b>
<i>Figura 23. Diferencia de bioaccesibilidad de Pb entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 24. Bioaccesibilidad de Cd en muestra no tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.....</i>	<i>74</i>

Figura 25. Bioaccesibilidad de Cd en muestra tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba. ....	76
Figura 26. Diferencia de bioaccesibilidad de Cd entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico. ....	77
Figura 27. Bioaccesibilidad de Cu en muestra no tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba. ....	78
Figura 28. Bioaccesibilidad de Cu en muestra tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba. ....	78
Figura 29. Diferencia de bioaccesibilidad de Cu entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico. ....	80
Figura 30. Bioaccesibilidad de Zn en muestra no tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba. ....	85
Figura 31. Bioaccesibilidad de Zn en muestra tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba. ....	85
Figura 32. Diferencia de bioaccesibilidad de Zn entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico. ....	86
Figura 33. Variación de pH vs tiempo en los grupos de muestra con 0% y 5% de fosfato de calcio dibásico. ....	89
Figura 34. Variación de ORP vs tiempo en los grupos de muestra con 0% y 5% de fosfato de calcio dibásico. ....	90
Figura 35. Variación de ORP entre grupo de muestras tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico. ....	91
Figura 36. Variación de Conductividad vs tiempo en los grupos de muestra con 0% y 5% de fosfato de calcio dibásico. ....	91
Figura 37. Variación de Conductividad entre grupo de muestras tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico. ....	92
Figura 38. Ubicación de sitios de muestreo sobre el mapa de isoconcentración de Plomo. ....	93
Figura 39. Bioaccesibilidad de As, Cd y Pb en la muestra 25 sin tratamiento. ....	95
Figura 40. Bioaccesibilidad de As, Cd y Pb en la muestra 25 tratada. ....	96
Figura 41. Bioaccesibilidad de As y Pb en la muestra 28 sin tratamiento. ....	97
Figura 42. Bioaccesibilidad de As y Pb en la muestra 28 tratada. ....	97
Figura 43. Bioaccesibilidad de Pb en la muestra 2 sin tratamiento. ....	99
Figura 44. Bioaccesibilidad de Pb en la muestra 2 tratada. ....	99
Figura 45. Bioaccesibilidad de As y Cd en la muestra 2 sin tratamiento. ....	100
Figura 46. Bioaccesibilidad de As y Cd en la muestra 2 tratada. ....	100
Figura 47. Fitoaccesibilidad de As para la muestra 28, con y sin tratamiento. ....	101
Figura 48. Fitoaccesibilidad de Pb y Cd para la muestra 28, sin tratamiento. ....	101
Figura 49. Fitoaccesibilidad de Pb y Cd en muestra 28 con tratamiento empleando el reactivo de estabilización $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ....	102
Figura 50. Fitoaccesibilidad de As en la muestra 2, con y sin tratamiento. ....	103

Figura 51. Fitoaccesibilidad de Pb en la muestra 2, con y sin tratamiento.....	103
Figura 52. Fitoaccesibilidad de Cd en la muestra 2, con y sin tratamiento. ....	104
Figura 53. Fitoaccesibilidad de As en la muestra 25, tratada y sin tratar. ....	105
Figura 54. Fitoaccesibilidad de Pb y Cd en la muestra 25 tratada. ....	105
Figura 55. Fitoaccesibilidad de Pb y Cd en la muestra 25 sin tratar.....	106
Figura 56. Movilidad de Pb en la muestra 28, tratada y sin tratar.....	107
Figura 57. Movilidad de As en muestra 28, tratada y sin tratar. ....	108
Figura 58. Movilidad de Pb y Cd en la muestra 25, con y sin tratamiento. ....	108
Figura 59. Movilidad de As en la muestra 25, con y sin tratamiento.....	109
Figura 60. Movilidad de As en la muestra 2, tratada y sin tratar. ....	111
Figura 61. Movilidad de elementos en la muestra 2, tratada y sin tratar. ....	111
Figura 62. Imágenes del dispositivo experimental utilizado para la determinación de la bioaccesibilidad in vitro .....	128
Figura 63. Triangulo de texturas de muestras de suelo. ....	130
Figura 64. Sulfuro de Plomo, partículas de PbS sobre la superficie y orilla de partícula de silicoaluminatos.....	141
Figura 65. Sulfuro de Plomo, formación regular.....	141
Figura 66. Óxido de Manganeso (pirolusita),.....	142
Figura 67. Sulfato de Hierro, aglomerados de partículas finas de pirita con asociación a P, Si y Al.....	142
Figura 68. Sulfato de Plomo, asociado a P, Si, Al.....	143
Figura 69. Conglomerado de partículas con predominio de Si, Ca y Fe.....	143
Figura 70. Conglomerado de partículas con predominio de S, Ca y F, probablemente $CaSiO_3$ y $CaSO_4$ .....	144
Figura 71. Partícula primordialmente de Fe y FeSi. ....	144
Figura 72. Partícula de $FeS_2$ .....	145
Figura 73. Partícula de $FeAsS$ .....	145
Figura 74. Partícula de $CuFeS_2$ . ....	146
Figura 75. Partículas de $CaSO_4$ y $SiO_2$ en 1,2 y 3, en 4) $SiO_2$ .....	146
Figura 76. Partículas de 1) $SiO_2$ y Fe, 2) Fe, 3) Si y 4) $CaSO_4$ , Fe y $AlO_x$ .....	146
Figura 77. Partículas de 1) Fe, 2) $FeS_2$ y $SiO_2$ 3) $FeS_2$ , $SiO_2$ y $PbO$ .....	147
Figura 78. Partículas de 1) $CaSO_4$ , $SiO_2$ y $BaO$ , 2) $CaSO_4$ y $SiO_2$ .....	147
Figura 79. Partícula de $PbMn(PO_4)Cl$ .....	147

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Porcentajes de bioaccesibilidad (Pb, As) en fase gástrica empleando el método PBET en suelos del área (Téllez, 2004).</i> .....	18
<i>Tabla 2. Concentración de arsénico total y contenidos bioaccesibles en fase gástrica (F.G.) e intestinal (F.I.) en muestras de suelo del área de Matehuala – V. de la Paz, S.L.P. (Téllez, 2004)</i> .....	18
<i>Tabla 3. Niveles de PbB (Plomo en sangre), porcentaje de niños con niveles de PbB &gt; 10 µg/dL, estimados con el modelo IEUBK para la población infantil expuesta a Pb por ingestión de suelo contaminado y umbral de riesgo (Razo, 2006).</i> .....	21
<i>Tabla 4. Dosis estimadas, CR y umbral de riesgo para las diferentes áreas consideradas en el análisis de riesgo para la salud de la población infantil por ingestión de suelo contaminado con As (Razo, 2006)</i> .....	19
<i>Tabla 5. Concentraciones de referencia totales (CRT) por tipo de uso de suelo.</i> .....	23
<i>Tabla 6. Concentraciones de Fondo en el sitio de estudio Matehuala-Villa de la Paz. (Chiprés, 2008)</i> .....	24
<i>Tabla 7. Concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CRS)</i> .....	25
<i>Tabla 8. Calendario de muestreo para los grupos de muestras de la zona de baja energía tratadas, y no tratadas, con fosfato de calcio dibásico al 5% en peso.</i> .....	49
<i>Tabla 9. Batería de ácidos orgánicos de bajo peso molecular empleados para la prueba de fitoaccesibilidad (Vázquez, 2007)</i> .....	53
<i>Tabla 10. Concentración total promedio recuperable de metales y As procedente de la zona de baja energía.</i> .....	60
<i>Tabla 11. Comparación de la reducción de As bioaccesible durante los días de prueba.</i> .....	63
<i>Tabla 12. Resultados de la prueba t de student para bioaccesibilidad de As entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.</i> .....	64
<i>Tabla 13. Comparación de Cálculo de Dosis Estimada de As para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico.</i> .....	65
<i>Tabla 14. Comparación de Índices de Riesgo para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico considerando una MRL <math>3 \times 10^{-4}</math> mg/kg/día para lesiones dérmicas.</i> .....	66
<i>Tabla 15. Comparación de Índices de Riesgo para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico considerando una MRL 0.005 mg/kg/día para malestares gastrointestinales.</i> .....	67
<i>Tabla 16. Valores EMEG considerados para el efecto Hiperqueratosis causado por exposición a As.</i> .....	67
<i>Tabla 17. Comparación de la reducción de Pb bioaccesible durante los días de prueba.</i> .....	70
<i>Tabla 19. Resultados de la prueba t de student para bioaccesibilidad de Pb entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.</i> .....	71

<i>Tabla 19. Estimación de concentraciones de Plomo en Sangre (PbB) en muestra tratada y no tratada considerando dos niveles de ingesta de suelo.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 20 . Comparación de la reducción de Cd bioaccesible durante los días de prueba.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 21. Resultados de la prueba t de student para Bioaccesibilidad de Cd entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 22. Comparación de la reducción de Cu bioaccesible durante los días de prueba.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabla 23. Resultados de la prueba t de student para bioaccesibilidad de Cu entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabla 24. Comparación de Cálculo de Dosis Estimada de Cu para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 25. Comparación de Índices de Riesgo para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico considerando una MRL 0.01 mg/kg/día para trastornos gastrointestinales. ....</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 26. Valores EMEG considerados para trastornos gastrointestinales por exposición a Cu.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 27. Comparación de la reducción de Zn bioaccesible durante los días de prueba. ....</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 28. Resultados de la prueba t de student para Bioaccesibilidad de Zn entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabla 29. Comparación de Cálculo de Dosis Estimada para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabla 30. Comparación de Índices de Riesgo para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico considerando una MRL 0.3 mg/Kg/día para efectos hematológicos. ....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 31. Valores EMEG considerados para trastornos hematológicos causados por exposición a Zn. ....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 32. Resultados de la prueba t de student. Diferencia estadística ORP entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 33. Resultados de la prueba t de student. Diferencia estadística del Conductividad entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 34. Concentraciones Totales y Bioaccesibles de As, Pb y Cd en las muestras 2, 25 y 28. ....</i>	<i>94</i>
<i>Tabla 35. Textura de las muestras 2, 25 y 28.....</i>	<i>94</i>
<i>Tabla 36. Batería de ácidos orgánicos de bajo peso molecular empleados para la prueba de fitoaccesibilidad.....</i>	<i>134</i>

## INTRODUCCIÓN

La contaminación del suelo puede representar consecuencias tan graves como la pérdida del ecosistema y de la productividad agrícola, disminución en la calidad de la cadena alimenticia, afectación en las fuentes de agua, pérdida económica, enfermedades en animales y enfermedad y/o disminución en la calidad de vida en los seres humanos. En años recientes y en la búsqueda de técnicas más prácticas y eficientes para remediar suelos contaminados por metales, la atención se ha centrado en desarrollar métodos de inmovilización *in situ* que han sido considerados menos costosos y menos dañinos a los ecosistemas, en comparación con los métodos de excavación, tratamiento y disposición convencionales. La inmovilización *in situ* de metales empleando agentes estabilizadores de origen mineral (apatito, zeolita o minerales arcillosos), residuos (biosólidos ricos en hierro, beringita) u otros agentes como fosfatos, hidróxidos de hierro, etc., puede representar una alternativa para la remediación de suelos contaminados. Esta tecnología se basa en el conocimiento fundamental de los procesos geoquímicos que predominan en la especiación, movilidad y biodisponibilidad de los metales en el medio en cuestión. En los suelos contaminados, los metales pueden permanecer en solución, adsorberse en partículas inorgánicas de suelo, acomplejarse con componentes orgánicos del suelo rizosférico, en los primeros horizontes del mismo (O, A), precipitarse como sólidos puros o en forma de mezcla. Los contaminantes solubles están sujetos a la migración con el agua del suelo (movilidad, geodisponibilidad), a ser absorbidos por las plantas o por organismos acuáticos, o perderse debido a la volatilización en la atmósfera (ej. Hg).

Los metales en el suelo pueden estar asociados con varias fases que son reactivas, semi reactivas o no reactivas. El riesgo al ambiente que representa un suelo contaminado no puede ser estimado simplemente considerando la cantidad total de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) en el suelo debido a que estos elementos no son necesariamente móviles o biodisponibles en su totalidad. El principal objetivo de las técnicas de remediación es reducir la fracción de los elementos tóxicos que es potencialmente móvil o biodisponible. La movilidad ambiental es la capacidad que

presentan los elementos tóxicos para migrar desde los materiales contaminados a cualquier compartimento del suelo o de cuerpos de agua natural, sea superficial o subterránea.

La biodisponibilidad se refiere a la fracción de un contaminante que puede ser absorbida por cualquier entidad biológica, sea microorganismo, planta, animal o ser humano. Dependiendo de la forma química en la cual se encuentre el contaminante, este podrá ser desde totalmente biodisponible hasta virtualmente no disponible.

En los municipios de Matehuala y Villa de la Paz, S.L.P., se han cuantificado concentraciones de arsénico y metales pesados (Pb, Cd, Hg, Cu y Zn) en suelos rurales, urbanos y suurbanos, que sobrepasan las concentraciones de referencia utilizadas como criterio a partir del cual se recomienda su limpieza, basado en evaluaciones de riesgo a la salud (Mejía y col., 1999; Razo, 2002; Razo, 2006). Además, se ha demostrado que existe transferencia de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) del suelo a diferentes compartimientos en plantas del sitio (Vázquez, 2007). A partir del cálculo de índices de riesgo a la salud, se han identificado áreas prioritarias que requieren limpieza del suelo superficial con el propósito de disminuir el riesgo a la salud (Razo, 2006).

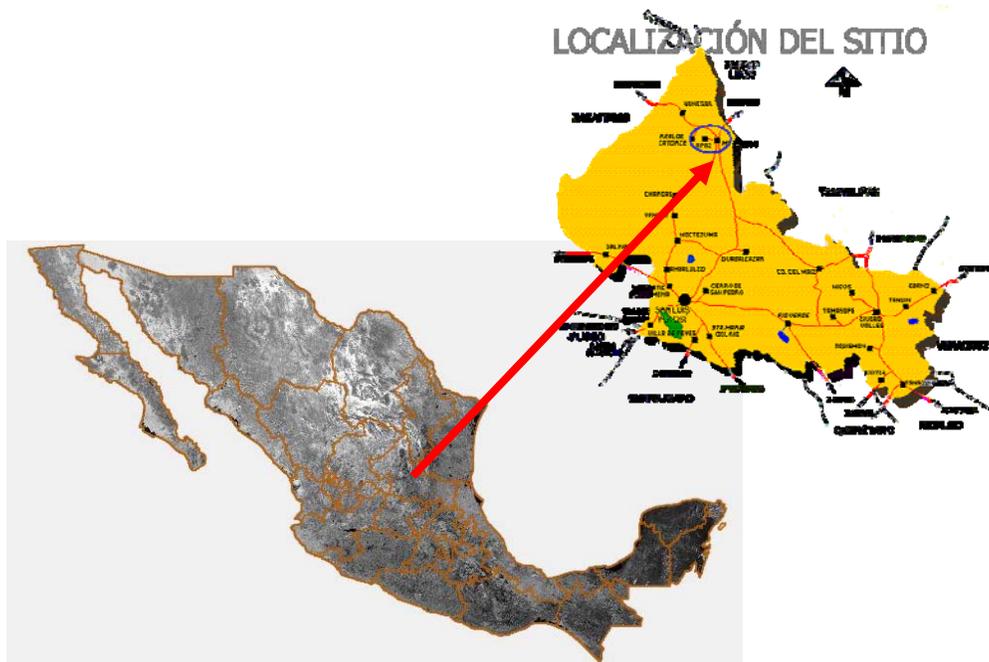
En el presente estudio se propone: [1] identificar las áreas específicas donde sea posible estabilizar químicamente a los EPT por inmovilización empleando fosfatos; [2] caracterizar los suelos de las áreas seleccionadas; y [3] determinar en laboratorio las condiciones para asegurar la máxima eficiencia de la estabilización química de los EPT sin afectar la calidad del suelo. Para ello, se evalúa la disminución de su solubilidad empleando métodos y criterios de accesibilidad (bioaccesibilidad en tracto gastrointestinal), fitoaccesibilidad y geodisponibilidad de los EPT en suelos.

En la presente tesis se presentan los resultados obtenidos de pruebas de estabilización química de muestras de suelo con altas concentraciones de arsénico, plomo y cadmio, empleando  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y roca fosfórica como agentes promotores de la inmovilización. La eficiencia de la estabilización se mide en función de: [i] la movilidad en fase acuosa; [ii] la bioaccesibilidad en fase gástrica; y [iii] la solubilidad en ácidos orgánicos característicos de los exudados de raíces de trigo.

## I.- ANTECEDENTES

### 1.1 Ubicación geográfica

Los Municipios de Matehuala y Villa de la Paz se localizan hacia el Norte del Estado de San Luis Potosí (México), ubicados en las coordenadas 23°43'00" Norte, 100° 43'30" Oeste y 23°36'00" Norte- 100°36'00" Oeste, en su conjunto (Figura 1). Según datos del Sistema Integral de Información Geográfica y Estadística del INEGI, la superficie total del Municipio de Villa de la Paz es de 131.33 km<sup>2</sup>, mientras que la superficie del municipio de Matehuala es de 1,286.66 km<sup>2</sup>.



**Figura 1.** Ubicación Geográfica de los Municipios de Matehuala y Villa de la Paz, S.L.P.

### 1.2 Población

La población total de Matehuala de acuerdo al último censo en 2005 es de 82,726 habitantes con una población infantil menor a 15 años de 31.8% del total, mientras que en

Villa de la Paz habita una población de 4,967 individuos, donde la población infantil representa el 30.8% de la población total. La tasa de crecimiento estatal es de 0.83, mientras que en Matehuala es de 1 y en Villa de la Paz se presenta una tasa de crecimiento negativa de -0.58 (INEGI, 2005).

### **1.3 Industria**

La industria de la región está concentrada en la ciudad de Matehuala. Se trata principalmente de maquiladoras de ropa, tejidos industriales, ensamble de componentes para automóviles, arneses y componentes eléctricos. Según el Plan Estatal de Desarrollo, “Matehuala es el segundo núcleo de desarrollo industrial del Estado. Ahí operan 315 empresas manufactureras, la mayoría de ellas a pequeña escala y otras siete de mayor tamaño orientadas a la exportación, y que ofrecen una elevada ocupación a la población regional”. También hay varias empresas importantes que procesan alimentos y bebidas (Noyola, 2006). La minería ha sido una de las actividades industriales más importantes en la región, debido a que el distrito minero Santa María de la Paz, enclavado dentro del Municipio de Villa de la Paz, ha permanecido activo por más de 200 años.

A raíz del impulso industrial ha aumentado la inmigración, desde las zonas rurales, lo que ha traído notables cambios en la región. Ahora hay más unidades habitacionales y recientemente se inauguró la ampliación del boulevard así como un libramiento para la ciudad, que señala cómo la ciudad ha crecido y aumentado su importancia regional. Con este crecimiento han aumentado también algunos efectos como la contaminación ambiental, la generación de basura, la circulación de autos y mayores requerimientos de agua (Noyola, 2006).

### **1.4 Suelo**

El tipo de suelo (Fig.2) predominante en el valle es xerosol cálcico o xerosol yésico (INEGI, 1982). El suelo tipo xerosol se localiza en las zonas áridas y semiáridas del centro y norte de México. Su vegetación natural es de matorral y pastizal. Tienen por lo general una capa superficial de color claro por el bajo contenido de materia orgánica. Debajo de esta capa puede haber un subsuelo rico en arcillas, o bien, muy semejante a la capa

superficial. Muchas veces presentan, a cierta profundidad, manchas, aglomeraciones de cal, cristales de yeso o caliche con algún grado de dureza (INEGI, 2004). Mineralógicamente se componen en mayor proporción de calcita [ $\text{CaCO}_3$ ] con un incremento progresivo de yeso [ $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] hacia el centro del valle (Castro, 1995). En cambio, en la zona de Villa de la Paz los suelos son de tipo litosol eútrico asociado con Rendzina (INEGI, 1982).

Los suelos del área de estudio pueden clasificarse como neutros a ligeramente alcalinos (valores de pH de 6.4 a 8.5 en agua destilada y de 6.5 a 8.3 en  $\text{CaCl}_2$  0.1 M). Estos valores de pH pueden ser directamente relacionados a los tipos de suelo arriba citados (litosol y xerosol). Los principales componentes identificados mediante los análisis de suelo por DRX fueron: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), en el mismo orden de abundancia (Razo, 2002).



**Figura 2.** Unidades de Suelo de los Municipios Matehuala y Villa de la Paz, S.L.P.

### 1.5 Clima

El clima en la región es de tipo semiárido templado con una temperatura promedio anual de  $14^{\circ}\text{C}$ , la temporada de lluvias es de junio a septiembre, con una precipitación promedio de 300mm, aunque la promedio anual es de 470mm (Reyes, 1999). La vegetación no es

uniforme en el distrito y se compone principalmente de matorral desértico y crasicaule tanto en Villa de la Paz como en Matehuala (COREMI, 1992).

### **1.5 Yacimientos minerales**

En el Municipio de Villa de la Paz se localiza el conocido como Distrito Minero de Santa María de La Paz (Castro, 1995). La mineralización es un sistema tipo Skarn que consiste de cuerpos de reemplazamiento con valores de Cu, Au y trazas de Mo y W, asociados a un tronco granodiorítico- cuarzomonzonítico que intrusión a calizas cretácicas en la Sierra de El Fraile. Dentro de este sistema mineralizado, las vetas polimetálicas (Ag, Pb, Zn), tienen un rumbo E-W, donde la mineralización presenta una zonificación lateral y vertical. En las minas Dolores y Cobriza, la mineralización se emplazó formando depósitos de 35m de espesor, con leyes de 1.9% y 1.5% de Cu, con 2.0 g/ t de Au, respectivamente. Los yacimientos skarn que se localizan en esta región forman parte de la provincia metalogenética de este tipo, característicos del NE de México (COREMI, 1992).

### **1.7 Breve Historia Minera**

El primer denuncia del distrito llevó el nombre de “Nuestra Señora de la Paz” y fue hecho el 24 de Enero de 1770, por el señor Don Sebastián de Ichaurrandieta, el segundo se realizó el 15 de enero de 1817 y el tercero como Negociación Minera Santa María de la Paz y Anexas, S.A., el 16 de Noviembre de 1864 (COREMI, 1992).

La mina La Esmeralda fue fundada en Matehuala, S.L.P., en 1895. En 1921 se inició el proyecto para instalar una hacienda de beneficio, pero fue hasta 1927 cuando se principió la operación con un molino Hardy con capacidad de 100 t/día. En 1935 se aumentó la producción a 200 t/día y en 1943 ésta se incrementó a 500 t/día. Ya para el año de 1948 la capacidad de beneficio había sido aumentada a 750 t/día. En 1973 termina un contrato de arrendamiento por 25 años que se tenía con la *American Smelting and Refining Company*, empresa conocida por sus siglas en inglés como ASARCO (COREMI, 1992).

En 1992, la empresa Negociación Minera Santa María de la Paz y Anexas S.A. de C.V., cerró su operación de beneficio con valores de plata y plomo, por lo que la mayoría de las personas que perdieron sus empleos y familias correspondientes, emigraron de Villa de la

Paz. Sin embargo, hacia 1994 inició el beneficio de las menas con valores de cobre y oro, para lo cual se modernizaron los procesos, se requirió menos mano de obra, así que la población del municipio no se recuperó a sus niveles anteriores (Noyola, 2006).

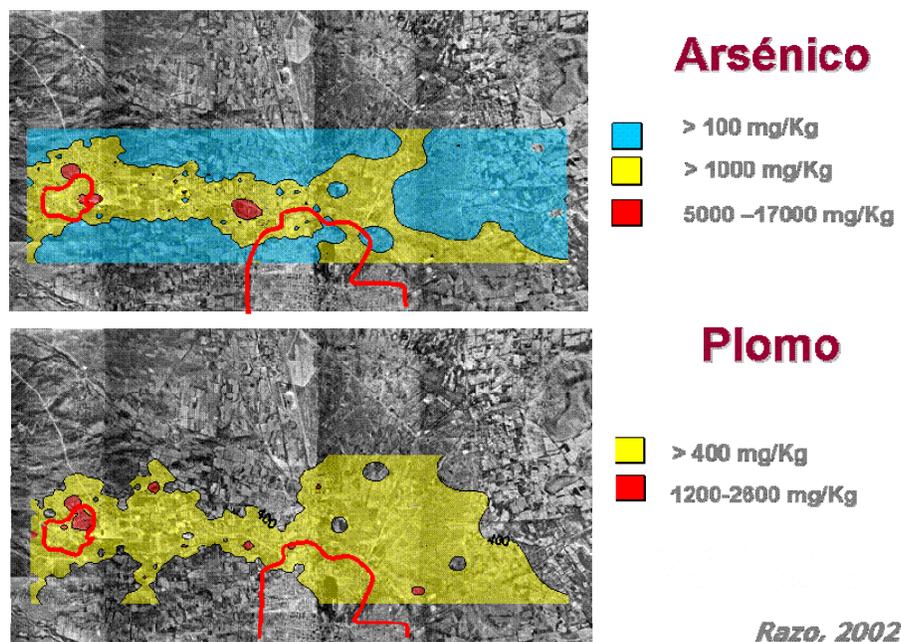
### **1.8 Contaminación de suelo superficial**

Se ha demostrado la presencia de altas concentraciones de plomo, arsénico, cadmio, zinc y cobre en suelo superficial de los municipios de Villa de la Paz y Matehuala, S.L.P. (Castro, 1995; Razo, 2002; Razo, 2006), así como en las zonas urbanas y suburbanas de Villa de la Paz (Gamiño y col., 2007). Además, se ha demostrado altas concentraciones de fondo en el sitio, incluso superiores a las concentraciones de referencia nacionales e internacionales (Chipres, 2008).

Razo (2002) reportó que 84% de las muestras de suelo colectadas tanto en áreas urbanas como rurales e ambos municipios, presentaron una concentración mayor de 100 mg/kg As, entonces considerada por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) como el nivel máximo permisible a partir del cual se recomienda la remediación de un sitio (Figura 3), entonces considerada por la falta de un criterio de referencia nacional. En el caso del Pb, los resultados fueron comparados por Razo (2002) con dos diferentes guías ambientales definidas por la USEPA: 400 mg/kg que se refiere a la concentración máxima a partir de la cual se recomienda la remediación de suelo en áreas de recreación infantil, y 1200 mg/kg como máxima concentración a partir de la cual se recomienda la remediación de suelos de uso común.

En el área de Villa de la Paz-Matehuala, el 10 % de las muestras de suelo en áreas urbanas y 2 % en áreas rurales presentaron una concentración de plomo mayor a la guía de 1200 mg Pb /kg. Sin embargo, una diferencia más significativa puede observarse con respecto a la guía de 400-mg Pb /kg: 19% de las muestras de suelo en áreas rurales y el 38% de las muestras en áreas urbanas, presentaron una concentración más alta que esta guía (Razo, 2002; Razo y col., 2004a).

### Concentración de As y Pb en suelo superficial



**Figura 3.** Distribución espacial de la concentración de As y Pb en suelo superficial del área de estudio.

Sin embargo, posteriormente se publicó la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las condiciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio (DOF 2 marzo 2007). En esta NOM, se establecieron las concentraciones de referencia total ( $CR_T$ ) para los elementos arriba citados, a partir de las cuales se recomienda la remediación de suelos contaminados, siendo los valores de  $CR_T$  para As y Pb de 22 mg/kg y 400 mg/kg, respectivamente, para suelos de uso agrícola y residencial.

Sin embargo, la forma física y química del metal contaminante en el suelo tiene una influencia sobre la selección del tratamiento de remediación apropiado. La información sobre las características del sitio, el tipo y el nivel de contaminación en el mismo debe ser obtenida para permitir una toma de decisiones adecuada para la remediación de la contaminación. Una vez que el sitio ha sido caracterizado, el nivel deseado de cada contaminante en el suelo debe ser determinado. Esto se puede realizar comparando las

concentraciones observadas del contaminante contra los niveles basales del sitio (concentraciones de fondo) o mediante la realización de una evaluación de riesgo del mismo.

### **1.9 Estudios de bioaccesibilidad**

En el sitio, también se han realizado estudios previos sobre la bioaccesibilidad de los contaminantes de origen mineral en muestras de suelo superficial (Téllez, 2004), empleando el método PBET (por sus siglas en inglés de *Physiologically Based Extraction Test*, ver anexo1). En este estudio, se reportaron concentraciones totales de arsénico total entre 134 y 15,392 mg/kg, con un valor promedio y desviación estándar respectivamente de  $3,467 \pm 3,617$  mg/kg (Tabla 1). Este valor de desviación estándar es importante puesto que las concentraciones no dependen de un patrón geoquímico natural, sino más bien a un patrón de dispersión (eólica y fluvial) de contaminantes a partir de una fuente antropogénica (Razo y col., 2004a). Las concentraciones de arsénico reportadas en la Tabla 1 pueden considerarse como significativas, tomando como referencia el valor de 22 mg/kg propuesto como valor referencia para la remediación de suelos de uso agrícola y residencial en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Como el 93% de las muestras de suelo analizadas sobrepasa la concentración referencia de arsénico, se recomendó la determinación de la bioaccesibilidad de este elemento (Tabla 2).

Se observó que mediante el uso de una prueba de bioaccesibilidad *in vitro* se puede determinar si el efecto de un determinado tratamiento sobre un suelo contaminado considerado con riesgo para la Salud está siendo efectivo o no, tal y como se mostraron los resultados en el caso de los residuos tipo jarosita que fueron tratados con hidróxido de calcio como agente estabilizador, donde se pudo notar la diferencia entre la bioaccesibilidad de una muestra control con respecto a varias muestras que fueron tratadas con distintos porcentajes de hidróxido de calcio (Téllez, 2004)

También se demostró que los valores del porcentaje de bioaccesibilidad son diferentes entre las muestras de distinto origen distinto o características geoquímicas distintas, debido a que se presentan formas químicas variadas en las muestras asociadas a diversos procesos o tratamientos (Razo y col., 2004; Razo y col., 2006). Estos estudios confirmaron que la

bioaccesibilidad es dependiente de la forma química o geoquímica en la cual se encuentra el elemento contaminante, tal como previamente había sido reportado por Ruby y col. (1996). Se ha demostrado que existen relaciones entre distintos compuestos o formas geoquímicas en una misma muestra que alteran de manera significativa el comportamiento de la bioaccesibilidad, aumentándola o disminuyéndola en función del compuesto químico o especie mineral portador, así como por su tamaño y grado de accesibilidad.

**Tabla 1.** Concentración de arsénico total y contenidos bioaccesibles en fase gástrica (F.G.) e intestinal (F.I.) en muestras de suelo del área de Matehuala – V. de la Paz, S.L.P. (Téllez, 2004).

No. Muestra	[As] Total (mg/kg)	[As] bioaccesible (mg/kg)		No. Muestra	[As] Total (mg/kg)	[As] bioaccesible (mg/kg)	
		F.G.	F.I.			F.G.	F.I.
1	134	33	13	17	3,528	162	120
2	4,424	885	340	18	807	50	40
3	2,776	251	170	19	1,426	88	56
4	1,486	122	71	20	1,009	52	40
5	8,032	255	203	21	2,120	98	62
6	851	135	60	22	11,248	101	569
7	5,032	175	129	23	15,392	1,015	927
8	1,120	78	62	24	10,280	434	197
9	3,208	380	123	25	4,792	797	391
10	5,952	870	434	26	148	66	118
11	675	145	87	27	285	87	74
12	1,660	237	127	28	682	526	370
13	5,320	666	291	29	660	475	323
14	2,408	671	4	30	388	366	271
15	4,632	942	514	31	900	27	21
16	2,784	568	275	32	6,112	1,256	751

**Tabla 2.** Porcentajes de bioaccesibilidad (Pb, As) en fase gástrica empleando el método PBET en suelos de los municipios de Villa de la Paz y Matehuala, S.L.P. (Téllez, 2004).

Localidad	Arsénico %	D.E. %	Plomo %	D.E.
Villa de la Paz	14.7	4	44.5	18
Matehuala	50	33	66	17
Colonia Real de Minas	6.1	4	48	25

### 1.10 Evaluación de riesgo en salud

En el sitio de estudio ya se han realizado varias evaluaciones de riesgo a la salud (Mejía y col., 1999; Razo, 2006). Razo (2006), reportó concentraciones específicas totales encontradas en ese estudio para el caso de los sitios impactados con plomo (Tabla 3) y por arsénico (Tabla 4). De acuerdo a lo anterior, se puede emplear este criterio para determinar hasta que concentración de estos EPT's se deben remediar los suelos de la zona urbana impactada de Villa de la Paz y las zonas urbanas impactadas de Matehuala, donde los valores están definidos por el umbral de riesgo (expresado en mg/kg) del elemento en cuestión.

**Tabla 3.** Niveles de PbB (Plomo en sangre), porcentaje de niños con niveles de PbB>10 µg/dL, estimados con el modelo IEUBK para la población infantil expuesta a Pb por ingestión de suelo contaminado y umbral de riesgo (Razo, 2006).

Area <sup>1</sup>	Bioaccesibilidad (%) <sup>2</sup>	Concentración promedio de Pb (mg/kg)	PbB (plomo en sangre) estimado promedio(µg/dL)	% población >10(µg/dL) <sup>3</sup> (promedio)	Umbral de riesgo (mg/kg)
VP	45	630	11	58	550
CRM	56	252	7	19	455
NC	62	527	12	63	420
AR-1	34	366	6	18	690
MJ	47	1395	20	92	525
MF	64	447	15	80	410
AR-2	47	474	13	69	525
Todo el sitio	50	518	10	52	500

<sup>1</sup>VP=Villa de la Paz; CRM=Col. Real de Minas; NC=El Nuevo Carmen; AR-1=Área rural al W de Matehuala; MJ=Área impactada por residuos de mina al N de Matehuala; MF=Área de Matehuala impactada por emisiones de la fundición; AR-2=Área rural al E de Matehuala.

<sup>2</sup>Resultados obtenidos por el método PBET.

<sup>3</sup> Valor de intervención (NOM-SSA1-199-2000).

<sup>4</sup> Concentración de Pb que genera PbB=10 µg/dL en el modelo IEUBK bajo las condiciones de exposición asumidas en este trabajo

Se presenta en la Figura 4 el mapa de niveles de plomo estimados en sangre que resultó del estudio reportado por Razo (2006), empleando el modelo biocinético IEUBK. El mapa se generó utilizando el método estadístico kriging probabilístico, el cual muestra la probabilidad que tiene la población de presentar niveles de plomo en sangre (PbB) mayores de 10µg/dL, establecido como límite máximo permitido por la Norma Oficial Mexicana

NOM-199-SSA1-2000, que establece los niveles de plomo en sangre y acciones como criterios para proteger la salud de la población expuesta no ocupacionalmente (DOF, 2002).

**Tabla 4.** Dosis estimadas, CR y umbral de riesgo para las diferentes áreas consideradas en el análisis de riesgo para la salud de la población infantil por ingestión de suelo contaminado con As (Razo, 2006).

Area <sup>1</sup>	Bioaccesibilidad (%) <sup>2</sup>	Concentración promedio de As (mg/kg)	Dosis Estimada promedio (mg/kg/día)	Coficiente de Riesgo (CR) Dosis estimada/RfD <sup>3</sup> (promedio)	Umbral de riesgo (mg/kg) <sup>4</sup>
VP	12	1191	0.30	1.01	1175
CRM	5	948	0.10	0.35	2733
NC	10	323	0.07	0.22	1451
AR-1	11	878	0.20	0.66	1326
MJ	8	3996	0.73	2.45	1636
MF	45	310	0.30	1.00	310
AR-2	16	406	0.14	0.48	840
Todo el sitio	18	939	0.38	1.25	751

<sup>1</sup> VP=Villa de la Paz; CRM=Col. Real de Minas; NC=El Nuevo Carmen; AR-1=Área rural al W de Matehuala; MJ=Área impactada por residuos de mina al N; de Matehuala; MF=Área de Matehuala impactada por emisiones de la fundición; AR-2=Área rural al E de Matehuala.

<sup>2</sup> Resultados obtenidos por el método PBET.

<sup>3</sup> Dosis de referencia= $3 \times 10^{-3}$  mg/kg/día (RfD)

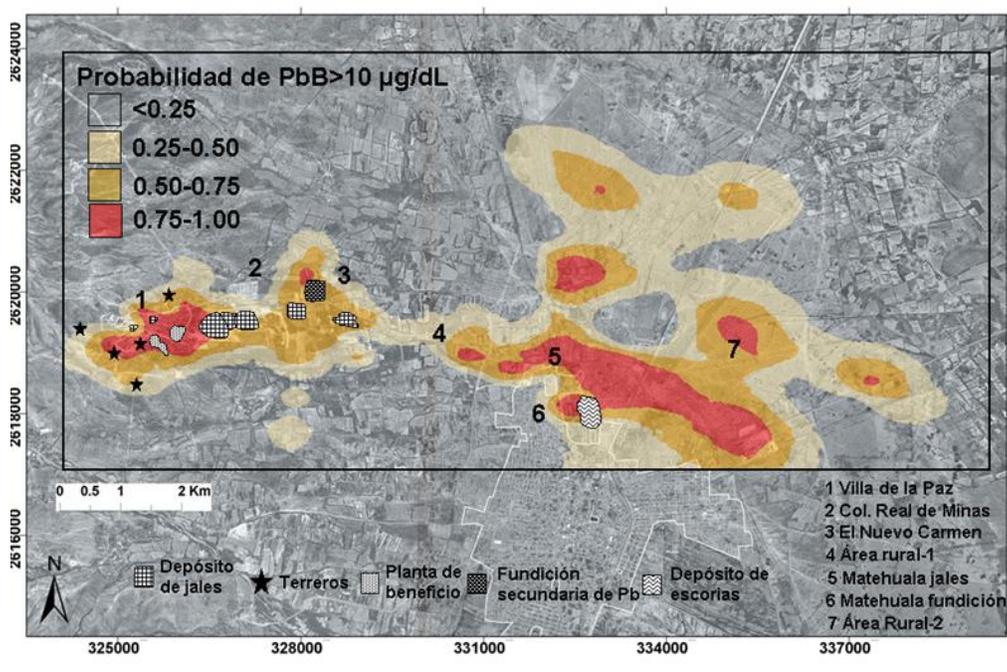
<sup>4</sup> Concentración de As que aporta una dosis de igual valor que la RfD (CR=1.0) bajo las condiciones de exposición asumidas en este trabajo

Las zonas más críticas son las marcadas con el color rojo (figura 4), donde la probabilidad de presentar niveles de plomo en sangre (PbB) mayores a  $10 \mu\text{g/dL}$  son del 75% hasta el 100%. El objetivo de este modelo biocinético integrado de exposición e ingesta (IEUBK por sus siglas en inglés) de plomo en niños, es la predicción de las concentraciones de plomo en sangre en niños expuestos a varias fuentes y a diversas rutas. El modelo es un proceso de cuatro etapas donde matemática y estadísticamente se relaciona la exposición ambiental de plomo a las concentraciones de plomo en sangre para una población infantil de 0 a 84 meses de edad (EPA, 2006).

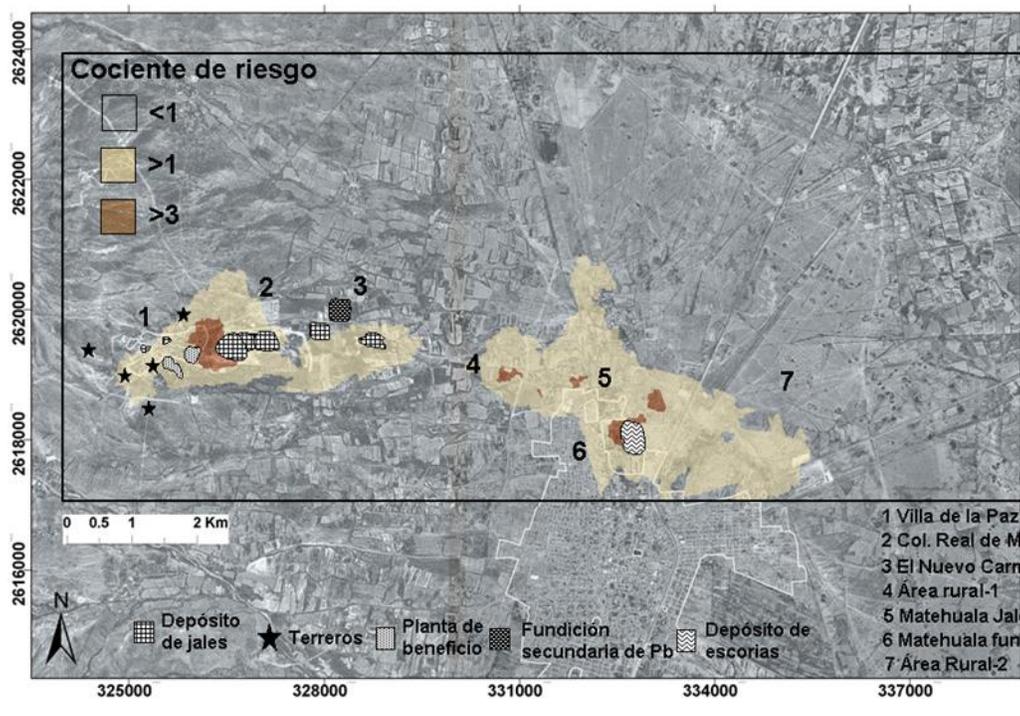
En cuanto al As, en la figura 5 se presenta el mapa de cociente de riesgo para arsénico generado por el método geostatístico *kriging* resultante en la evaluación de riesgo antes citada, donde el Cociente de Riesgo CR es  $<1$ ,  $>1$  y  $>3$ . Después de realizada una evaluación de riesgo tomando como dosis de referencia (RfD) de  $3 \times 10^{-4}$  mg/kg/día, la cual está asociada a lesiones dérmicas (hiperpigmentación y queratosis) por exposición crónica a

As por vía oral (U.S. EPA, 2006), esta dosis es igual a la de Menor Riesgo (MRL) asociada a una exposición crónica por vía oral (ATSDR, 2006), estos valores fueron calculados mediante estudios en población humana expuesta a As empleando biomarcadores de exposición.

Para plomo se presenta el mapa con niveles de concentración de plomo (Fig. 4) debido a que este elemento se considera tóxico a cualquier concentración (no tiene dosis umbral) y en el caso del As se presenta un mapa de cociente de riesgo (Fig. 5), esto se debe a que para el arsénico si existen dosis de referencia establecidas, por lo tanto es posible calcular el cociente de riesgo.



**Figura 4.** Mapa de niveles de Pb en sangre estimados por el modelo IEUBK, generado por el método geoestadístico *kriging* probabilística (Razo, 2006).



**Figura 5.** Mapa de cociente de riesgo para As generado por el método geoestadístico *kriging* probabilístico (Razo, 2006).

### 1.11 Movilización de EPT's en rizósfera

En el sitio de estudio ya se ha determinado la movilidad y bioaccesibilidad de metales como el plomo, cadmio, zinc y cobre, así como del arsénico en suelo rizósferico de *Viguiera dentata* (una planta tolerante a estos EPT) impactado por la actividad minera. Las determinaciones se llevaron a cabo con protocolos de extracción secuencial selectiva y una extracción con solución sintética de ácidos orgánicos. Las concentraciones encontradas en suelo rizósferico colectado de una zona impactada con jales presentaron concentraciones totales de plomo, cadmio y arsénico en la fracción menor a 200  $\mu\text{m}$ , fueron de aproximadamente 1118, 76 y 16767 mg/ kg, respectivamente (Vázquez, 2007).

### 1.12 Criterios para determinar los niveles de remediación

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-147 SEMARNAT /SSA1-2004, existen cuatro opciones para establecer, una vez determinada la existencia de contaminación, la concentración objetivo de remediación. Estos cuatro criterios son los siguientes:

a) *Concentración de referencia total establecida por la NOM-147 SEMARNAT /SSA1-2004.*

Este criterio determina remediar hasta las concentraciones de referencia totales ( $CR_T$ ) establecidas (Tabla 5). Según esta NOM en el cálculo de concentraciones de referencia totales se emplearon valores de toxicidad con factores de exposición estándar. Estas concentraciones de referencia que se han considerado protegen al ser humano y se basan en rutas de exposición directas para las cuales se han desarrollado métodos, modelos y supuestos específicos, bajo condiciones particulares de uso de suelo sin considerar impactos al acuífero o ecológicos.

**Tabla 5.** Concentraciones de referencia totales ( $CR_T$ ) por tipo de uso de suelo, establecidas en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Contaminante	Uso agrícola/residencial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Berilio	150	1 900
Cadmio	37	450
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1600	20 000
Plomo	400	800
Selenio	390	5 100
Talio	5.2	67
Vanadio	78	1 000
Bario	5 400	67 000
Plata	390	5 100

NOTA:  
a. En caso de que se presenten diversos usos del suelo en un sitio, debe considerarse el uso que predomine.  
b. Cuando en los programas de ordenamiento ecológico y de desarrollo urbano no estén establecidos los usos de suelo, se usará el valor residencial.

b) *Concentración de fondo del sitio.*

Para remediar hasta las concentraciones de fondo se debe determinar el valor de las concentraciones de los elementos normados que se encuentran de manera natural en el sitio o su entorno. En este caso específico, ya se han reportado estas concentraciones por Chipres (2008), siendo las concentraciones de fondo encontradas en el sitio (que comprende la zona

urbana de Villa de la Paz y distintas zonas de Matehuala) para los diferentes elementos estudiados se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Concentraciones de Fondo en el sitio de estudio Matehuala-Villa de la Paz. (Chiprés, 2008).

<b>Contaminante</b>	<b>Concentración de Fondo en la zona de estudio (mg/kg)</b>
Arsénico	190
Cobre	409
Cadmio	3
Mercurio	0.18
Plomo	80
Plata	4.35

*c) Concentración específica total establecida a partir de una evaluación de riesgo en salud humana (recomendada cuando existe población humana expuesta).*

Para su obtención se debe llevar a cabo un estudio de evaluación de riesgo en salud, conforme a una metodología reconocida por la comunidad científica internacional y establecer dichas concentraciones específicas.

*d) Concentración específica total establecida a partir de una evaluación de riesgo ecotoxicológico (recomendada cuando no existe población humana expuesta, pero si existe geodisponibilidad y biodisponibilidad para fauna y flora).*

Al aplicar este criterio se debe remediar hasta las concentraciones de referencia de la fracción soluble establecidas en la Tabla 7. Este criterio es aplicable cuando no existe población humana potencialmente expuesta. Estas concentraciones tienen como fundamento científico el que la fracción geodisponible que en este documento se le denomina “soluble”, corresponde a iones solubles y/o partículas de tamaño  $<0.45\mu\text{m}$ , que pueden moverse a través de los poros del suelo y subsuelo, y representar un riesgo potencial para los cuerpos de agua y por lo tanto al medio ambiente. La Tabla 7, que presenta las concentraciones de referencia de contaminantes solubles, se refiere a la concentración “soluble” en el lixiviado equivalente al 10% de las concentraciones máximas permisibles para residuos, de la tabla 5 contenida en la NOM-052-ECOL-1993.1. En este apartado, se

deben también evaluar las concentraciones totales en suelos cuyas concentraciones solubles sean bajas y no requieran remediarse.

**Tabla 7.** Concentraciones de referencia solubles (CR<sub>S</sub>) de los contaminantes, propuestas por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Contaminante	Concentración (mg/L)
Arsénico	0.500
Berilio	0.075
Cadmio	0.100
Mercurio	0.020
Níquel	1.100
Plomo	0.500
Selenio	0.100
Talio	0.020
Vanadio	0.160
Bario	10.000
Plata	0.500

*e) Cálculo de Guía de Evaluación para Medios Ambientales (EMEG).*

En una Evaluación de Riesgo a la Salud, el criterio utilizado en la definición de los contaminantes críticos es que la concentración ambiental del contaminante supere la EMEG, que no necesariamente son valores iguales o cercanos a las concentraciones de Referencia Totales (CR<sub>T</sub>), propuestos por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Estos valores EMEG han sido propuestos por la Agencia para las Sustancias tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés), de los Estados Unidos (ATSDR, 2006). Es importante aclarar que la EMEG no es una norma ambiental, sino que sirve como referencia para definir los contaminantes críticos de un sitio. El uso de la EMEG se fundamenta en el hecho de que para su cálculo se toma en cuenta la dosis del contaminante que no causa daño.

La fórmula empleada para realizar el cálculo de EMEG es la siguiente:

$$EMEG = \frac{MRL \text{ o } RfD (mg / kg / \text{Día}) \times PC (kg)}{TI (kg \text{ ó } L / \text{Día})}$$

Donde:

*EMEG*: Guía de Evaluación para Medios Ambientales (mg/kg) ó (mg/L) según sea el caso.

*MRL* ó *RfD*: dosis de Referencia.

*PC*: Peso corporal (kg).

*TI*: Tasa de Ingesta (kg).

Estas dosis *RfD* han sido calculadas por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 2006) y existen para distintos elementos como As, Cu y Zn, en distintos medios (agua, suelo, alimento, etc.) y en su defecto se pueden utilizar los Niveles de Menor Riesgo (*MRL*, por sus siglas en inglés) de la Agencia Para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR).

### **1.13 Biodisponibilidad**

Los niveles de limpieza requeridos en sitios afectados por contaminantes inorgánicos son establecidos generalmente con base en las evaluaciones de riesgo, y estas evaluaciones de riesgo se basan en la toxicidad oral estimada de las sustancias de interés. Estas estimaciones de la toxicidad están basadas en estudios en los cuales una sal soluble del metal fue disuelta en agua o mezclada con alimento. Sin embargo, estos estudios de toxicidad no toman en cuenta las características del metal en el suelo o las limitaciones que estas características colocan a la absorción entera del metal. De esta manera, una estimación de riesgo más exacta deberá contemplar la biodisponibilidad del metal en la forma administrada en el estudio de toxicidad (Ruby y col, 1999).

Sin embargo no se debe tomar en cuenta sólo el criterio de riesgo en salud, sino que en determinados casos se deberá poner especial atención al riesgo ecológico o al ambiental en sitios donde no se encuentre población humana expuesta. Debido a esto, se debe contemplar dentro de la biodisponibilidad a la fitodisponibilidad y observar también la geodisponibilidad de un elemento potencialmente tóxico en un sitio en particular. De tal manera, se vuelve necesario definir estos y otros conceptos relacionados.

La biodisponibilidad se refiere al grado en el cual un contaminante en una fuente potencial se encuentra disponible para su absorción (Newman y Jagoe, 1994). Algunas definiciones

de biodisponibilidad implican además que el agente tóxico debe afectar al organismo. En los estudios de toxicidad ambiental, la definición de biodisponibilidad varía de acuerdo al agente tóxico bajo estudio, al método para determinar la cantidad del agente tóxico absorbido y el organismo objetivo (Davis y col, 1992).

La fracción biodisponible de un contaminante es aquella que puede ser absorbida por cualquier entidad biológica, sea planta, hongo, gusano de tierra o humano. Dependiendo de la forma química en la cual se encuentre el contaminante, este podrá ser desde totalmente biodisponible hasta virtualmente no disponible.

En el campo de la toxicología el término biodisponibilidad se emplea regularmente para comparar las concentraciones en sangre resultantes después de administrar una dosis oral contra la dosis administrada vía intravenosa. Esta comparación indica cual es la biodisponibilidad real del agente administrado a cierto tiempo.

La mayoría de los metales no pueden ser considerados únicamente como perjudiciales debido a que comúnmente son también micro nutrientes esenciales para las plantas y los animales. La absorción y acumulación de metales por los organismos proveen un enlace esencial entre los tipos, concentraciones, formas y especies de metales en el ambiente y los efectos que estos tienen en los sistemas vivos. La fisicoquímica, geoquímica y geología pueden tener una influencia importante sobre la biodisponibilidad de los metales respecto a los organismos (Kelly, 1999).

La biodisponibilidad oral es definida como la fracción de una dosis administrada que alcanza el compartimiento central (sangre) a partir del tracto gastrointestinal (Ruby y col, 1999). Se puede determinar la magnitud de la biodisponibilidad de un metal mediante cálculos que reflejen la medida en que el metal se hace disponible en el sitio de acción al cual afecta. Los cálculos de biodisponibilidad *in vivo* estiman la cantidad del metal absorbido en el tracto gastrointestinal (metal biodisponible) y puede ser descrita en términos absolutos o relativos. La biodisponibilidad absoluta (*ABA*, por sus siglas en inglés) es la razón de la cantidad absorbida comparado con la cantidad ingerida (Rodríguez y col., 1999):

---

$$\text{Biodisponibilidad Absoluta (ABA)} = \frac{\text{dosis absorbida}}{\text{dosis ingerida}}$$

En cambio, la biodisponibilidad relativa (*RBA*, por sus siglas en inglés) es la razón de la biodisponibilidad absoluta del contaminante presente en el material de prueba (suelo en estudio) comparado con la biodisponibilidad absoluta del contaminante en un material de referencia apropiado (por ejemplo,  $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  o un material de referencia certificado por una agencia ambiental):

$$\text{Biodisponibilidad relativa (RBA)} = \frac{\text{biodisponibilidad absoluta en la muestra}}{\text{biodisponibilidad absoluta del material referencia}}$$

Los cálculos de biodisponibilidad *in vivo* estiman la cantidad del metal absorbido en el tracto gastrointestinal (metal biodisponible) y puede ser descrita en términos absolutos o relativos. Como ya se mencionó, la biodisponibilidad absoluta (ABA) es la razón de la cantidad absorbida comparado con la cantidad ingerida, mientras que la biodisponibilidad relativa (RBA) es la razón de la biodisponibilidad absoluta del contaminante presente en el material de prueba (suelo en estudio) comparada con la biodisponibilidad absoluta del contaminante en un material de referencia adecuado. Sin embargo, ambos parámetros (ABA y RBA) no son determinados en este estudio, puesto que hacen referencia sólo a la biodisponibilidad *in vivo*.

#### **1.14 Bioaccesibilidad**

La bioaccesibilidad oral de una sustancia es la fracción soluble en el ambiente gastrointestinal y que permanece disponible para su absorción. Debe también mencionarse que el término “bioaccesibilidad” es utilizado para definir la fracción total del contaminante que se disuelve en el estomago y esta disponible para la absorción durante su tránsito a través del intestino delgado. Por ejemplo, la bioaccesibilidad del arsénico provee una medición de solubilidad en el tracto gastrointestinal. Sin embargo, la fracción de metal tóxico biodisponible será menor que la fracción de metal tóxico bioaccesible, a causa de la incompleta absorción de metal tóxico soluble en el intestino delgado (Ruby y col., 1996). En algunos estudios, aún el término biodisponibilidad se refiere a la proporción de un

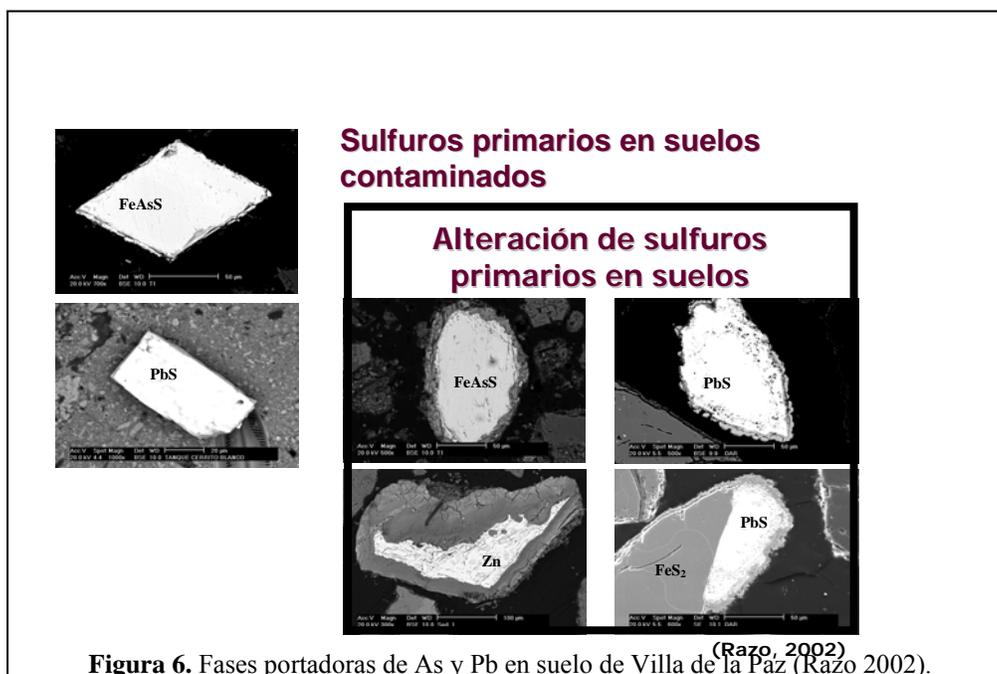
contaminante que se considera absorbida en el tracto gastrointestinal comparada con la cantidad total ingerida por vía oral (Gulson y Davis, 1994).

En otras palabras, la fracción biodisponible de un contaminante será aquella capaz de atravesar membranas biológicas en el organismo y poder tener posteriormente un efecto adverso sobre el mismo, mientras que la fracción bioaccesible será sólo la fracción disuelta bajo condiciones del tracto que posiblemente podría atravesar una membrana biológica.

La presencia y relativa distribución de un elemento que se encuentra en distintas fases, y la relación física entre estas fases y el suelo, controlarán las propiedades de disolución del elemento y además, su biodisponibilidad. La heterogeneidad espacial de estas mezclas complejas en el suelo estará reflejada por una biodisponibilidad del metal variable en el suelo del sitio (Ruby y col, 1999).

En nuestro sitio de estudio, se han identificado fases minerales primarias de sulfuros minerales, tales como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) y calcopirita ( $\text{FeCuS}_2$ ), pero sobre todo, también fases minerales secundarias portadoras de los contaminantes (Fig. 6), producto de la alteración de los sulfuros primarios con arsénico, plomo, cobre, zinc y hierro (Razo y col., 2004; Razo, 2006).

Esta alteración encontrada por Razo (2002), podría significar un aumento en la biodisponibilidad y/o bioaccesibilidad de los elementos tóxicos del sitio respecto al tiempo. Ya se ha determinado como varía la bioaccesibilidad en el sitio respecto a distintas zonas de estudio, esta variación parece estar asociada a las diferentes formas geoquímicas en las que se encuentran los contaminantes en el sitio y a su grado de alteración (Razo y col., 2004; Razo, 2006).



**Figura 6.** Fases portadoras de As y Pb en suelo de Villa de la Paz (Razo 2002).

### 1.15 Fitoaccesibilidad

Se ha planteado como hipótesis que especies vegetales las cuales crecen en medios conteniendo mezclas de contaminantes inorgánicos, podrían acumular estos elementos en su biomasa e incrementar el contenido intracelular de fitoquelatinas (péptidos de bajo peso molecular ricos en cisteína), como mecanismo de tolerancia (Vázquez, 2007). Sin embargo, para que este evento suceda los contaminantes deben permanecer accesibles (es decir, fitoaccesibles) a la planta ya sea en solución acuosa o móviles en los ácidos orgánicos del suelo rizósferico.

Las pruebas de fitoaccesibilidad se realizan empleando una solución extractante compuesta por ácidos orgánicos simulando que pueden estar presentes en las especies del sitio contaminado con metales y As.

La rizósfera es una zona de actividad microbiana intensa donde existe un aumento en la presencia de ácidos orgánicos de bajo peso molecular. Estos ácidos juegan un papel importante en las interacciones suelo- raíz, desafortunadamente muy pocos consideran la importancia de la zona rizósferica para establecer la correlación de las fracciones metálicas

de los suelos y la fitodisponibilidad de los mismos, es decir, en la concentración total de estos metales que logra entrar al organismo de las plantas mediante diversos procesos, como puede ser la traslocación facilitada mediante microorganismos de la rizósfera. Debe señalarse que muchos factores pueden influir en la extracción metálica y en su fitodisponibilidad, tales como las interacciones con las propiedades químicas del suelo y las diferencias genóticas de las plantas.

Las membranas de las células de la raíz son las barreras más importantes para la absorción de iones y moléculas en la planta. Los procesos de permeabilidad son conducidos ya sea por la transpiración o independientes de ella. En los estudios de absorción en raíces extirpadas, la fuerza para equilibrar las diferentes concentraciones puede ser una fuerza motora causada por la oscilación espontánea de iones o moléculas, esto nos conduce a un equilibrio electroquímico (Luttge y Higinbotham, 1979).

Se ha encontrado que la acumulación de cadmio es variable entre cultivos de trigo duro y se ha planteado la hipótesis de que los ácidos orgánicos de bajo peso molecular producidos en la interfase suelo- raíz (rizosfera) podrían jugar un rol importante en la fitodisponibilidad del cadmio en estas plantas (Cieslinski y col., 1998). Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular son muy importantes debido a sus propiedades para formar complejos con los metales para la movilización de nutrientes minerales (Jones y col., 1996; Marschner y col., 1989; Zang y col., 1991).

El cadmio es un elemento de importancia particular debido a que no es un elemento esencial para las plantas y es rápidamente absorbido y acumulado en las mismas, de esta manera se aumenta el potencial de contaminación en la cadena alimenticia (Galal-Gorbachev, 1993).

Es necesario entender la biología y la química de la rizósfera para determinar la movilidad y fitoaccesibilidad de los metales en la interfase suelo- raíz (Kafkafi y col., 1992; Uren y Reisenauer, 1988). La exudación de compuestos orgánicos por las plantas podría tener influencia sobre la solubilidad iónica y su absorción a través de sus efectos indirectos en la actividad microbiana, las propiedades físicas de la rizósfera y la dinámica de crecimiento de la raíz y directamente a través de las reacciones de acidificación, complejación,

precipitación y oxidación-reducción en la rizósfera (Marschner, 1995; Uren y Reisenauer, 1998). La materia orgánica, particularmente los materiales húmicos, pueden acomplejar los metales y afectar su remoción de la solución (Ali y Dzombak, 1996). Los materiales húmicos contienen grupos funcionales fenólicos y carboxílicos que pueden acomplejar los metales iónicos.

Los metales pueden ser absorbidos por las plantas directamente desde el suelo y almacenados por los órganos de las plantas en el punto de absorción (ej. raíces y hojas) o translocado y acumulado entre los tejidos de las plantas. La habilidad de las plantas para absorber los elementos traza y menores es altamente variable dependiendo de las especies, las condiciones del suelo, el clima y la temporada (Kabata-Pendias, 1992).

Plantas de diferentes tipos absorben elementos en diferentes relaciones aun cuando las condiciones son similares. Las plantas pueden ser clasificadas como acumuladoras de metales o no acumuladoras de metales (Fergusson, 1990). Las plantas tolerantes a los metales evitan los efectos tóxicos de varias maneras. Algunas especies acumulan los metales en las raíces y restringen el acceso a los retoños. Otras pueden unir los metales mediante la formación de complejos que los aíslan de los sitios sensibles (Thurman, 1982).

### **1.16 Movilidad**

#### *a) Influencia de las propiedades del suelo en la movilidad.*

Las propiedades físicas y químicas de la matriz del suelo contaminado tienen influencia sobre la movilidad de los metales en suelo y agua subterránea. La contaminación existe en tres formas en la matriz del suelo: contaminantes solubilizados en la humedad del suelo, contaminantes adsorbidos sobre las superficies de las partículas que constituyen al suelo, y contaminantes unidos químicamente como compuestos sólidos. Las propiedades físicas y químicas del suelo influenciarán la forma del metal contaminante, su movilidad y la tecnología a seleccionar para la remediación (Gerber y col, 1991).

*b) Propiedades químicas.*

La presencia de aniones inorgánicos (carbonatos, fosfatos, sulfatos) en el agua del suelo puede influenciar la habilidad del suelo para fijar metales químicamente. Estos aniones pueden formar complejos relativamente insolubles con iones metálicos y causar que los metales se resorban y/o precipiten en su presencia.

Los valores de pH generalmente oscilan entre 4.0 y 8.5 siendo amortiguados por el aluminio a bajo pH y por el  $\text{CaCO}_3$  a pH alto (Wild, 1998). Los cationes metálicos son más móviles bajo condiciones acidas mientras que los aniones tienden a la adsorción sobre los óxidos minerales a este valor de pH (Dzombak y Morel, 1987). A pH alto, los cationes se precipitan o adsorben sobre las superficies minerales y los metales aniónicos son movilizados. La presencia de hidróxidos metálicos de Fe, Al y Mn pueden influenciar fuertemente las concentraciones metálicos debido a que estos minerales pueden remover cationes y aniones de la solución mediante el intercambio catiónico, adsorción específica y precipitación superficial (Ellis y Fogg, 1985; Dzombak y Morel, 1987). La adsorción de los metales catiónicos en hidróxidos, generalmente aumenta de forma aguda con el pH y es más importante a pH por encima de los valores neutros, mientras que la adsorción de los aniones metálicos es la mayor a pH bajo y disminuye cuando el pH aumenta.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se refiere a la concentración de cationes intercambiables disponibles sobre una superficie mineral y es por lo general empleada para indicar la afinidad que tienen los suelos para tomar cationes tales como los metales. La capacidad de intercambio aniónico (CIA) indica la afinidad de los suelos para tomar los aniones, y es usualmente mucho mas baja que la CIC del suelo. Además de los hidróxidos, las arcillas son también materiales importantes de intercambio iónico de metales (Sposito, 1989). Se ha demostrado que la presencia de materia orgánica natural tienen una influencia sobre la adsorción de iones metálicos en superficies minerales. Se ha observado que la materia orgánica aumenta la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  a pH bajo, y suprime la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  a pH alto (Tipping y col., 1983; Davis 1984).

### *c) Propiedades físicas*

La distribución del tamaño de partícula puede influenciar el nivel de contaminación por metales en un suelo. Las partículas finas (<100µm) son más reactivas y tienen una mayor área superficial que el material grueso. Como resultado, la fracción fina de un suelo por lo general contiene la mayor parte de la contaminación. La distribución de los tamaños de partícula con la cual un metal está asociado puede determinar la efectividad de un número determinado de tecnologías de remediación, ej, el lavado de suelo (Dzombak y col, 1994).

La humedad tiene una influencia sobre la química del suelo contaminado. La cantidad de minerales disueltos, pH y potencial redox del agua del suelo depende del contenido de humedad en el suelo (Dzombak y col, 1994).

La estructura del suelo describe el tamaño, la forma, el arreglo y el grado de desarrollo de los suelos en unidades estructurales. La estructura del suelo puede influenciar la movilidad del contaminante limitando el grado de contacto entre el agua subterránea y los contaminantes.

## **1.17 Tecnologías de remediación de metales pesados y As**

*a) Aislamiento.* Las tecnologías de aislamiento pretenden prevenir el transporte de contaminantes mediante la contención de los mismos en un área designada. Estas tecnologías pueden ser empleadas para prevenir una contaminación mayor o del agua subterránea cuando otras opciones de tratamiento o remediación no son física o económicamente factibles para un determinado sitio. Los sitios contaminados pueden también ser aislados temporalmente para lograr limitar el transporte durante la evaluación del sitio y la remediación del sitio (GWRTAC, 1997).

*b) Contención.* Las tecnologías de contención incluyen cubiertas, barreras verticales y barreras horizontales. Para la remediación de metales, la contención está considerada como una tecnología establecida excepto para la instalación *in situ* de barreras horizontales. Descripción del proceso: la contención abarca desde una cubierta superficial que limita la infiltración del agua superficial no contaminada hasta barreras horizontales o verticales

sub-superficiales que restringen la migración de agua subterránea contaminada (GWRTAC, 1997).

*c) Inmovilización.* Las tecnologías de inmovilización están diseñadas para reducir la movilidad de los contaminantes cambiando las características físicas o lixiviantes de la matriz contaminada. La movilidad es usualmente disminuida mediante la restricción física del contacto entre el contaminante y un potencial receptor (animales, plantas, humanos) u otro medio como puede ser el agua subterránea, mediante la alteración química del contaminante para hacerlo más estable respecto al medio circundante (GWRTAC,1997). La química de la fase acuosa y sólida de los metales es propicia a la inmovilización mediante estas técnicas. Existe una gama de métodos de inmovilización de contaminantes metálicos incluyendo aquellos que emplean agentes químicos y/o tratamiento térmico para ligar físicamente el suelo contaminado o el sedimento. La mayoría de las tecnologías de inmovilización pueden ser realizadas *ex situ* o *in situ*. Los procesos *in situ* son preferidos debido a los requerimientos menores de trabajo y energía, sin embargo, la implementación de las técnicas *in situ* dependerán de las condiciones específicas del sitio (GWRTAC, 1997).

*d) Vitrificación.* La movilidad de los metales contaminantes puede ser disminuida mediante tratamiento a altas temperaturas del área contaminada que resulta en la formación de material vítreo, usualmente un óxido sólido. Durante el proceso, la temperatura en aumento puede volatilizar también y/o destruir los contaminantes orgánicos o las especies metálicas volátiles (ej., Hg) que deben ser colectadas para su tratamiento o disposición final. La vitrificación puede ser realizada *in situ* o *ex situ*, aunque los procesos *in situ* son preferidos debido a los bajos costos y requerimientos energéticos (USEPA, 1992). La vitrificación aplica un tratamiento de alta temperatura enfocado principalmente a reducir la movilidad de los metales mediante la incorporación de una masa vítrea, químicamente durable y resistente a la lixiviación. La vitrificación puede ser llevada a cabo tanto en suelos excavados como *in situ* (U.S. EPA, 1997).

*e) Tratamiento químico.* Las reacciones químicas están diseñadas para disminuir la toxicidad o movilidad de los metales contaminantes. Los tres tipos de reacciones que pueden ser empleadas para este propósito son la oxidación, reducción y la neutralización.

La oxidación química cambia el estado de oxidación del átomo metálico debido a la pérdida de electrones. Las reacciones de reducción cambian el estado de oxidación de los metales añadiendo electrones. Entre estos agentes reductores se encuentran álcalis metálicos (Na, K), dióxido de azufre y sulfato ferroso. Cambiar el estado de oxidación de los metales mediante la oxidación o la reducción puede precipitar o solubilizar los metales (NRC, 1994). La neutralización química es usada para ajustar el balance de pH en suelos extremadamente ácidos o alcalinos (GWRTAC, 1997). El tratamiento químico es usualmente empleado como pretratamiento para la estabilización/solidificación y para otras tecnologías. El arsénico podría ser tratable mediante la oxidación química debido a que el arsenato, As (V), es menos tóxico, soluble y móvil que el arsénico, As (III). Se ha reportado que la estabilización del As podría ser alcanzada mediante la precipitación y coprecipitación con Fe (III) (Smith y col., 1995).

*f) Tratamiento biológico.* Las tecnologías de tratamiento biológico disponibles para remediación de sitios contaminados con metales son comúnmente empleadas para la remediación de contaminantes orgánicos y se comienzan a emplear para la remediación de metales. Estos tratamientos explotan procesos biológicos naturales que permiten a ciertas plantas y microorganismos ayudar en la remediación de metales. Estos procesos ocurren a través de una variedad de mecanismos como la adsorción, oxidación y reacciones de reducción y metilación (GWRTAC, 1997).

*g) Bioacumulación.* Involucra la toma de metales del medio contaminado por organismos vivos o muertos, o por biomasa inactiva. Las plantas y los microorganismos acumulan metales como resultado de procesos metabólicos normales via intercambio iónico en las paredes celulares, reacciones de complejación en las paredes celulares o por precipitación intra y extracelular. La adsorción de grupos iónicos sobre la superficie celular es el mecanismo primario para la adsorción metálica por parte de la biomasa inactiva. Se ha demostrado que la acumulación en biomasa es tan efectiva como algunas resinas de intercambio iónico para la remoción de metales del agua (GWRTAC, 1997).

*h) Fitoremediación.* Se refiere a la habilidad específica de las plantas para auxiliar en la remediación de metales. Algunas plantas han desarrollado la habilidad de remover iones del suelo de forma selectiva para regular la toma y distribución de metales. La mayor parte de

la absorción de metales ocurre en el sistema de raíces de la planta, donde existen varios mecanismos para prevenir la toxicidad del metal debido a las altas concentraciones de metales en suelo y agua (GWRTAC, 1997).

*h) Separación Física.* Es un proceso *ex situ* que pretende separar el material contaminado del resto de la matriz del suelo sacando ventaja de ciertas características del metal y del suelo. Las técnicas de separación física operan basadas en propiedades del suelo contaminado como son tamaño de partícula, densidad de partícula, propiedades superficiales y magnéticas. Estas técnicas son más efectivas cuando el metal está ya sea en forma partículas pequeñas en el suelo o si el metal está adsorbido a partículas del suelo que ocurren en una fracción de suelo de determinado tamaño. La separación se utiliza comúnmente como pretratamiento para reducir la cantidad de material requerido en el tratamiento siguiente (Rosetti, 1993).

*i) Extracción.* Los sitios contaminados con metales y As pueden ser remediados empleando técnicas diseñadas para extraer la fracción contaminada del resto del suelo ya sea *in situ* o *ex situ*. La Extracción de metales puede lograrse mediante el contacto del suelo contaminado con una solución que contenga agentes extractantes por lavado de suelo o mediante procesos electrocinéticos.

*j) Lavado de suelo.* El lavado de suelo puede ser usado para remover los metales del suelo mediante métodos de tratamiento físico o químico en suspensión acuosa. El lavado de suelo es un proceso *ex situ* que requiere una excavación del suelo antes del tratamiento. El tratamiento involucra la adición de agentes extractantes que reaccionan con el contaminante y lo lixivian desde el suelo (Elliot y Brown, 1989; Ellis y Fogg, 1985). El líquido que contienen los contaminantes es separado del suelo teniendo como resultado una fase sólida limpia. El tratamiento físico se alcanza mediante tecnologías de separación de tamaño de partícula tomadas del procesamiento de minerales para concentrar al contaminante en una fracción de tamaño particular (Allen y Torres, 1991).

*k) Extracción Pirometalúrgica.* Las tecnologías pirometalúrgicas utilizan un proceso y extracción a temperatura elevada para la remoción de metales del suelo contaminado. Los suelos son tratados en horno de alta temperatura para remover los metales volátiles de la

fase sólida. Los pasos subsiguientes del tratamiento podría incluir la recuperación del metal o la inmovilización. Los tratamientos pirometalurgicos requieren una alimentación uniforme de material para obtener una eficiente transferencia de calor entre las fases sólidas y gaseosas y para minimizar las partículas en la salida de gases (USEPA, 1996).

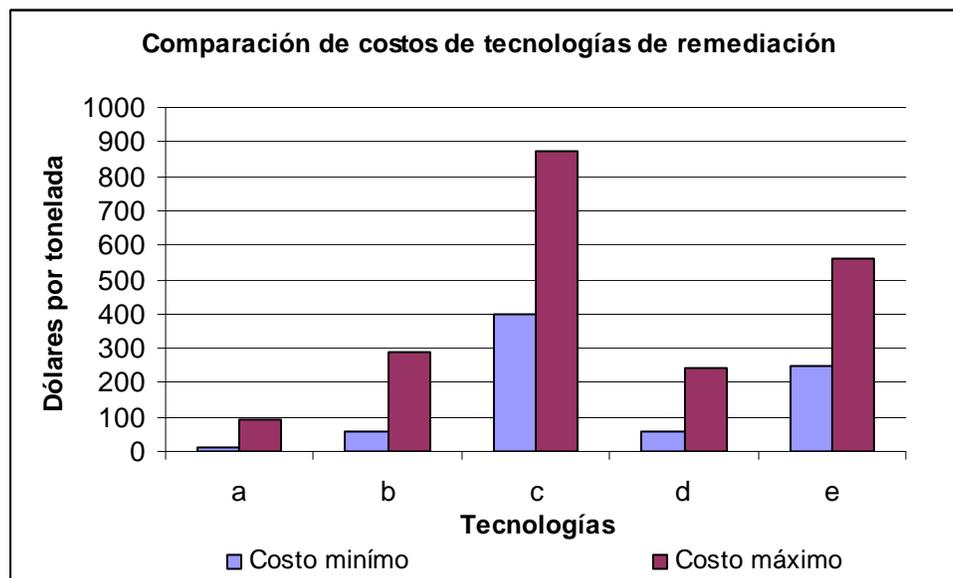
*l) Solidificación/Estabilización.* La solidificación/ estabilización se refiere a los procesos de tratamiento que mezclan o inyectan agentes de tratamiento al material contaminado para alcanzar uno o más de los siguientes objetivos: (1) Mejorar las características físicas del residuo produciendo un sólido de un residuo líquido o semilíquido; (2) Reducir la solubilidad del contaminante mediante la formación de especies adsorbidas o precipitados insolubles (ej, hidróxidos, carbonatos, silicatos, fosfatos, sulfatos o sulfuros); (3) Disminuir el área de superficie expuesta a través de la cual la pérdida de masa del contaminante pueda ocurrir mediante la formación de un marco geológico cristalino, vidrioso o polimérico que envuelva a las partículas residuales; (4) Limitar el contacto entre los fluidos de transporte y los contaminantes mediante la reducción de la permeabilidad del material.

Algunas tecnologías de estabilización/solidificación son la cementación (*in situ*, *ex situ*), la microencapsulación polimérica y la estabilización química (EPA, 1997). Las tecnologías de solidificación y estabilización son las opciones de tratamiento mas comúnmente seleccionadas para los sitios contaminados con metales (Conner, 1990). La solidificación involucra la formación de una matriz solidificada que físicamente une al material contaminado. La estabilización, también conocida como fijación, usualmente utiliza una reacción química para convertir el residuo a una forma menos móvil. El enfoque general para los procesos de solidificación/estabilización involucra el mezclado o la inyección de agentes de tratamiento a los suelos contaminados. Los ligantes inorgánicos como el cemento, cenizas de carbón quemado, y los ligantes orgánicos son empleados para crear un armazón polimérico, vidrioso o cristalino alrededor del residuo. Los mecanismos dominantes mediante los cuales los metales son inmovilizados es mediante la precipitación de hidróxidos entre la matriz sólida (Bishop y col., 1982; Shively y col., 1986).

Las tecnologías de estabilización y solidificación no son útiles para mitigar la contaminación de algunos metales, en especial, las especies que existen como aniones (ej., Cr VI, o As) o metales que no existen como hidróxidos de baja solubilidad (ej, Hg). La

estabilización/solidificación podrá no ser aplicable a sitios que contengan residuos que incluyan contaminantes orgánicos, especialmente si compuestos orgánicos volátiles están presentes. El mezclado y el calor asociado con la hidratación del agente podrían liberar vapores orgánicos. La aplicación de estas tecnologías también se vera afectada por la composición química de la matriz contaminada, la cantidad de agua presente y la temperatura ambiente. Estos factores pueden interferir con el proceso de estabilización/solidificación inhibiendo la unión del residuo con el agente estabilizador, retardando la formación de mezclas, disminuyendo la estabilidad de la matriz o reduciendo la fuerza del área solidificada (U.S. EPA, 1990).

m) *Comparación de costos de Tecnologías de remediación.* La Figura 7 presenta una comparación de costos de las diferentes tecnologías de remediación de suelos contaminados por metales, la información fue compilada de documentos de la EPA (Environmental Protection Agency), como boletines de Ingeniería y bases de datos electrónicas. Las estimaciones fueron realizadas en 1997, y aunque los costos en dólares por tonelada pueden variar conforme al tiempo, la relación entre los costos de las diferentes tecnologías se mantiene prácticamente sin cambio.



a) Contención, b) Estabilización/Solidificación, c) Vitrificación, d) Lavado de suelo, e) Piro metalurgia.

**Figura 7.** Comparación de costos de tecnología de remediación (EPA, 1997).

### 1.18 Estabilización química empleando fosfatos

La acumulación de metales pesados en suelos y su transporte a través del suelo de la matriz son peligros potenciales a la salud humana, especialmente a la salud de los niños mediante la ingestión accidental de suelos contaminados con metales pesados y As (Hettiarachchi y col., 2000; Yang y col., 2001). Entre las tecnologías de remediación disponibles para los sitios contaminados, las tecnologías de inmovilización *in situ* son de interés particular debido a que son relativamente más económicas comparadas con las tecnologías convencionales, por ejemplo la excavación, disposición fuera del sitio, etc., (Rabinowitz, 1993; Yang y col., 2001).

El fosfato reacciona con varios metales pesados, metaloides y radio nucleídos para formar precipitados secundarios de fosfato que son estables bajo una amplia variedad de condiciones ambientales (Ruby y col., 1994). Además ya se ha demostrado que la aplicación de fosfatos en los suelos ha sido identificada como una tecnología de remediación *in situ* potencialmente efectiva (Cotter – Howells, 1996; Hettiarachchi y col., 2000; Ma y col., 1994; Ryan y col., 2001). El fosfato inmoviliza efectivamente el plomo de las soluciones acuosas así como el presente en varios suelos contaminados (Ma y col., 1993, 1994; Ma y Rao, 1997), para reducir la absorción de Pb por las plantas (Laperche y col, 1997), y para mitigar el drenaje ácido cubriendo la superficie de la pirita con  $\text{FePO}_4$  lo cual dificulta la oxidación de los sulfuros, reduciendo el transporte de los metales pesados (Evangelou, 1996).

Mientras la precipitación química de los metales depende de la solubilidad de los productos sólidos formados, la absorción de los metales involucra la adsorción, la precipitación superficial o co-precipitación y la difusión intra- partícula (Melamed y col., 2003). En 2000, Melamed reportó que cuando la roca fosfórica se emplea para inmovilizar el Pb a un pH natural de 8.7, la concentración de fósforo soluble es baja, resultando en una inmovilización relativamente lenta del Pb. Sin embargo, a pH 3.7, la roca fosfórica se disuelve y la inmovilización del Pb es instantánea, formándose un mineral tipo piromorfita ( $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ). A pesar de que ya se tiene conocimiento sobre los mecanismos involucrados en la inmovilización del plomo utilizando fosfatos, la implementación de esta tecnología en campo ha sido limitada (Melamed y col., 2003). Probablemente lo anterior se deba al

inconveniente que representa añadir  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pues se podría tomar un mayor riesgo de eutrofización potencial en el suelo debido a su alta movilidad. El empleo de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en combinación con  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  o con roca fosfórica es un paso que se debe considerar (Melamed y col., 2003).

Evidencias teórica y experimental, sostienen que los fosfatos de plomo son la forma ambiental más estable del plomo en suelo bajo una amplia variedad de condiciones y de que se podrían formar más rápidamente cuando está presente la cantidad adecuada de fosfato. La disolución ambiental y la migración del plomo en suelos es dependiente de la solubilidad del sólido original que contiene al plomo, la formación de productos de alteración secundarios (intemperismo) y su solubilidad, así como de la geoquímica de la matriz del suelo [contenido de agua, pH, porcentaje de arcilla, hidróxidos amorfos de hierro y manganeso, y permeabilidad] (Ruby y col., 1994).

Las distintas fuentes de fósforo soluble incluyen  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y algunos menos solubles como el  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , así como arcillas fosfatadas y roca fosfórica. Los resultados también han demostrado que la aplicación de roca fosfórica o arcilla fosfatada sola fue efectiva en la inmovilización del Pb solo a un rango de bajas concentraciones debido a la limitación de la aplicación de P tan alta requerida (Melamed y col., 2003). La alteración inducida de minerales de plomo primarios a formas menos solubles, representa una alternativa atractiva para la estabilización *in situ* del Pb en suelo. Además, un mineral de plomo que es estable en el ambiente ácido del estómago humano limitará el Pb biodisponible, resultando en la reducción del riesgo en salud humano (Ruby y col., 1994).

Las solubilidades relativas de los compuestos simples de plomo indican que los fosfatos de plomo son menos solubles bajo condiciones de equilibrio, que los óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfatos bajo las condiciones existentes bajo la superficie terrestre (Ruby y col., 1994). Entre todos los minerales de Pb-P, la cloropiromorfita tiene la más baja solubilidad, de esta forma es la especie más estable bajo condiciones ambientales favorables (Nriagu y col., 1973).

Se ha demostrado que la hidroxiapatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] es efectiva en inmovilizar el Pb acuoso en presencia de aniones ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ó  $\text{CO}_3^{2-}$ ) o cationes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,

Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, o Zn<sup>2+</sup>) (Ma y col., 1993; Ma y col., 1994). El mecanismo principal de la inmovilización del Pb en estos sistemas es a través de la disolución de la hidróxiapatita y la precipitación de la hidróxipiromorfita, o a través de la precipitación de la cloropiromorfita y de la fluoropiromorfita en presencia de Cl<sup>-</sup> y F<sup>-</sup>, respectivamente (Ma y col., 1993).

Además, se ha demostrado que no sólo la hidróxiapatita, sino también la roca fosfórica es efectiva inmovilizando Pb, cuya composición es cercana a Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> F<sub>2</sub> con una sustitución importante de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La hidróxiapatita es efectiva inmovilizando el Pb de soluciones acuosas pero también el Pb de suelo contaminado (Ma y col., 1994). Se puede concluir, basado en la información anterior que la interacción de Pb y P posiblemente formando hidróxiapatita, cloropiromorfita o fluoropiromorfita es un mecanismo importante que controla la migración y fijación del Pb en el agua, suelo y residuos, reduciendo la solubilidad del Pb así como su biodisponibilidad (Ma y col., 1995).

## **II.- OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el desempeño de la estabilización con fosfatos en suelos contaminados con elementos potencialmente tóxicos (Pb, Cd, Cu y Zn y As). Para ello se realizó el trabajo y análisis necesario para sostener la viabilidad y factibilidad del empleo de fosfatos como agentes promotores de la inmovilización/estabilización de EPT en suelos impactados del área de Villa de la Paz- Matehuala, S.L.P., en función de la reducción del riesgo asociado a estos metales y As.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1) Identificar las áreas específicas donde se requiere inmovilizar los metales pesados y As.
- 2) Caracterizar los suelos de las áreas seleccionadas para la inmovilización.
- 3) Realizar en laboratorio las pruebas establecidas en la metodología para determinar las condiciones que promueven la inmovilización de los metales pesados y As mediante el empleo de fosfato como agente estabilizador sin afectar propiedades físicas y químicas del suelo.

### III.- JUSTIFICACIÓN

Diversos trabajos realizados en el área de Villa de la Paz-Matehuala han demostrado altas concentraciones de EPT (As, Cd, Pb, Zn y Cu) en suelo superficial (Castro, 1995; Razo, 2002; Razo, 2006; Gamiño y col., 2007; Chipres, 2008); concentraciones bioaccesibles de estos EPT (Téllez, 2004; Gamiño y col., 2007); evaluaciones de riesgo en salud poblacional (Mejía y col., 1999; Razo, 2006) y movilización de EPT en suelo rizósferico (Vázquez, 2007). Pero sin duda, dado que estas concentraciones son sobre todo de riesgo para la Salud de la población humana, no solo por los valores significativamente superiores a las  $CR_T$  sino sobre todo por las rutas de exposición y la vulnerabilidad de la población infantil expuesta, se han seleccionado áreas específicas de aplicación del estudio para evaluar la opción de inmovilización *in situ* de los contaminantes, y por tanto de recolección de las muestras de suelo (Figura 8, 9 y 10).

Las tecnologías de inmovilización *in situ* son relativamente más económicas comparadas con tecnologías *ex situ*, sin embargo la implementación de dichas tecnologías no son evidentes. En este trabajo, debido al éxito observado en otros sitios estudiados (ej., Torreón, Coah.), se decidió emplear fosfatos como agente estabilizador de plomo en las muestras seleccionadas del distrito minero en estudio. El éxito de la estabilización de plomo con fosfatos, ha sido atribuido a una mayor estabilización de las fases sólidas de este elemento, como son las cloropiromorfitas que presentan constantes de producto solubilidad como el de la cloropiromorfita de plomo  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  con valor de  $K_{ps}=-84.4$ , que son 6 veces superiores a las de fases carbonatadas como el carbonato de plomo  $PbCO_3$   $K_{ps}= -12.8$  o inclusive 3.1 veces, superior a las de sulfuro de plomo  $PbS$ .

Sin embargo, es necesario conocer las condiciones de implementación de los protocolos de estabilización “*in situ*”, por lo que en esta tesis, se pretende establecer la fracción inmovilizada de plomo a una concentración definida de fosfatos (5% w/w; precursor de fosfato/suelo) así como a un tiempo de estabilización determinado (30 días). Ambos parámetros fueron definidos a partir de los resultados reportados en estudios previos (Ma y

col., 1997). Además, se pretende evaluar el efecto de la fuente de fosfato que podrían ser utilizadas para incorporar este compuesto en las zonas impactadas.



**Figura 8.** Exposición infantil a suelo de solares y traspatios impactado con altas concentraciones y valores de % de bioaccesibilidad elevados con varios EPT.



**Figura 9.** Área de recreo escolar impactada con altas concentraciones y valores de % de bioaccesibilidad elevados con varios EPT.



**Figura 10.** Solares y terrenos baldíos impactados con altas concentraciones y valores de % de bioaccesibilidad altos de EPT.

Por lo tanto, se trabajó con roca fosfórica, así como una sal soluble de fosfatos  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  como precursor del agente estabilizador. También se evaluó el efecto de dos condiciones de pH en el protocolo de estabilización de suelo, sobre las modificaciones de disponibilidad de plomo en las muestras seleccionadas. Los resultados de estas pruebas permitirán definir la viabilidad del protocolo de estabilización propuesto.

## IV.- METODOLOGÍA

Con base en la información recopilada sobre el sitio de estudio (niveles de contaminación en suelo, estudio de bioaccesibilidad, mapas de riesgo, etc.), se realizó un recorrido de identificación de áreas de interés, posteriormente se definieron los sitios más adecuados para la toma de muestras de suelo contaminado y se procedió enseguida a la toma de muestras de suelo.

### 4.1 Identificación de las áreas de interés

Se seleccionaron 4 sitios de interés de acuerdo a sus altas concentraciones, niveles de bioaccesibilidad y riesgo en salud. Una de ellas proveniente de una zona identificada por Razo (2002; 2006) como de baja energía o área de depósito de partículas de jales, para realizar un estudio preliminar al pH natural del suelo (pH de pasta), mientras que las otras provienen de distintas zonas, a las cuales se les realizó un estudio a un valor de pH menor, ya que la disminución del pH tiene una influencia sobre la formación de productos más estables (Melamed y col., 2003).

### 4.2 Toma y tratamiento de las muestras

Se realizó un muestreo dirigido de suelo superficial (0-5 cm), por cada sitio se tomaron muestras por triplicado y todas las muestras fueron secadas en una estufa ambiental a temperatura  $< 40^{\circ}\text{C}$ ; se tamizaron en seco a un tamaño de partícula menor a 2mm (fracción considerada como suelo) y se cuarteo esta fracción menor a 2mm para tamizar nuevamente en seco una de sus submuestras a un tamaño menor de  $600\mu\text{m}$ , para el análisis de la bioaccesibilidad (Fig. 11). En cada etapa y entre cada muestra, se tomó el cuidado de limpiar los materiales para evitar la contaminación de las muestras entre sí.

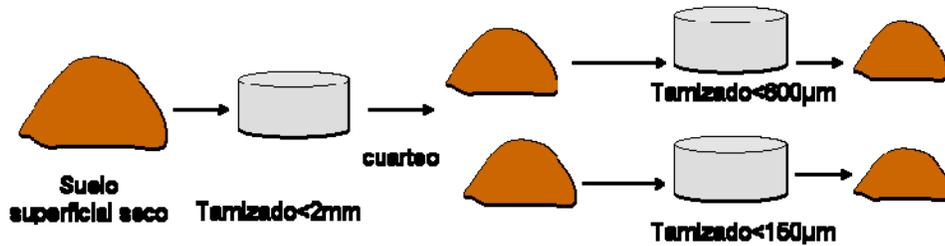


Figura 11. Tamizado de las muestras de suelo.

### 4.3 Caracterización de suelos

Posteriormente se realizaron varios análisis como son:

*a) Determinación de contenidos totales de EPT's (Pb, Cd, As, Zn y Cu) mediante digestión total en microondas.* Se empleó una mezcla ácida ( $\text{HNO}_3$  25%-HCl 10%) y se utilizaron blancos y un estándar certificado NIST 2710 como controles internos de calidad. Se realizó la digestión de las muestras de suelo en microondas como lo establece la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2005 (ver anexo 7). Los porcentajes de recobro para el Standard de referencia certificado NIST 2710 (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, por sus siglas en inglés) empleado fueron superiores a 85%.

*b) Determinación de textura.* Se realizó el análisis granulométrico de las muestras de suelo para determinar su textura. Para ello fue necesario secar el suelo/material en estufa a  $40^\circ\text{C}$  y tamizar a  $< 150\mu\text{m}$ . La metodología empleada se describe en el anexo 2.

*c) pH de pasta.* Se realizó esta medición como se indica en el anexo 3.

*d) Análisis mineralógicos.* Se realizaron mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por espectroscopía de rayos-X por emisión acoplada al MEB.

#### 4.4 Pruebas de inmovilización

Se realizaron dos pruebas de estabilización a valores de pH diferentes (pH natural del suelo y pH=5.5).

##### 4.4.1 Estudio preliminar (pH natural)

Se emplearon 24 matraces para realizar la prueba, a 17 de ellos se les adicionó 5% en peso de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ver estudio Met-Mex, anexo 8) como agente estabilizador y los 7 restantes se utilizaron como controles. Para cada muestra se pesaron 50 g de suelo en un matraz erlenmeyer de 250ml y se agregaron 50ml de agua desionizada. La temperatura de trabajo fue la ambiente con una agitación en orbital de 180 rpm y se trabajo al pH natural del suelo. Se realizaron tomas de muestra a los 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 y 30 días de iniciada la prueba como se indica en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Calendario de muestreo para los grupos de muestras de suelo tratadas y no tratadas, con fosfato de calcio dibásico al 5% en peso.

% de agente estabilizador	Días de duración de la prueba					
	0	6	12	18	24	30
0% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0P0A	0P6	0P12	0P18	0P24	0P30
5% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	5P0A	5P6A	5P12A	5P18A	5P24A	5P30A
	5P0B	5P6B	5P12B	5P18B	5P24B	5P30B

Al término del tiempo establecido se realizó lo siguiente:

Se filtró la pulpa bajo vacío y se midió el volumen de solución recuperada. En la solución recuperada se midió pH, ORP y conductividad así como concentración de Pb, Cd, As, Zn, Cu, Fe, Mn, Si y Al. Posteriormente sobre el filtro se lavaron las muestras, con agua desionizada. Las muestras tratadas se identificaron como (MT) y las muestras no tratadas como (MNT). Se recuperó el agua de lavado y se secó el suelo filtrado a una temperatura de

$40^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Sobre el suelo filtrado se determino la bioaccesibilidad del Pb, Cd, As, Zn y Cu con el método descrito en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (anexo 4). Finalmente se procedió a guardar el suelo sobrante con identificación de la muestra y fecha. La prueba de estabilización se esquematiza en la Figura 12, mientras que en la Figura 13 se presenta un esquema metodológico de las pruebas y análisis realizados.

### Prueba de estabilización.

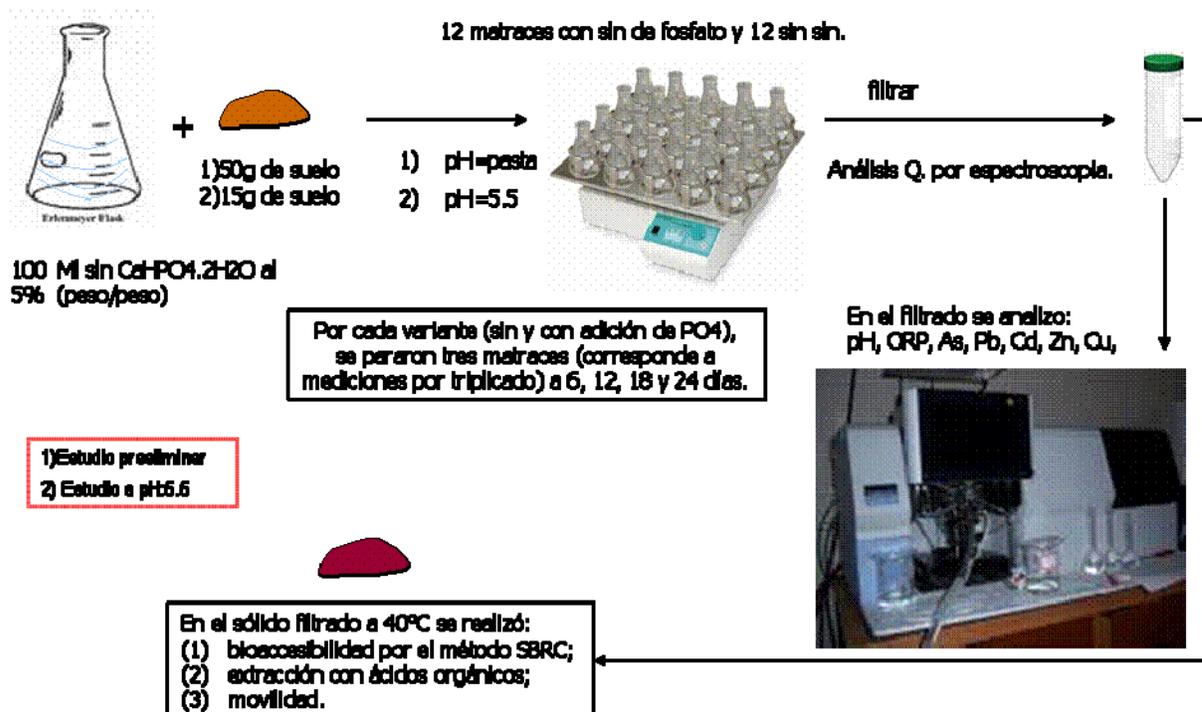


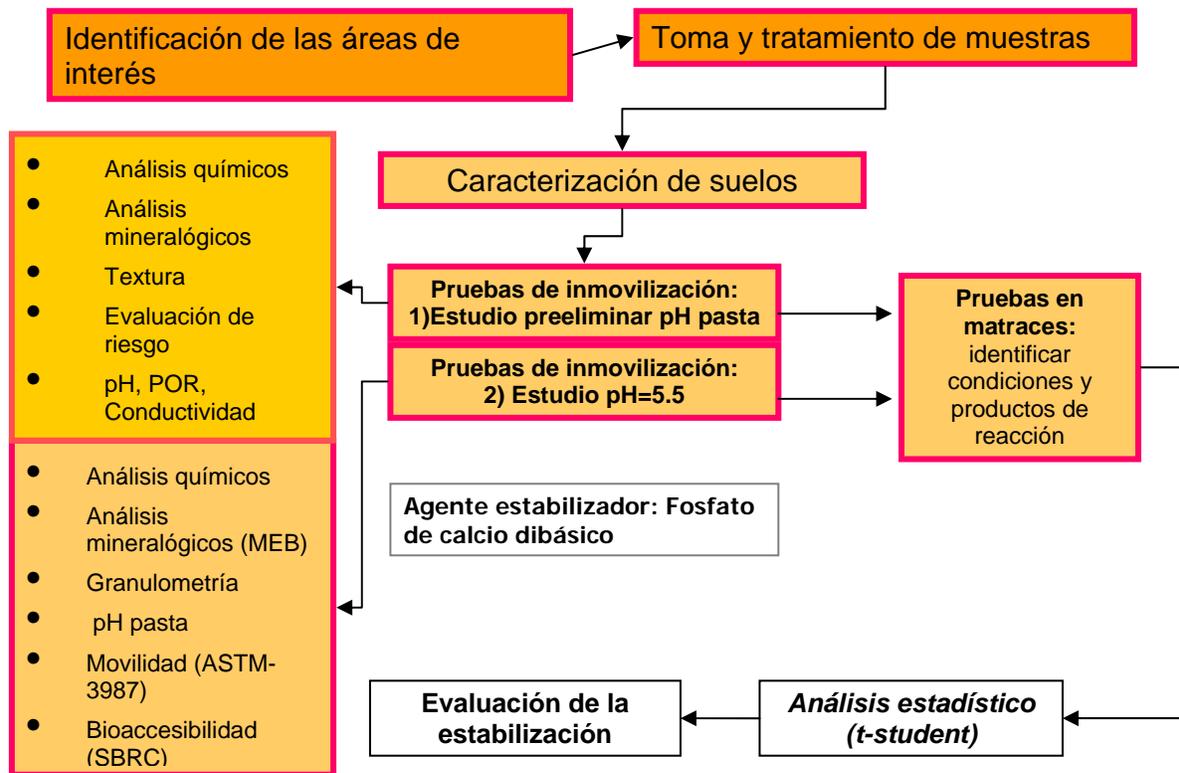
Figura 12. Descripción de la prueba de estabilización con  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  de suelos contaminados.

#### 4.4.2 Estudio a pH=5.5

Se empleo  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  al 5% (peso/peso) en matraces agitados (anexo 8) con una densidad de pulpa de 15% (peso/volumen): 15g de muestra de suelo suspendidos en 100ml de solución con fosfato, dentro de matraces erlenmeyer de 250mL. Se evaluó la cinética de estabilización a un valor de  $\text{pH} = 5.5$ . Acidificando con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se colocaron 12 matraces con adición de  $5\% \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a pH 5.5 y 12 matraces sin adición de  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

manteniendo el pH a 5.5, las muestras tratadas se identificaron como (MT) y las no tratadas como (MNT). Por cada variante (sin y con adición de  $PO_4$ ), se pararon tres matraces (corresponde a mediciones por triplicado) a 6, 12, 18 y 24 días.

Se recuperó la solución de cada matraz por filtración, se analizó: pH, ORP, As, Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Fe(II), Ca. Se secó el sólido filtrado a 40°C para realizar pruebas: (1) bioaccesibilidad por el método descrito en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (anexo 4); (2) extracción con ácidos orgánicos (anexo 5); (3) movilidad de EPT (anexo 6). La prueba de estabilización para este estudio se esquematiza por igual en la Figura 12, mientras que la evaluación de la eficiencia de la estabilización de los suelos contaminados en la Figura 14.



**Figura 13.** Esquema metodológico del procedimiento experimental para el desarrollo de pruebas y análisis sobre las muestras de suelo contaminado.



Figura 14. Esquema sobre la evaluación de la eficiencia del método de estabilización.

#### 4.5 Prueba de movilidad EPA 1312.

La muestra se mezcla con agua que simula agua metéorica, y es agitada en un matraz para permitir la disolución de las fases minerales solubles contenidas. La solución se colecta al final de la prueba, se filtra y analiza para medir parámetros inmediatos (pH, alcalinidad, acidez, sulfatos y conductividad) y el contenido de metales (anexo 6).

#### 4.6 Prueba de bioaccesibilidad

Se empleó el procedimiento descrito en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para determinar la bioaccesibilidad de EPT's. Esta prueba emplea glicina como reactivo extractante simulando *in vitro* una digestión del suelo. Esta prueba se realizó para definir la fracción total del contaminante que se disuelve en el estomago y esta disponible para la absorción durante su tránsito a través del intestino delgado (anexo 4).

#### 4.7 Prueba de fitoaccesibilidad

La prueba de fitoaccesibilidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT) se realiza mediante el contacto con una mezcla de ácidos orgánicos de bajo peso molecular. Se realizó mediante el empleo de una solución sintética (Tabla 9) que simula la composición de ácidos carboxílicos caracterizados de los exudados de raíces de trigo obtenidos en cultivos hidropónicos a pH de 4.5 (Cieslinski y Van-Ress, 1998).

**Tabla 9.** Batería de ácidos orgánicos de bajo peso molecular empleados para la prueba de fitoaccesibilidad (Vázquez, 2007).

Concentración (mmol)	Fración mol (X)	Ácido orgánico
1.94	0.35	Succínico
0.043	0.01	Oxálico
0.012	0.00	Fumárico
0.0398	0.01	Málico
0.0263	0.00	Tártarico
0.006	0.00	Cítrico
2.898	0.53	Acético

#### 4.8 Evaluación de Riesgo

Se llevó a cabo mediante la metodología para la identificación y evaluación de riesgos para la salud en sitios contaminados empleando propuesta por CEPIS-OPS (Díaz-Barriga y col, 1999). La evaluación de riesgo a la salud es una metodología que le da una magnitud a la probabilidad que existe para que una sustancia potencialmente tóxica genere un daño adverso a la salud.

*a) Cálculos de estimación de la exposición al suelo de estudio contaminado con EPT.* Para estimar la dosis de exposición de EPT que esta siendo absorbida por un menor expuesto a estos suelos y en caso de ingesta de una determinada cantidad de suelo, se requieren conocer distintos parámetros tales como el factor de exposición del niño, es decir, el tiempo que este pasa expuesto semanalmente al medio contaminado (suelo), el peso corporal del

niño, y respecto al suelo, la tasa de ingesta diaria, la concentración total de EPT y finalmente la fracción de EPT bioaccesible.

El cálculo de dosis de exposición es el siguiente:

$$DE(\text{mg} / \text{kg} / \text{día}) = \frac{\text{Conc}(\text{mg} / \text{kg}) \times \text{TI}(\text{mg}/\text{día}) \text{FCU}(1 \times 10^{-6} \text{ kg} / \text{mg})}{\text{PC}(\text{Kg})} (\text{FE})(\text{FB})$$

Donde:

**DE.** Dosis de exposición que esta estimándose.

**Conc.** Concentración del contaminante en el medio ambiental seleccionado.

**TI.** Tasa de ingestión diaria de suelo.

**FCU.** Factor de corrección de unidades.

**PC.** Peso corporal

**FE.** Factor de exposición.

**FB.** Bioaccesibilidad de EPT en términos de fracción.

*b) Cálculo de índice de riesgo.* Una vez realizado el cálculo de la Dosis de Exposición estimada en el sitio de estudio, se pueden comparar estos valores contra una *RfD* o dosis de referencia a partir del cual se presenta un efecto en salud adverso. Estas dosis *RfD* han sido calculadas por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S.EPA, 2006) y existen para distintos elementos como As, Cd y Zn, en distintos medios (agua, suelo, alimento, etc.). En su defecto se pueden utilizar los Niveles de Menor Riesgo ó MRL (*Minimum Risk Level*) de la Agencia Para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) para su comparación. El índice de riesgo es un factor que resulta de dividir la dosis estimada entre la dosis de referencia o la dosis de riesgo mínimo. Es decir, entre más alto sea este factor, será mayor el riesgo individual de desarrollar el efecto adverso asociado. Sin embargo, el riesgo es aceptable si el Índice de Riesgo no supera el factor de incertidumbre empleado en el cálculo del *RfD* o *MRL*.

c) *Cálculos de EMEG*. En una Evaluación de Riesgo a la Salud el criterio utilizado en la definición de los contaminantes críticos es que la concentración ambiental del contaminante supere la Guía de Evaluación para Medios Ambientales (EMEG por sus siglas en inglés) que no necesariamente son valores iguales o cercanos a las Concentraciones de Referencia Totales (CR<sub>T</sub>). Estos valores EMEG han sido propuestos por la Agencia Para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, 2006). Es importante aclarar que la EMEG no es una norma ambiental, sino que sirve como referencia para definir los contaminantes críticos de un sitio. El uso de la EMEG se fundamenta en el hecho de que para su cálculo se toma en cuenta la dosis del contaminante que no causa daño.

#### **4.9 Evaluación del Riesgo (IEUBK)**

Se empleo el programa IEUBK win32 versión 1.0 (*Syracuse Research Corporation-USEPA, EU 2002*) para realizar distintos cálculos referentes a la bioaccesibilidad del plomo y al riesgo que representa el suelo contaminado, antes y después del tratamiento.

El objetivo de este modelo biocinético integrado de exposición e ingesta (IEUBK por sus siglas en inglés) de plomo en niños, es la predicción de las concentraciones de plomo en sangre en niños expuestos a varias fuentes y a diversas rutas. El modelo es un proceso de cuatro etapas donde matemática y estadísticamente se relaciona la exposición ambiental de plomo a las concentraciones de plomo en sangre para una población infantil de 0-84 meses de edad (EPA, 2006). Para plomo se realizó la estimación de riesgo empleando el programa IEUBK porque no existe una dosis umbral para este elemento (ATSDR, 1993) ya que este elemento se considera tóxico a cualquier dosis.

#### **4.9 Análisis estadístico**

a) *T-student*. La prueba *t* de Student como todos los estadísticos de contraste se basa en el cálculo de estadísticos descriptivos: el número de observaciones, la media y la desviación típica en cada grupo. A través de estos estadísticos previos se calcula el estadístico de contraste experimental. Con la ayuda de unas tablas se obtiene a partir de dicho estadístico

el p-valor. Si  $p < 0,05$  se concluye que hay diferencia entre los dos tratamientos. En este caso se realizó la prueba con el programa Statistica V6. Las hipótesis o asunciones para poder aplicar la  $t$  de Student son que en cada grupo la variable estudiada siga una distribución Normal y que la dispersión en ambos grupos sea homogénea (hipótesis de homocedasticidad=igualdad de varianzas). Si no se verifica que se cumplen estas asunciones los resultados de la prueba  $t$  de Student no tienen ninguna validez. Se puede describir la prueba  $t$  de Student como aquella que se utiliza en un modelo en el que una variable explicativa variable independiente intenta explicar una variable respuesta.

*b) Gráfica de Caja y bigotes.* Un gráfico de este tipo consiste en un rectángulo (caja), donde los lados más largos muestran el recorrido intercuartílico (RIC). Este rectángulo está dividido por un segmento vertical que indica donde se posiciona la mediana y por lo tanto su relación con los cuartiles primero y tercero, el segundo cuartil coincide con la mediana.

Este tipo de gráfico nos proporciona información con respecto a la simetría o asimetría de la distribución. Se utilizan los siguientes criterios: si la mediana está en el centro de la caja o cerca de él, constituye un indicio de simetría de los datos, si la mediana está considerablemente más cerca del primer cuartil indica que los datos son positivamente asimétricos y si está más cerca del tercer cuartil, señala que los datos son negativamente asimétricos. Asimismo, la longitud relativa de los bigotes se puede emplear como un indicio de su asimetría. Al compararse dos grupos con este tipo de gráfico para observar si hay diferencia o no entre los grupos, las cajas y su recorrido intercuartílico no deberán cruzarse.

*c) Evaluación de la eficiencia.* Una vez realizadas las pruebas de estabilización se procedió a comprobar si existió o no una disminución sobre distintos parámetros como lo son la bioaccesibilidad, fitoaccesibilidad y geodisponibilidad de los EPT's, así mismo se evaluó si existió variación importante entre el pH, POR y la conductividad debido al tratamiento. Para realizar estas comparaciones se obtuvieron graficas de caja y bigotes y pruebas  $t$  student empleando el programa *statistica* V 6.0.

## **V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

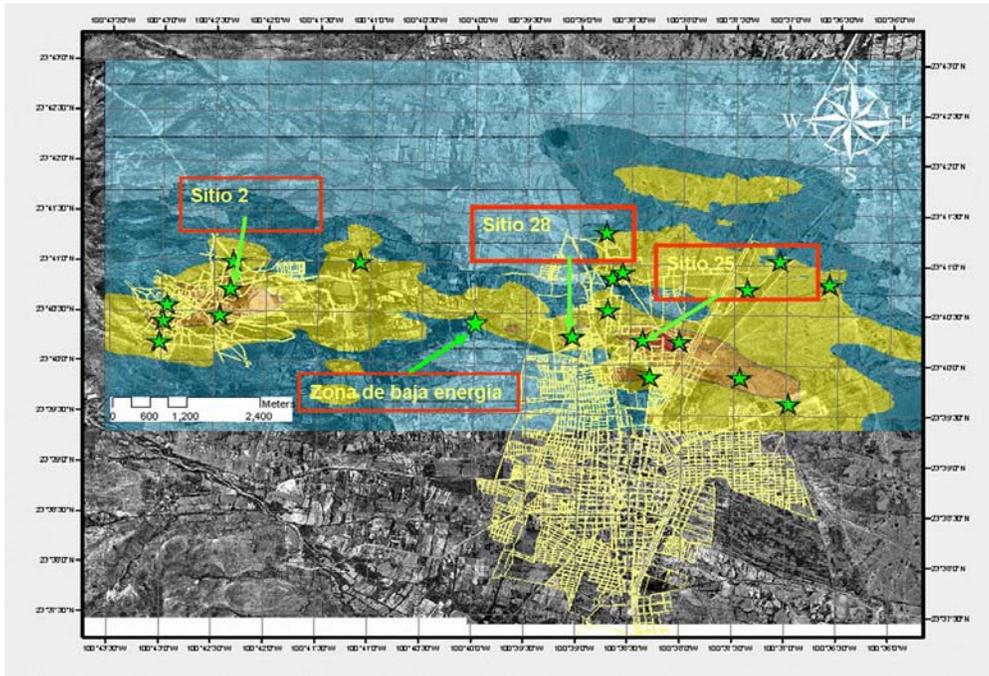
### **5.1 Identificación de áreas prioritarias para remediación de suelos**

Se realizó un recorrido por el sitio (municipios de Matehuala y Villa de la Paz) para identificar las áreas prioritarias donde se aplicaría la remediación de suelos contaminados a implementar en el sitio. La selección de áreas se determinó con base en la siguiente información:

- 1) La evaluación sobre niveles de contaminación ambiental (Razo, 2002; Razo, 2006).
- 2) El estudio de la bioaccesibilidad de los contaminantes en suelos del sitio (Téllez, 2005; Razo, 2006).
- 3) La evaluación preliminar de Riesgo a la salud de la población infantil expuesta a los contaminantes (Razo, 2006).

Con base a ello, se propuso realizar el estudio en cuatro áreas específicas: a) zona denominada como de baja energía de depósito y alta concentración de contaminantes presumiblemente dispersados desde la presa de jales de la operación de beneficio de minerales reciente (Razo y col., 2004); b) zona en el área urbana de Villa de la Paz, donde se colectó la muestra de suelo 2, que correspondería a suelos presumiblemente impactados por residuos mineros históricos (Gamiño y col., 2007); c) zona en el área urbana de Matehuala, donde se colectó la muestra de suelo 25, presumiblemente impactada por residuos metalúrgicos históricos (Razo, 2002); d) zona en el área rural entre Villa de la Paz y Matehuala, donde se colectó la muestra de suelo 28 (Figura 15).

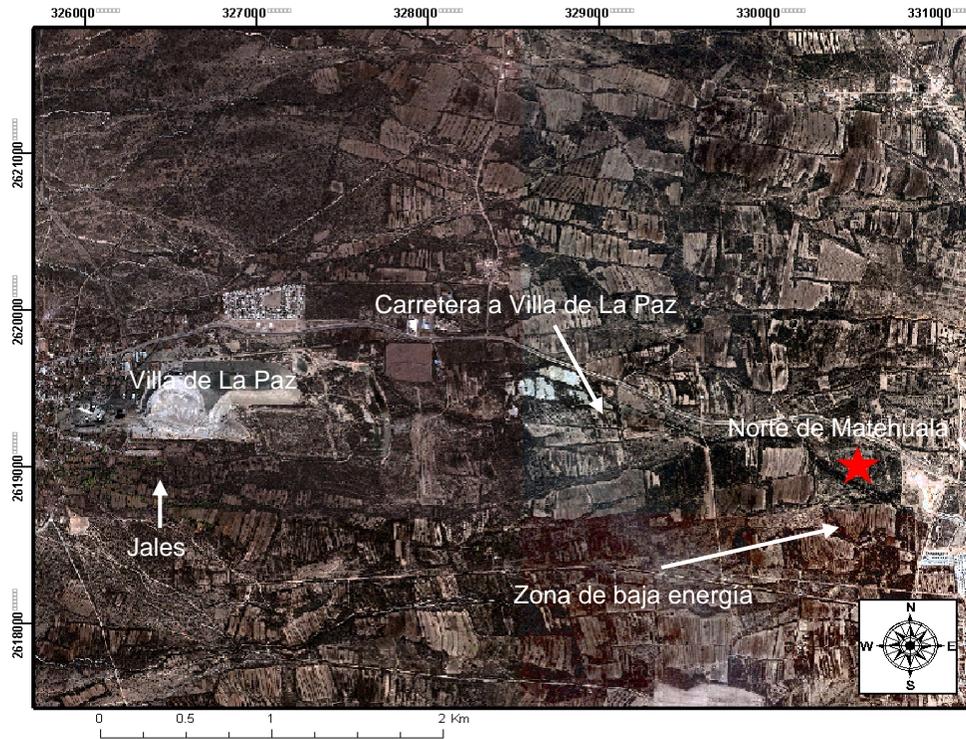
Respecto a los estudios realizados, con las muestras procedentes de la zona de baja energía, se realizó el estudio preliminar a pH natural del suelo (pH 8 - 8.5), mientras que para las muestras 2, 25 y 28 se sometieron al estudio de estabilización con un valor de pH de 5.5.



**Figura 15.** Ubicación de sitios de muestreo sobre el mapa de isoconcentración de Plomo.

## 5.2 Estudio preliminar sobre la disminución de la bioaccesibilidad de los contaminantes, promovida por la adición de $\text{CaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como agente estabilizador.

Se realizó un estudio preliminar en la zona de baja energía ubicada entre los municipios de Villa de la Paz y Matehuala, con coordenadas UTM X 330500.58, Y 2619018.16, la cual está representada en el mapa de la Figura 16 con una estrella roja. Esta zona contiene altas concentraciones de metales pesados y As, además coincide en su ubicación con las zonas de alto riesgo con respecto al Pb y As. En esta zona, se recolectaron 3 muestras mediante un muestreo dirigido en la zona de baja energía (Figuras 16 y 17).



**Figura 16.** Localización de la muestra procedente de la zona de baja energía empleada en el estudio preliminar (estrella roja) .



**Figura 17.** Detalle de la zona de muestreo, identificada como de baja energía.

Las concentraciones obtenidas de los diferentes elementos analizados posteriores a la digestión total recuperable son los siguientes.

**Tabla 10.** Concentración total promedio recuperable de metales y As (**mg/Kg**) en tres muestras de suelo procedentes de la zona de baja energía.

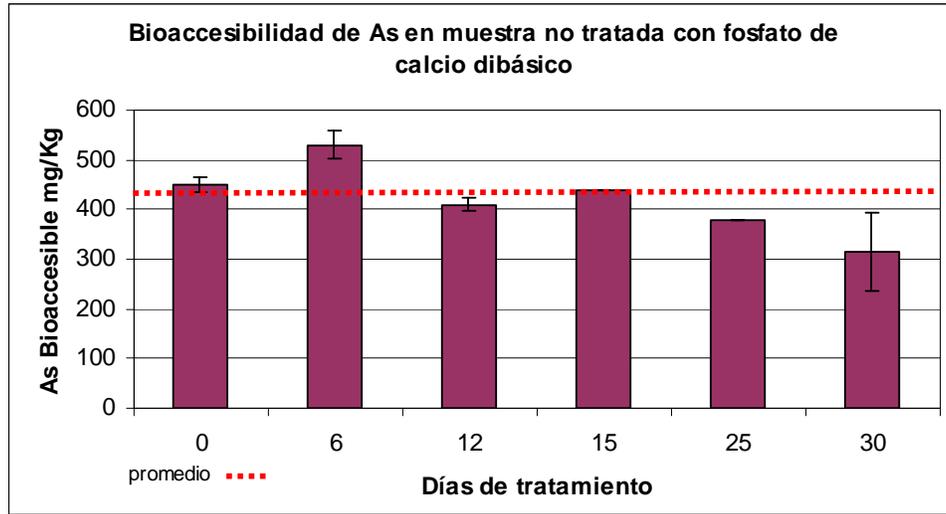
<b>muestra</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>As</b>
Zona de baja energía	956 ±18	43 ±2	2333 ±45	1093 ±28	7180 ±53
Basal (Chipres, 2008)	80	3	122	409	190

Se puede observar que las concentraciones de estos elementos son elevadas, con respecto al estudio de concentraciones basales (Tabla 10), en particular la concentración del arsénico. A esta muestra se le adicionó  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  reactivo como agente estabilizador a diferentes intervalos de tiempo, así mismo se realizaron mediciones de pH, ORP (potencial óxido-reducción) y conductividad, sobre muestras tratadas y no tratadas con el agente estabilizador durante el tiempo de prueba preliminar. Estos parámetros permiten observar la variación de los mismos respecto a las muestras no tratadas, correlacionando aspectos relacionados con la movilidad, bioaccesibilidad y fitoaccesibilidad de los elementos en estudio, así como del detrimento de la calidad del suelo.

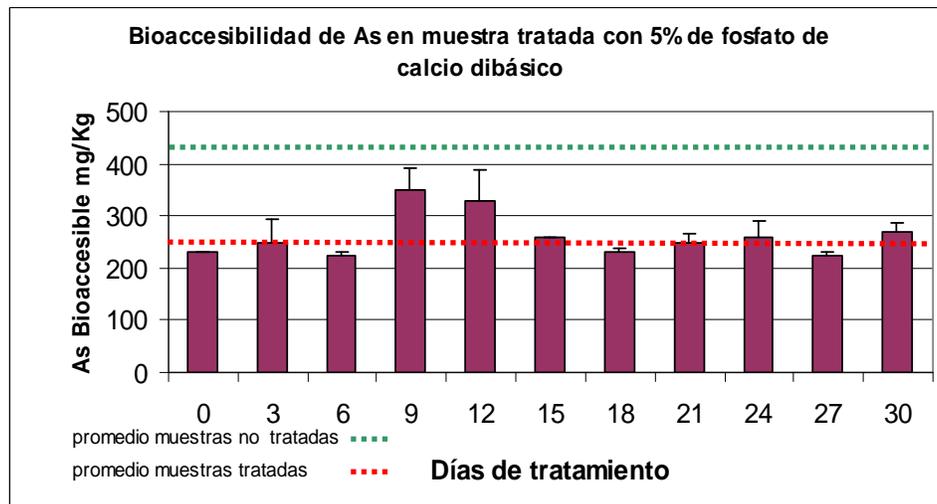
### 5.2.1 Estudio del arsénico (As)

*a) Reducción de la bioaccesibilidad de As.* En cuanto a los resultados de bioaccesibilidad de la prueba se obtuvo lo siguiente:

La muestra original contiene 7180 mg/kg As, significativamente superior al nivel basal regional reportado para el Valle de Matehuala de 190 mg/kg As (Chiprés, 2008), lo cual representa una evidencia de impacto en el suelo. En las muestras no tratadas (MNT), con fosfato de calcio dibásico (n=18), después de finalizada la prueba SBRC, se obtuvo un promedio de la concentración bioaccesible de As de  $420 \pm 68$  mg/kg, que representa 5.8% del total (Fig. 18).



**Figura 18.** Bioaccessibilidad de As (en mg/Kg) en muestra no tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.



**Figura 19.** Bioaccessibilidad de As (en mg/Kg) en muestra tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.

En el grupo de muestras tratadas (MT), con fosfato de calcio dibásico (n=18), se obtuvo un promedio para la concentración bioaccesible de As de  $260 \pm 46$  mg/kg, lo que representa el 3.6% del total (Fig. 19). La diferencia entre la concentración de As bioaccesible en el grupo MNT respecto del MT se encuentra en una relación de 2 a 1.-De manera complementaria,



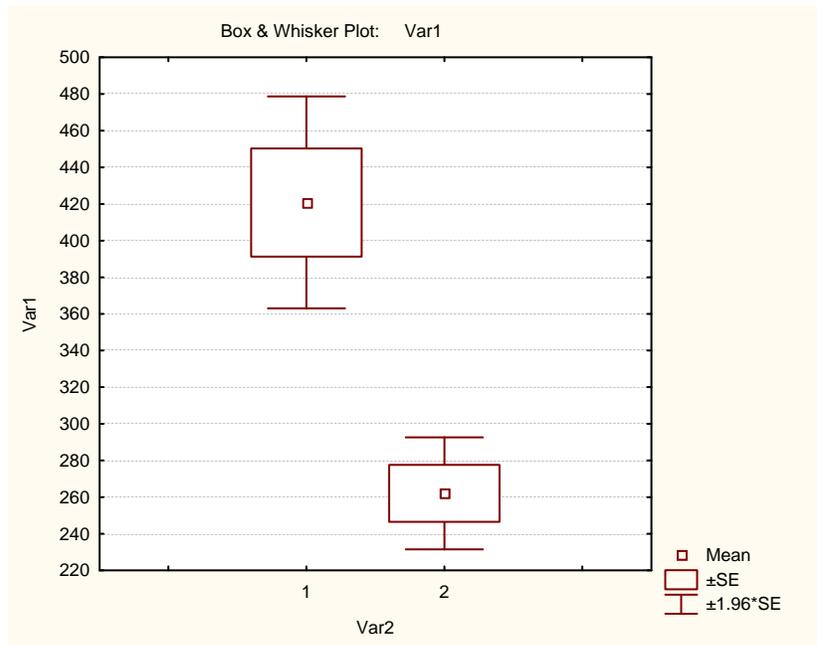
Por otro lado, también se realizó la comparación molar entre los grupos MT y MNT para calcular el porcentaje de reducción molar causada por la estabilización empleando fosfatos. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Cabe resaltar que se obtuvo la mayor reducción de As bioaccesible debido a la estabilización con fosfatos al sexto día, con una reducción del 57.7%. La menor reducción atribuible al fosfato se observó a los 30 días, con un valor de 12% de reducción del As bioaccesible.

**Tabla 11.** Comparación de la reducción de As bioaccesible durante los días de prueba.

Días de tratamiento	mg/kg As sin PO <sub>4</sub>	mg/kg As con PO <sub>4</sub>	mmol/kg As sin PO <sub>4</sub>	mmol/kg As con PO <sub>4</sub>	Diferencia entre los tratamientos (mmol/kg As)	% mmol estabilizado por fosfatos
0	450	230	3.22	1.644	1.573	48.9
6	520	220	3.72	1.573	2.144	57.7
12	405	330	2.89	2.359	0.536	18.5
15	425	260	3.04	1.858	1.179	38.8
25	390	260	2.79	1.858	0.929	33.3
30	310	270	2.22	1.930	0.286	12.9

*b) Análisis estadístico de resultados.* Se realizó la gráfica de caja con la finalidad de observar la posible diferencia entre los grupos, los datos empleados para realizar las gráficas son las desviaciones estándar y las medias de cada grupo. En la gráfica se puede observar que las cajas no se cruzan, lo cual indica que estadísticamente existe una diferencia entre ambos grupos debido al tratamiento (Fig 20). Se realizó el análisis de *t* de student y respecto a la diferencia entre la bioaccesibilidad en ambos grupos se obtuvieron resultados que confirman el anterior análisis estadístico (Tabla 12). Debido a que el valor de *P* es menor a 0.05, se puede establecer una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los dos grupos, lo cual corrobora la información antes presentada con la gráfica de caja y bigotes (Box Plot).



**Figura 20.** Diferencia de bioaccesibilidad de As entre los grupos tratado (2) y no tratado (1) con fosfato de calcio dibásico.

**Tabla 12.** Resultados de la prueba t de student para bioaccesibilidad de As entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

	<b>Media grupo no tratado</b>	<b>Media grupo tratado</b>	<b>Valor de t</b>	<b>p</b>
Bioaccesibilidad As	420	262	4.75	0.0007

c) *Evaluación de riesgo.* Se empleo la metodología de evaluación de riesgo en salud propuesta por la SEPIS-OPS (Díaz-Barriga y col., 1999) en la cual se utilizan los cálculos de estimación de la exposición al suelo contaminado con arsénico. Para estimar la dosis de exposición al arsénico en infantes expuestos a los suelos contaminados, se requieren conocer el tiempo de exposición semanal al medio contaminado (factor de exposición del niño), el peso corporal del niño, la tasa de ingesta diaria, la concentración total de arsénico y la fracción de As bioaccesible.

Para el suelo de estudio en esta etapa preliminar se tiene una concentración total de 7180 mg/kg As, siendo la fracción bioaccesible para el grupo MNT de 5.8% y para el grupo MT

de 3.6%. Se considera un peso corporal de 25 kg para niños de entre 6 y 9 años, sin embargo se plantean dos factores de exposición probables: [1] de 4 horas diarias de lunes a viernes y de 6 horas entre sábado y domingo; y [2] 6 horas diarias de lunes a viernes y 8 horas los fines de semana. Este factor de exposición se calcula dividiendo el número de horas de la semana que pasa el niño expuesto al suelo impactado entre el número total de horas en la semana, en este caso se obtiene un factor de exposición para la opción [1] de 0.19 y para la opción [2] de 0.27.

De una manera similar, se consideran dos posibles tasas de ingesta: [1] de 200 mg/día (recomendada por U.S.EPA, 2006); y [2] de 350 mg/día (propuesta por Díaz-Barriga y col., 1999). En el cálculo de la dosis de exposición (*DE*, Ec. 1), es necesario, además, emplear un factor de corrección de unidades de  $1 \times 10^{-6}$  kg/mg. Los resultados del cálculo de la dosis de exposición se presentan en la Tabla 13:

**Tabla 13.** Comparación de Cálculo de Dosis Estimada de As para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico.

FE y TI	Dosis de Exposición estimada Grupo no tratado (mg/kg/día)	Dosis de Exposición estimada Grupo tratado (mg/kg/día)
0.27 y 200 mg/día	$8.9 \times 10^{-4}$	$5.58 \times 10^{-4}$
0.27 y 350 mg/día	$1.57 \times 10^{-3}$	$9.7 \times 10^{-4}$
0.19 y 200 mg/día	$6.3 \times 10^{-4}$	$3.93 \times 10^{-4}$
0.19 y 350 mg/día	$1.11 \times 10^{-3}$	$6.89 \times 10^{-4}$

Como se puede observar en la tabla anterior las dosis de exposición estimadas para el grupo MT superan en todos los casos al grupo MNT. Esto sugiere que el tratamiento al tener un efecto sobre la bioaccesibilidad del As en este grupo de muestras, también disminuye la dosis de exposición que estará siendo absorbida por los niños del sitio de estudio después de realizar la estabilización.

d) *Cálculo de índice de riesgo.* En el caso de arsénico se procedió a comparar la dosis de referencia (*RfD*) de  $3 \times 10^{-4}$  mg/kg/día asociada a lesiones dérmicas (hiperpigmentación y

queratosis) por exposición crónica a As vía oral (U.S.EPA, 2006). Para arsénico, el valor de la RfD es igual a la de Menor Riesgo (MRL) asociada a una exposición crónica por vía oral (ATSDR, 2006). También se comparo la *DE* contra una MRL (0.005 mg/kg/día) asociada a efectos gastrointestinales para exposición aguda. A pesar de que el As es un cancerígeno reconocido (ATSDR, 2006), no se tomó en consideración el riesgo cancerígeno debido a que la estimación de las dosis de exposición se realizó empleando datos asociados a población infantil la cual se considera que está en mayor riesgo.

Para el As, se considera que el riesgo es significativo cuando la dosis estimada es tres veces mayor que la *RfD* o *MRL* considerando el efecto de lesiones dérmicas (USEPA 2006; ATSDR 2006) y 10 veces mayor cuando se consideran efectos gastrointestinales (ATSDR, 2006). La Tabla 14 presenta los resultados de los índices de riesgo para cada grupo y estimados de acuerdo a lo descrito previamente.

**Tabla 14.** Comparación de Índices de Riesgo para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico considerando una MRL  $3 \times 10^{-4}$  mg/kg/día para lesiones dérmicas.

Factor de Exposición (FE) y Tasa de Ingesta (TI)	Índice de Riesgo Grupo no tratado	Índice de Riesgo Grupo tratado
0.27 y 200 mg/día	3	1.8
0.27 y 350 mg/día	5.2	3.2
0.19 y 200 mg/día	2.1	1.3
0.19 y 350 mg/día	3.7	2.3

Se puede observar que en todos los casos, el Índice de Riesgo (para el efecto de hiperqueratosis causado por As) se ve disminuido en el grupo tratado, entrando en el margen de incertidumbre de 3 en prácticamente todos los casos, excepto el que considera un mayor tiempo de exposición y de tasa de ingesta. En este último, dicho margen se ve ligeramente rebasado. Es importante resaltar que a pesar de que la concentración de As en el suelo es muy alta (7180 mg/kg), debido a su baja bioaccesibilidad, el índice de riesgo es bajo en las muestras tratadas. Sin embargo, en las MNT, los escenarios que comprenden la mayor dosis de ingesta sobrepasan el margen de 3 y se considera que existe el riesgo por

parte de la población expuesta de presentar el efecto debido a la dosis que está siendo absorbida.

Con respecto a malestares gastrointestinales y de acuerdo a los índices de riesgo calculados (Tabla 15), entre ambos grupos, se puede concluir que no existe riesgo, dado que los valores se encuentran muy por debajo del margen de incertidumbre de 10. Sin embargo, es conveniente mencionar que el índice de riesgo disminuyó en las MT en todos los escenarios de tasa de ingesta y factor de exposición considerados.

**Tabla 15.** Comparación de Índices de Riesgo para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico considerando una MRL 0.005 mg/kg/día para malestares gastrointestinales.

<b>Factor de Exposición (FE) y Tasa de Ingesta (TI)</b>	<b>Índice de Riesgo Grupo no tratado</b>	<b>Índice de Riesgo Grupo tratado</b>
0.27 y 200 mg/día	0.17	0.11
0.27 y 350 mg/día	0.31	0.19
0.19 y 200 mg/día	0.12	0.07
0.19 y 350 mg/día	0.22	0.13

e) *Cálculos de EMEG.* Para efectos de este trabajo se usará la dosis de referencia de la EPA (*RfD*) de  $3 \times 10^{-4}$  mg/kg/día de As, calculada a partir de la dosis de exposición en la que se presenta el primer efecto adverso. Sustituyendo se calculan dos valores de EMEG, uno considera una tasa de ingesta mayor de 0.00035 kg (Díaz-Barriga y col., 1999) y el otro considera una tasa de ingesta moderada de 0.0002 kg (U.S. EPA, 2006). De esta manera se obtiene los valores EMEG considerados para hiperqueratosis causado por exposición a arsénico (Tabla 16):

**Tabla 16.** Valores EMEG considerados para el efecto hiperqueratosis causado por exposición a As.

<b>EMEG considerando TI de 0.0002 kg</b>	<b>EMEG considerando TI de 0.00035 kg</b>
21.43 (mg As/kg)	37.5 (mg As/kg)

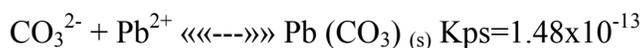
Estos valores de EMEG podrían ser considerados como los niveles necesarios de limpieza en el sitio para el caso del As, sin embargo, como ya se demostró anteriormente, una disminución en la bioaccesibilidad causada por la estabilización química del As disminuye la dosis estimada de exposición y por ende el índice de riesgo. Sin embargo estos valores resultan muy bajos si se considera que el nivel de fondo del sitio, que es de 190 mg/kg de As (Chiprés, 2008).

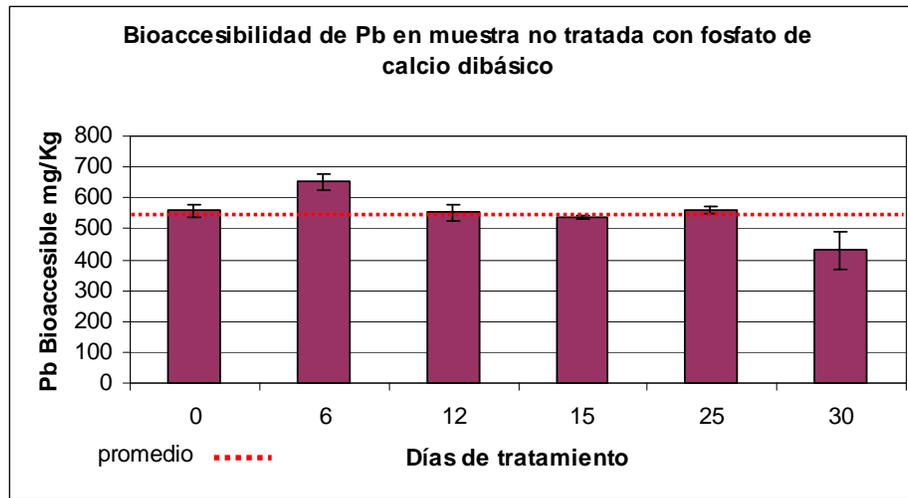
### 5.2.2 Estudio de Plomo (Pb)

*a) Reducción de la bioaccesibilidad.* La muestra original contiene 956 mg/kg Pb total, que es significativamente superior al nivel basal regional reportado para el Valle de Matehuala, que es de 80 mg/kg Pb (Chiprés, 2008), con lo cual se hace evidente el impacto en el sitio por este elemento, causado por las actividades antropogénicas que se han llevado en el mismo. El promedio del grupo MNT (n=18) es de  $550 \pm 66.4$  mg/kg Pb bioaccesible (Fig. 21), lo cual indica que el Pb presenta un porcentaje de bioaccesibilidad de 57.5 %.

Observando las diferencias que se presentan en el grupo MNT, se puede notar que la mayor bioaccesibilidad de Pb ocurre en el día 6, situación similar al caso anterior (As), donde  $652.5 \pm 27.57$  mg/kg Pb permanecen en solución. Después, la bioaccesibilidad del Pb disminuye hasta su menor valor el día 30 con  $430.5 \pm 61.5$  mg/kg Pb, esta diferencia de 222 mg/kg Pb, se puede explicar por los diversos procesos de distribución y redistribución de especies en solución.

El incremento en la bioaccesibilidad de Pb observado al sexto día, podría estar relacionado con la redistribución del mismo hacia fases sensibles a cambios de pH, como es su presencia en fases carbonatadas. En este sentido, los carbonatos disueltos por el agua desionizada podrían estar interaccionando con el Pb en solución formando cerusita de acuerdo a:



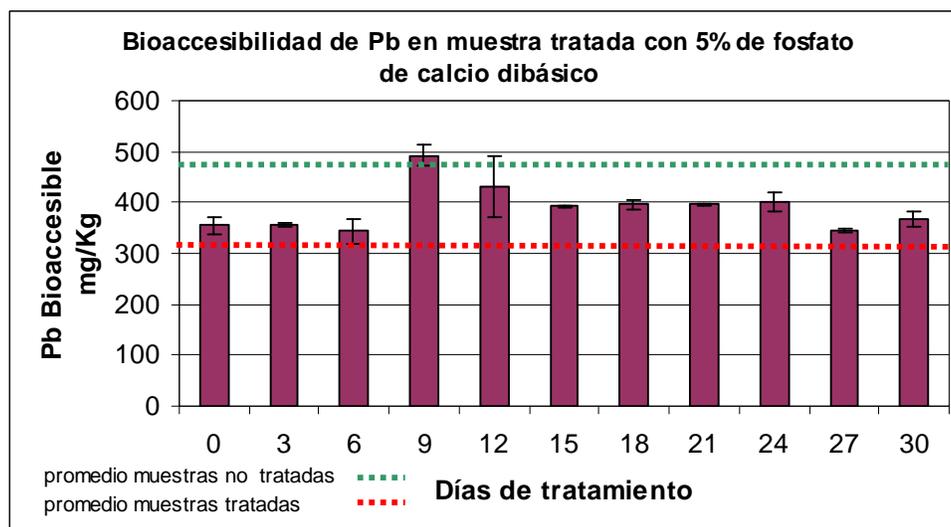


**Figura 21.** Bioaccesibilidad de Pb en muestra no tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.

Esta fase es más sensible de cuantificar como fracción bioaccesible en el protocolo SBRC. El escenario anterior podría presentarse de manera natural en los suelos carbonatados del sitio de estudio.

En el caso de MT, el promedio ( $n=18$ ) bioaccesible de plomo (SBRC) es de  $381 \pm 44.8$  mg/kg Pb (Fig 22). Este valor representa un 39.8% de bioaccesibilidad del Pb respecto a su concentración total; es decir, se presenta una disminución de 17.7 % respecto de MNT, desde el tiempo inicial definido como tiempo 0, que corresponde al tiempo de contacto entre el residuo y la solución estabilizantes de fosfatos empleada.

Cuando se comparan los resultados de bioaccesibilidad de las cinéticas de estabilización de las muestras tratadas, se observa nuevamente que existe un incremento en la bioaccesibilidad (como el observado en las muestras no tratadas pero en contacto con agua desionizada). Este incremento se presenta al noveno día, y puede estar relacionado con la redistribución del plomo adsorbido hacia fases carbonatadas que son posteriormente estabilizadas hacia fases fosfatadas de este elemento. Sin embargo, el efecto es visible debido a que el plomo que se redistribuye proviene de fases ocluidas y los procesos de difusión retrasan el efecto de estabilización por fosfatos.



**Figura 22.** Bioaccesibilidad de Pb en muestra tratada con fosfatos

En cuanto a la comparación molar entre los grupos de MT y MNT, para calcular el porcentaje de reducción molar causada por la estabilización empleando fosfatos, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 17. Nuevamente el día donde se obtuvo la mayor reducción del contaminante debido a la estabilización con fosfatos, en este caso el Pb, sucedió el día 6 con una reducción del 47.69 % de Pb bioaccesible y la menor hacia el día 30 con un valor de 14% de reducción del Pb bioaccesible.

**Tabla 17 .** Comparación de la reducción de Pb bioaccesible durante los días de prueba.

Días de tratamiento	mg/kg Pb sin PO <sub>4</sub>	mg/kg Pb con PO <sub>4</sub>	mmol/kg Pb sin PO <sub>4</sub>	mmol/kg Pb con PO <sub>4</sub>	Diferencia entre los tratamientos mmol/kg Pb	% mmol estabilizado por fosfatos
0	560	360	2.70	1.74	0.97	35.71
6	650	340	3.14	1.64	1.50	47.69
12	540	420	2.61	2.03	0.58	22.22
15	530	395	2.56	1.91	0.65	25.47
25	540	400	2.61	1.93	0.68	25.93
30	420	360	2.03	1.74	0.29	14.29

Los resultados obtenidos entre el día “0” y 9 muestran que en el grupo de MNT al día 6 se solubiliza Pb, caso contrario se observa en la MT, donde para ese día el fosfato parece tener su mayor efecto de estabilización, puesto que sólo se encuentran bioaccesible  $343.25 \pm 23.8$  mg/kg Pb. Sin embargo, el Pb se moviliza al noveno día ( $492 \pm 20.5$  mg/kg Pb), probablemente por la presencia de complejos estables que lo mantienen fuera de solución el resto de los días, donde finalmente al día 30 se encuentran solamente  $366.25 \pm 15.5$  mg/kg Pb. Esto significa que tal vez lo mejor sea detener la prueba al sexto día debido a la obtención de mejores resultados.

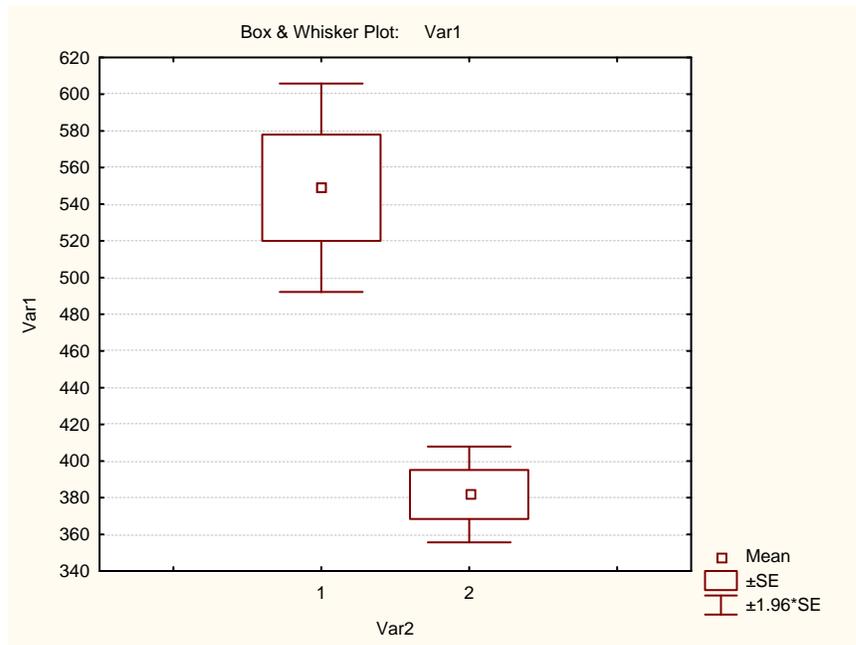
La diferencia entre las desviaciones estándar de los grupos MT y MNT es notable, lo cual indica que hay mayor variación en la cantidad de Pb bioaccesible en el grupo MNT respecto al de MT. La prueba *t* de student indica que existen diferencias significativas entre los tratamientos, así como una disminución de Pb bioaccesible entre ambos grupos.

*b) Análisis estadístico de resultados.* Se realizó la gráfica de caja y bigotes con la finalidad de observar la posible diferencia de Pb bioaccesible entre los grupos MT y MNT (Fig. 23). Estadísticamente se puede notar que ambos grupos son diferentes e incluso existe una diferencia importante entre ellas debido al tratamiento.

Debido a que el valor de P es menor a 0.05 (Tabla 18), se puede establecer una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los dos grupos, lo cual corrobora la información antes presentada con la gráfica de caja y bigotes (Box Plot).

**Tabla 18.** Resultados de la prueba t de student para bioaccesibilidad de Pb entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

	Media grupo no tratado	Media grupo tratado	Valor de t	P
Bioaccesibilidad Pb	548	381	5.23	0.00037



**Figura 23.** Diferencia de bioaccesibilidad de Pb entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

c) *Evaluación del riesgo (IEUBK)*. Para estimar el riesgo para la salud por exposición a Pb, los valores de PbB (plomo en sangre, por sus siglas en inglés) calculados mediante el modelo IEUBK se compararon contra el valor de referencia establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-199-SSA1-2000. Según la norma el valor de 10  $\mu\text{g}/\text{dL}$  se considera como el nivel máximo en niños, mujeres embarazadas y en periodo de lactancia, a partir del cual se requiere ejecutar acciones para abatir los niveles de PbB por debajo de esta concentración (DOF, 2002).

De acuerdo con el CDC (*Centers for Disease Control and Prevention*), estudios recientes sugieren la existencia de efectos adversos en la salud en niños con niveles menores a 10  $\mu\text{g}/\text{dL}$ , sin embargo, no se ha disminuido este nivel debido a que no existen intervenciones clínicas efectivas que disminuyan los niveles de plomo en sangre por debajo de 10  $\mu\text{g}/\text{dL}$ , o que reduzcan el riesgo de efectos adversos al desarrollo. Otra razón se debe a que es difícil

adjudicar a los niños un nivel mayor o menor de 10  $\mu\text{g/dL}$  debido a la inexactitud inherente a las pruebas de laboratorio (CDC, 2006)

Como ya se ha realizado en otros trabajos, donde se evaluó el riesgo a la salud de la población infantil expuesta (Razo, 2006), el modelo IEUBK fue alimentado con la concentración de Pb de la muestra de estudio procedente de la zona de baja energía (956 mg/kg Pb). Por otro lado, debido a que el modelo requiere de información adicional sobre otros medios a los que la población infantil podría estar potencialmente expuesta, se consideraron los mismos parámetros que en la evaluación ya realizada (Razo, 2006):

- Concentración de Pb en aire en exteriores = 0.05  $\mu\text{g/m}^3$
- Tiempo de exposición al aire libre = 6 horas/día
- Ingesta de Pb por dieta = 9.3  $\mu\text{g/día}$
- Consumo promedio de agua = 1 L/día
- Concentración de Pb en agua = 4  $\mu\text{g/L}$
- Factor de ingestión suelo/polvo (porcentaje de suelo que contribuye) = 66 %
- Ingesta total de suelo y polvo = 0.2 g/día y 0.35 g/día

Aquí se presentan los datos de  $\mu\text{g/dL}$  de Pb obtenidos para una ingesta de plomo considerando cuatro escenarios. Los cuales consideran las combinaciones de ingestas de 200 y 350 mg /día para MNT (57.5%) y MT (40.3 %) y cuyos resultados del modelo se resumen en la Tabla 19.

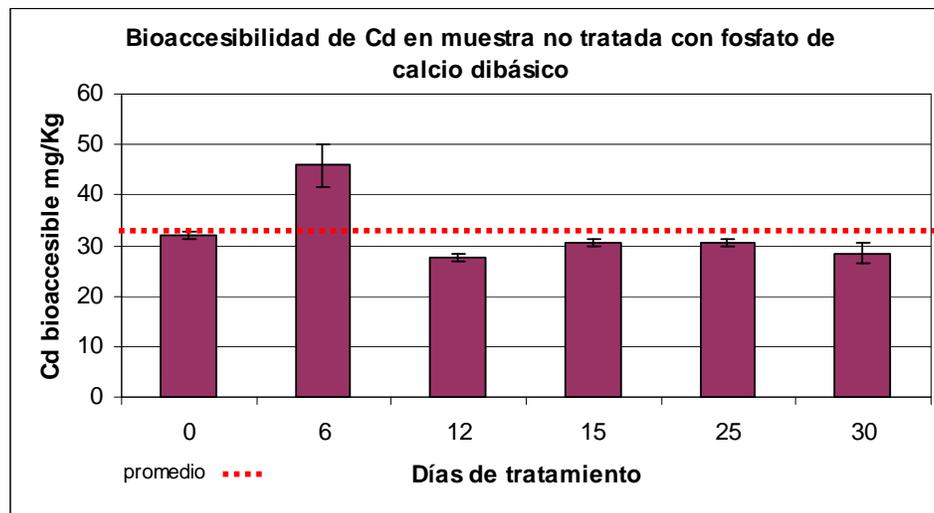
**Tabla 19.** Estimación de concentraciones de Plomo en Sangre (PbB) en muestra tratada y no tratada considerando dos niveles de ingesta de suelo.

<b>Tipo de muestra e ingesta considerada</b>	<b>PbB (<math>\mu\text{g/dL}</math>)</b>
No tratado, 200 mg/día	17.1
Tratado, 200 mg/día	13.6
No tratado, 350 mg/día	24.6
Tratado, 350 mg/día	19.8

Como se puede observar, en todos los casos hubo una disminución de los niveles de plomo en sangre en las muestras estabilizadas con fosfato de calcio dibásico. Sin embargo, estos niveles están por encima del límite establecido de 10  $\mu\text{g/dL}$ , por lo tanto la estabilización *in situ* de Pb con fosfatos debe ir acompañada por otras medidas de intervención para alcanzar el nivel límite establecido por la Norma.

### 5.2.3 Estudio de Cadmio (Cd)

a) *Reducción de la bioaccesibilidad.* La muestra original contiene 43 mg/kg Cd, el cual con respecto al nivel basal regional para el Valle de Matehuala de 3 mg/kg Cd (Chiprés, 2008) representa nuevamente una evidencia de impacto ambiental con este elemento debido a las actividades antropogénicas en el sitio. El grupo MNT (n=18) en promedio presenta un valor de  $32.4 \pm 6.2$  mg/kg Cd bioaccesible. Estos resultados indican que el Cd en promedio tiene una bioaccesibilidad del 75.3 % (Fig. 24), mientras que en el grupo MT (n=18) es de 62% respecto del total, lo que representa una disminución en la bioaccesibilidad del 13%. Este grupo MT presenta un promedio de  $26.8 \pm 1.8$  mg/kg Cd.



**Figura 24.** Bioaccesibilidad de Cd en muestra no tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.

Analizando las diferencias de concentración bioaccesible de Cd en el grupo MNT se encuentra el mismo patrón de solubilidad presente en las gráficas de As y Pb, es decir, en este grupo al día 6 ocurre la mayor bioaccesibilidad de Cd ( $46 \pm 4.24$  mg/kg Cd) y la menor hacia el día 30 ( $28.5 \pm 2.12$  mg/kg Cd). Probablemente esta distribución de especies se deba a la formación de carbonatos de cadmio ( $K_{ps} = [Cd^{2+}][CO_3^{2-}] = 5.2 \times 10^{-12}$ ). En cuanto a las diferencias que se presentan en el grupo de muestras tratadas, en el día 6 ocurre la menor cantidad de Cd bioaccesible ( $24 \pm 0.81$  mg/kg Cd) y el día 9 ocurre un incremento en la bioaccesibilidad del Cd que fue estabilizado probablemente relacionada con la redistribución del mismo hacia fases sensibles a cambios de pH, como es su presencia en fases carbonatadas, similar al comportamiento observado con otros iones (As, Pb), llegando a permanecer bioaccesible  $28.5 \pm 0.7$  mg/kg Cd, para luego disminuir y terminar en un valor casi constante alrededor de los 27 mg/kg Cd.

Cabe resaltar que se obtuvo la mayor reducción de Cd bioaccesible debido a la estabilización con fosfatos al día 6 con una reducción del 47.83% (Tabla 20). La menor reducción atribuible al fosfato se observó a los 30 días con un valor de 6.9% de reducción del Cd bioaccesible.

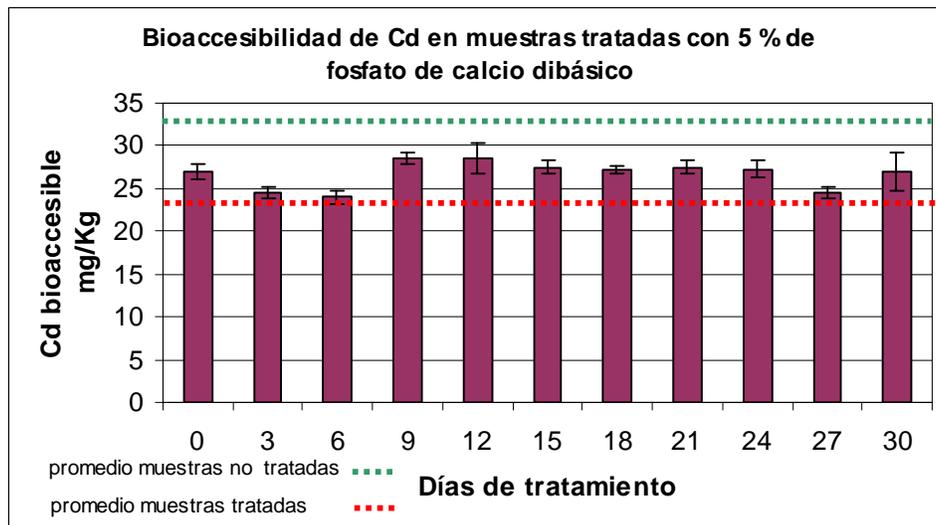
**Tabla 20 .** Comparación de la reducción de Cd bioaccesible durante los días de prueba.

Días de tratamiento	mg/kg Cd sin PO <sub>4</sub>	mg/kg Cd con PO <sub>4</sub>	mmol/kg Cd sin PO <sub>4</sub>	mmol/kg Cd con PO <sub>4</sub>	Diferencia entre los tratamientos	% estabilizado por fosfatos
0	32	27	0.28	0.24	0.04	15.63
6	46	24	0.41	0.21	0.20	47.83
12	26	28	0.23	0.25	-0.02	-7.69
15	30	27	0.27	0.24	0.03	10.00
25	30	27	0.27	0.24	0.03	10.00
30	29	27	0.26	0.24	0.02	6.90

Sin embargo, al día 12 parecería ocurrir una tendencia contraria a los demás días ya que sin adición de fosfatos aparentemente se movilizó menor cantidad de Cd que con la adición de estos, sin embargo al revisar los datos se observa que la desviación estándar al día 12 en el

grupo de muestras tratado es de 1.7 mg/kg Cd, prácticamente la diferencia existente entre uno y otro tratamiento al día 12.

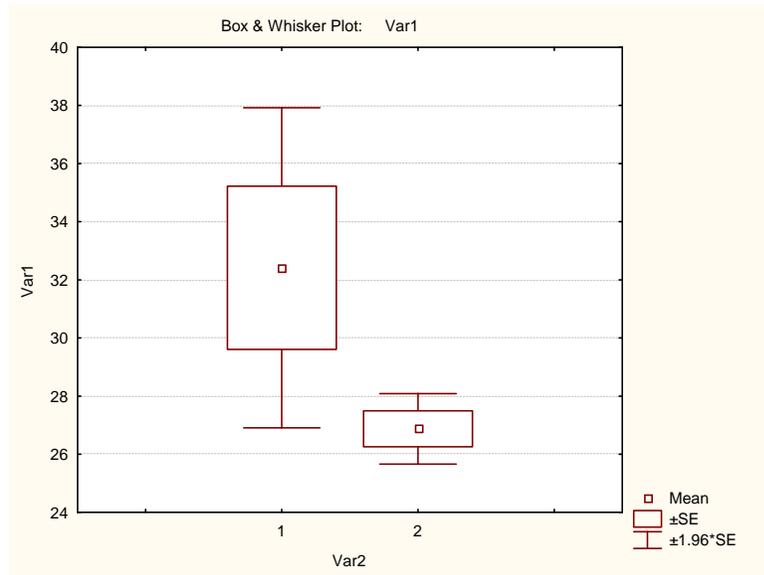
Por otro lado, la diferencia entre las desviaciones estándar de ambos grupos es apreciable, lo cual indica que hay mayor variación en la cantidad de Cd bioaccesible en el grupo MNT respecto de MT. Asimismo, se puede observar una disminución entre los promedios de uno y otro tratamiento. Para establecer una diferencia estadística significativa entre estos dos grupos, se realizó el análisis de t de student. Los datos obtenidos entre ambos grupos están referidos a los días 0, 6, 12, 15, 25 y 30.



**Figura 25.** Bioaccesibilidad de Cd en muestra tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.

*b) Análisis estadístico de resultados.* La gráfica de caja y bigotes demostró que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos respecto a la concentración bioaccesible de Cd (Figura 26). Debido a que el valor de p es menor a 0.05 (Tabla 21) se puede establecer una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los dos grupos, lo cual corrobora la información presentada en la gráfica de caja y bigotes. Como resultado, existe diferencia entre los tratamientos y una disminución del Cd bioaccesible entre los grupos al igual que en los casos anteriores (As, Pb).

En el caso del cadmio, no se realizó evaluación de riesgo, cálculo de índice de riesgo, ni cálculo de EMEG para este elemento por no existir datos de RfD o MRL.



**Figura 26.** Diferencia de bioaccesibilidad de Cd entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

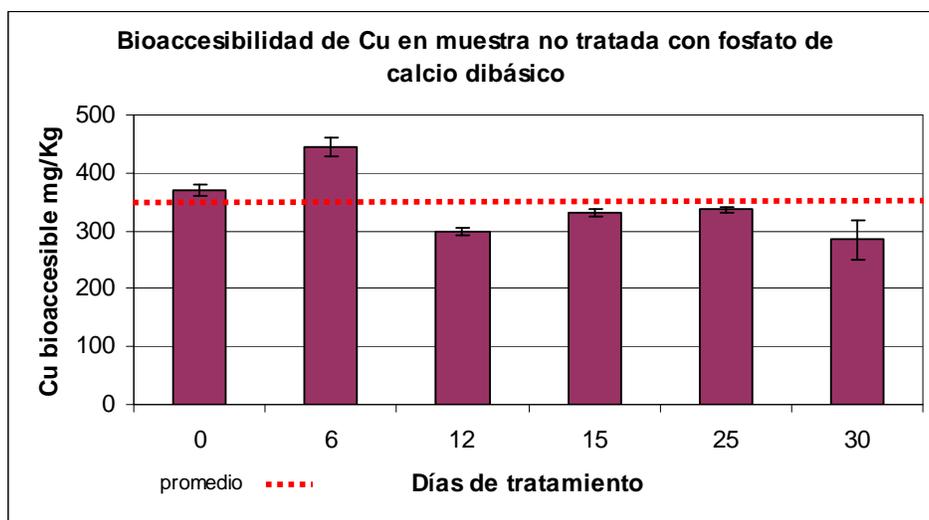
**Tabla 21.** Resultados de la prueba t de student para Bioaccesibilidad de Cd entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

	<b>Media grupo no tratado</b>	<b>Media grupo tratado</b>	<b>Valor de t</b>	<b>p</b>
Bioaccesibilidad Cd	32.41667	26.87500	1.926727	0.0082882

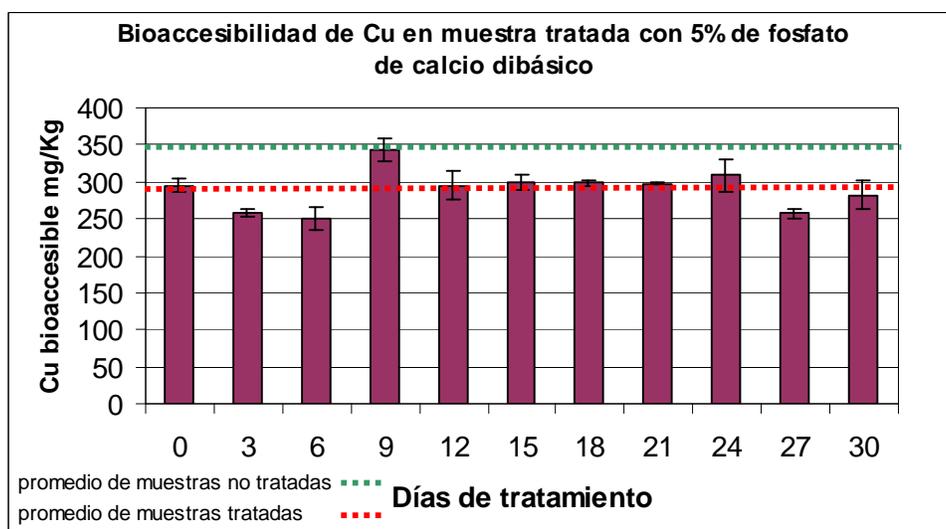
### 5.2.4 Estudio de Cobre (Cu)

*a) Reducción de la bioaccesibilidad.* El contenido de Cu total recuperable en la muestra original es de 1093 mg/kg Cu, con respecto al nivel basal reportado para el Valle de Matehuala de 409 mg/kg (Chiprés, 2008) dicho valor representa evidencia de impacto antropógeno. En el grupo MNT (n=18) se obtuvo un promedio para la concentración bioaccesible de  $347.8 \pm 53.1$  mg/kg (Fig. 27), lo que representa un 31.8% de bioaccesibilidad respecto al contenido total de cobre en la muestra. En cuanto al grupo MT

(n=18), el contenido promedio de Cu bioaccesible es de  $289.1 \pm 26.9$  mg/kg, lo que representa un porcentaje de bioaccesibilidad promedio de 26.4% respecto al contenido total de Cu en la muestra después del tratamiento (Fig 28).



**Figura 27.** Bioaccesibilidad de Cu en muestra no tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.



**Figura 28.** Bioaccesibilidad de Cu en muestra tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.

Se analizaron las diferencias existentes entre las concentraciones de Cu bioaccesible en los diferentes días de prueba para el grupo MNT, donde la mayor concentración de Cu bioaccesible se presenta al día 6 ( $445.5 \pm 16.26$  mg/kg Cu), para posteriormente mantenerse a valores similares al inicial. En cambio, las diferencias de concentración de Cu bioaccesible entre el grupo MT a lo largo de los días de prueba, muestran que la acción de los fosfatos parece disminuir ligeramente la bioaccesibilidad del Cu hasta el día 6 (250 mg/kg Cu, DE  $\pm 14.6$ ), incrementando nuevamente hasta alcanzar valores similares al inicial ( $344 \pm 15.5$  mg/kg Cu bioaccesible). Por otro lado, se realizó la comparación molar entre los grupos MNT y MT para calcular el porcentaje de reducción molar causada por la estabilización empleando fosfatos, tal como se ha realizado en los casos anteriores. Los resultados se muestran en la Tabla 22.

**Tabla 22.** Comparación de la reducción de Cu bioaccesible durante los días de prueba.

Días de tratamiento	mg/kg Cu sin PO <sub>4</sub>	mg/kg Cu con PO <sub>4</sub>	mmol/kg Cu sin PO <sub>4</sub>	mmol/kg Cu con PO <sub>4</sub>	Diferencia entre los tratamientos	% estabilizado por fosfatos
0	370	295	5.815	4.647	1.169	20.095
6	446	250	7.011	3.938	3.073	43.827
12	298	295	4.682	4.639	0.043	0.924
15	331	299	5.209	4.706	0.504	9.668
25	337	309	5.296	4.859	0.437	8.247
30	285	282	4.485	4.442	0.043	0.965

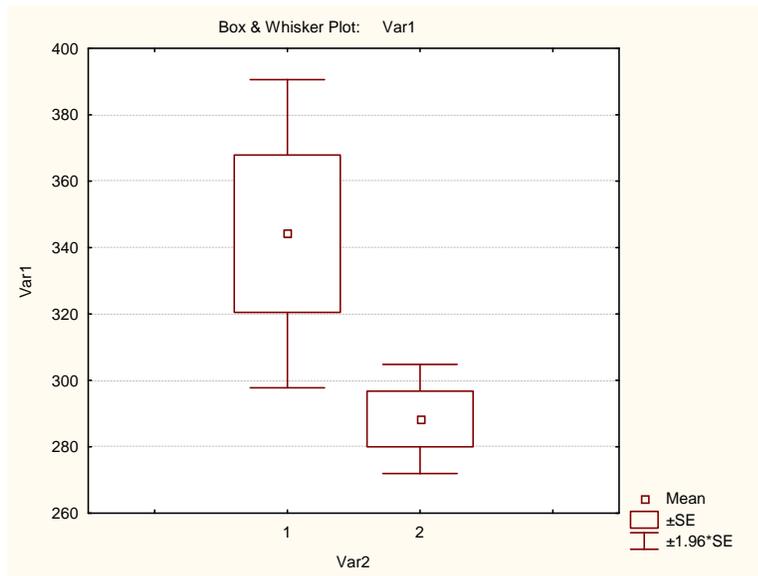
Tal como se mostró en las gráficas de las figuras 27 y 28, al día 6 se obtuvo la mayor reducción de la bioaccesibilidad del Cu al emplear fosfatos (43.8%).

*b) Análisis estadístico.* En la Figura 29 se presenta la gráfica de caja y bigotes obtenida para este grupo de muestras, se puede apreciar que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos respecto a la concentración bioaccesible de Cu. De forma complementaria, para establecer una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos, se realizó el análisis estadístico de *t* de student (Tabla 23). Debido a que el valor de

p es ligeramente mayor 0.05 no se puede establecer una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los dos grupos.

**Tabla 23.** Resultados de la prueba *t* de student para bioaccesibilidad de Cu entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

	Media gupo no tratado	Media grupo tratado	valor de t	p
Bioaccesibilidad Cu	344.1667	288.3750	2.221160	0.050595



**Figura 29.** Diferencia de bioaccesibilidad de Cu entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

c) *Evaluación de riesgo.* Se empleó la metodología de evaluación de riesgo en salud propuesta por la CEPIS-OPS (Díaz-Barriga y col., 1999) en la cual utiliza cálculos de estimación de la exposición al suelo de estudio contaminado con cobre. Se realizó la estimación de la dosis de exposición de Cu en infantes expuestos a suelos contaminados con este elemento considerando los mismos factores que en el caso del arsénico. Para el suelo de estudio se consideró una concentración total de Cu de 1093 mg/kg, siendo la fracción bioaccesible para el grupo de MNT de 31.8% y para el grupo de MT de 26.4%. Al

igual que en el caso del As se emplea un factor de corrección de unidades de  $1 \times 10^{-6}$  kg/mg. Aplicamos la fórmula de dosis de exposición antes descrita, para obtener los resultados de la dosis de exposición que se reportan en la Tabla 24.

Como se puede observar en la tabla 24, las dosis de exposición estimadas para el grupo MNT superan en todos los casos al grupo MT. Esto sugiere que el tratamiento con fosfatos al tener un efecto sobre la bioaccesibilidad del Cu, también disminuye la dosis de exposición que estaría siendo absorbida por los niños después de realizar la estabilización. Sin embargo, como se verá más adelante en el cálculo de Índice de Riesgo y de EMEG, todas las dosis de exposición estimadas en la tabla anterior no representan ningún riesgo y están muy por debajo de la dosis de exposición que causaría algún efecto adverso en la salud de los niños del sitio. Por lo tanto la estabilización de este elemento en el sitio no es considerada como prioritaria.

**Tabla 24.** Comparación de Cálculo de Dosis Estimada de Cu para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico.

FE y TI	Dosis de Exposición estimada Grupo no tratado (mg/kg/día)	Dosis de Exposición estimada Grupo tratado (mg/kg/día)
0.27 y 200 mg/día	$7.5076 \times 10^{-4}$	$6.2327 \times 10^{-4}$
0.27 y 350 mg/día	$1.31383 \times 10^{-3}$	$1.09073 \times 10^{-3}$
0.19 y 200 mg/día	$5.29425 \times 10^{-4}$	$4.39522 \times 10^{-4}$
0.19 y 350 mg/día	$9.26493 \times 10^{-4}$	$7.69164 \times 10^{-4}$

*d) Cálculo de índice de riesgo.* Una vez realizado el cálculo de la dosis de exposición estimada de Cu en el sitio de estudio, podemos comparar estos valores contra una RfD, en este caso se empleo el valor de MRL 0.01 mg/kg/día (ATSDR, 2006) asociado con efectos gastrointestinales tales como náusea, vómito, diarrea, dolor estomacal causados mediante exposición aguda (1-14 días).

Una vez realizado el cálculo de índice de riesgo, en el caso del Cu, se considera que el riesgo es significativo cuando la dosis estimada es tres veces mayor que la MRL, cuando se

consideran los efectos gastrointestinales antes mencionados (ATSDR, 2006) esto debido a que para la obtención del MRL se aplicó un factor de incertidumbre igual a 3 lo cual significa que la dosis a la cual se observó el efecto fue dividido entre 3 (ATSDR, 2006). La comparación de índices de riesgo se observa en la Tabla 25.

**Tabla 25.** Comparación de Índices de Riesgo para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico considerando una MRL 0.01 mg/kg/día para trastornos gastrointestinales.

<b>FE , TI</b>	<b>Índice de Riesgo Grupo No Tratado</b>	<b>Índice de riesgo grupo tratado</b>
0.27 y 200 mg/día	0.075	0.062
0.27 y 350 mg/día	0.131	0.109
0.19 y 200 mg/día	0.053	0.043
0.19 y 350 mg/día	0.092	0.076

Se puede observar que en todos los casos el Índice de Riesgo (para los efectos gastrointestinales causados por ingestión de Cu), es menor a 1. Además se puede observar que el índice de riesgo se ve disminuido en el grupo MT respecto a MNT en todos los casos. El Índice de riesgo resulta muy por debajo de la unidad aún cuando se consideran valores de tasa de ingesta y exposición altos.

*e) Cálculos de EMEG.* para el cálculo de EMEG, se considera un valor de MRL igual a 0.01 mg/kg/día de Cu, calculada a partir de la dosis de exposición en la que se presenta el efecto adverso antes mencionado. Sustituyendo, se calculan los valores de EMEG para dos escenarios posibles, uno considera una tasa de ingesta mayor de 0.00035 kg (CEPIS-OPS, Díaz-Barriga y col., 1999) y el otro una tasa de ingesta moderada de 0.0002 kg (U.S. EPA, 2006). Los resultados están reportados en la Tabla 26.

**Tabla 26.** Valores EMEG considerados para trastornos gastrointestinales por exposición a Cu.

<b>EMEG considerando TI de 0.0002 kg</b>	<b>EMEG considerando TI de 0.00035 kg</b>
1250 (mg Cu/kg)	714.3 (mg Cu/kg)

Estos valores de EMEG podrían ser considerados como los niveles necesarios de limpieza en el sitio para el caso del Cu. Sin embargo, el valor de EMEG que considera una tasa de ingesta de 200 mg/día está por encima de la concentración del suelo impactado ( $1250 > 1093$  mg Cu /kg) y menor cuando se considera una tasa de ingesta de 350 mg/día ( $714.3 < 1093$  mg Cu/kg). Así una reducción en la bioaccesibilidad de Cu en el primer caso no tiene ningún efecto, pues aun cuando todo el Cu presente en el sitio fuese bioaccesible, no existiría riesgo de presentarse el efecto mencionado.

Como ya se demostró anteriormente, una reducción en la bioaccesibilidad causada por la estabilización química del Cu disminuye la dosis estimada de exposición y por ende el Índice de Riesgo. Por lo tanto, se puede considerar como innecesario la limpieza del Cu en el suelo del sitio hasta estos niveles de seguridad que marca esta guía ambiental EMEG sobre todo en el primer caso, tomando en cuenta sólo los efectos en salud pública. Se considera entonces innecesaria la limpieza en el sitio respecto al Cu hasta estos niveles si se considera que el nivel basal regional es de 409 mg /kg Cu.

### **5.2.5 Estudio de Zinc (Zn)**

a) *Reducción de la bioaccesibilidad de Zn.* El contenido total de Zn en la muestra es de 2333 mg/kg, que al comparar con el valor reportado para el nivel basal regional del Valle de Matehuala de 122 mg/kg Zn (Chiprés, 2008), hace evidente el impacto en el sitio. En el grupo MNT (n=18) se obtuvo un promedio de  $1271.4 \pm 122.6$  mg/kg de Zn bioaccesible, lo que representa un 54.5% de bioaccesibilidad respecto al total del Zn en la muestra (Fig. 30). En el grupo MT (n=18) se obtuvo un promedio Zn bioaccesible de  $1105.5 \pm 86.1$  mg/kg que representa 47.4% respecto al total de Zn (Fig. 31).

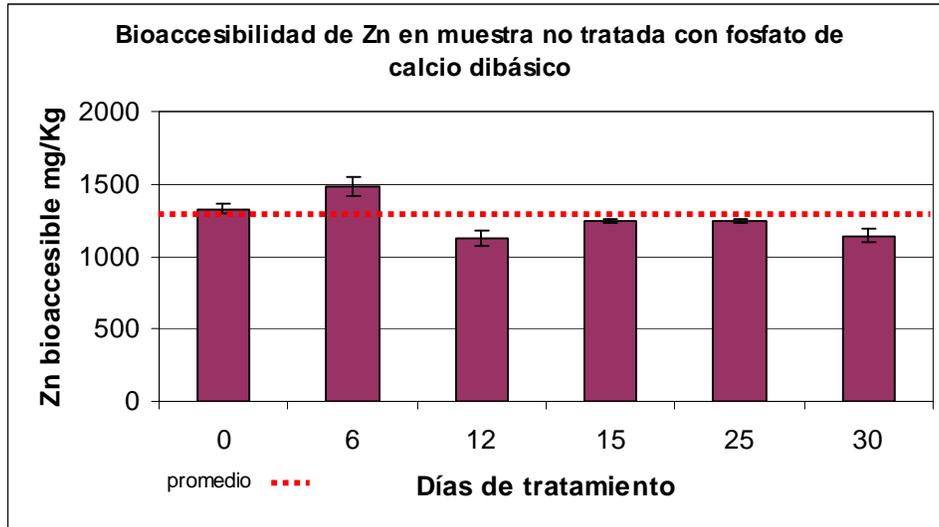
En el grupo MNT (n=18) se obtuvo un promedio de Zn bioaccesible de  $1271 \pm 122.5$  mg Zn/kg que representa 54.4 % del total. Mientras en el grupo MT (n=18) se obtuvo un promedio de Zn bioaccesible de  $1105.5 \pm 86.1$  mg Zn/kg que representa 47.3% del total.

Respecto al análisis en el grupo MNT, se presenta la mayor bioaccesibilidad de Zn al día 6 con  $1485 \pm 63.6$  mg/kg y la menor al día 12 donde  $1125 \pm 49.5$  mg/kg resultaron bioaccesibles. En cambio, en el grupo MT ocurre lo contrario, el día 6 se obtuvo un promedio de  $977 \pm 35$  mg/kg Zn bioaccesible y el 12 de  $1140 \pm 21.6$  mg/kg Zn bioaccesible. Sin embargo, los valores de bioaccesibilidad de Zn son bastantes cercanos durante todo el tiempo de la prueba, tanto para la serie MNT como la serie MT. En cuanto a la comparación molar entre los grupos MT y MNT para calcular el porcentaje de reducción molar causada por estabilización empleando fosfatos, se muestran los resultados en la Tabla 27.

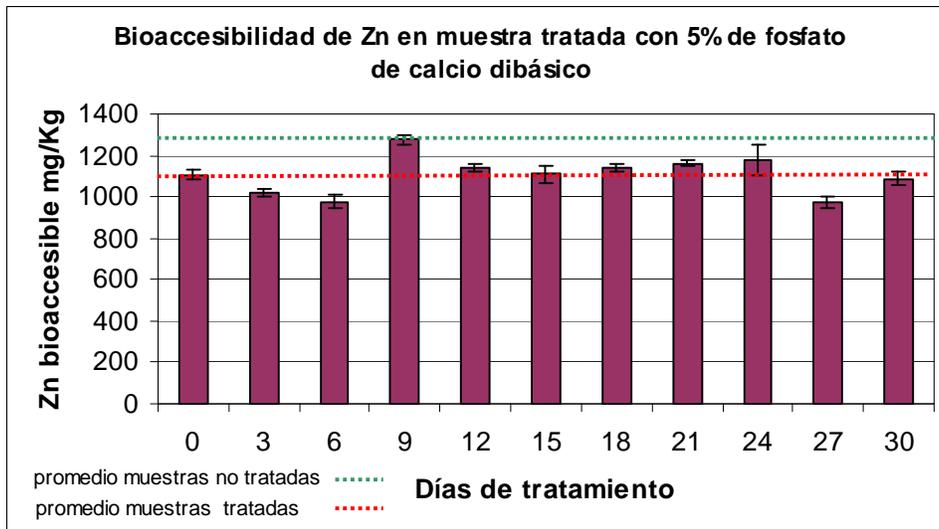
**Tabla 27.** Comparación de la reducción de Zn bioaccesible durante los días de prueba.

Días de tratamiento	mg/kg Zn sin PO <sub>4</sub>	mg/kg Zn con PO <sub>4</sub>	mmol/kg Zn sin PO <sub>4</sub>	mmol/kg Zn con PO <sub>4</sub>	Diferencia entre los tratamientos	% estabilizado por fosfatos
0	1330.0	1107.0	20.3	16.9	3.4	16.8
6	1485.0	977.5	22.7	15.0	7.8	34.2
12	1125.0	1140.0	17.2	17.4	-0.2	-1.3
15	1240.0	1110.0	19.0	17.0	2.0	10.5
25	1245.0	1177.5	19.0	18.0	1.0	5.4
30	1145.0	1087.5	17.5	16.6	0.9	5.0

Se obtuvo la mayor reducción de Zn bioaccesible debido a la estabilización con fosfatos al sexto día con una reducción del 34.2%. La menor reducción atribuible al fosfato se observó a los 12 días con un incremento en la bioaccesibilidad de Zn de 1.3%.

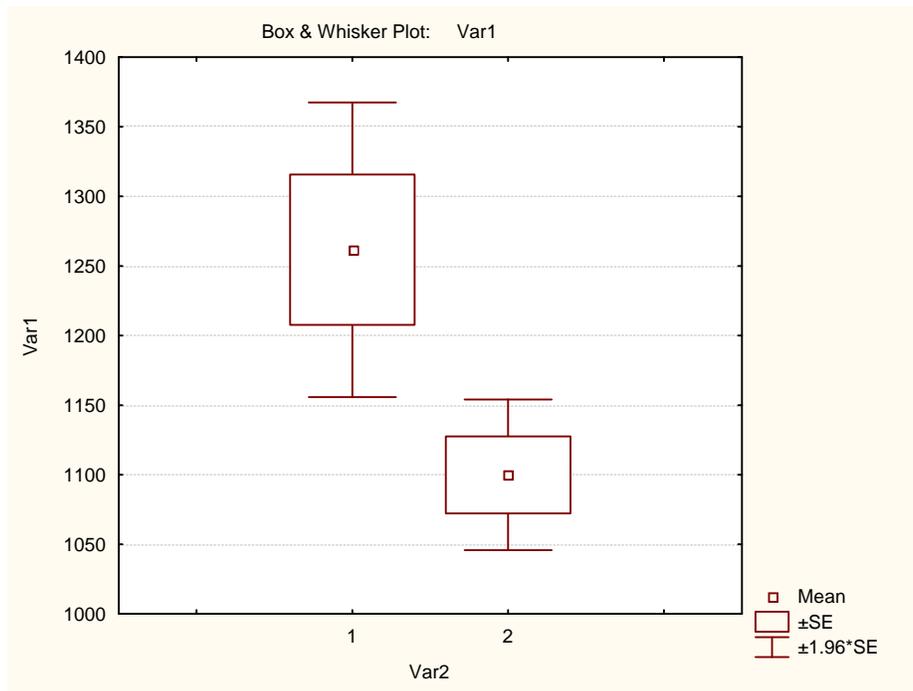


**Figura 30.** Bioaccesibilidad de Zn en muestra no tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.



**Figura 31.** Bioaccesibilidad de Zn en muestra tratada con fosfato de calcio dibásico durante los 30 días de prueba.

b) *Análisis estadístico.* De acuerdo a la gráfica, existe una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos en relación a los contenidos bioaccesibles de Zn (Fig. 32).



**Figura 32.** Diferencia de bioaccesibilidad de Zn entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

Como en los casos anteriores se realizó el análisis estadístico de t de student para conocer si existe diferencia entre los tratamientos y una disminución del Zn bioaccesible entre los grupos. Debido a que el valor de p es menor a 0.05 (Tabla 28) se puede establecer una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los dos grupos, lo cual corrobora la información antes presentada con la gráfica de caja y bigotes (Figura 32).

**Tabla 28.** Resultados de la prueba t de student para Bioaccesibilidad de Zn entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

	Media grupo no tratado	Media grupo tratado	Valor de t	p
Bioaccesibilidad Zn	1261.667	1099.917	2.665150	0.023689

c) *Evaluación de Riesgo.* Para nuestro suelo de estudio en esta etapa preliminar se tiene una concentración total de Zn de 2333 mg/kg siendo la fracción bioaccesible para el grupo MNT de 0.545 y para el grupo MT de 0.474. Nuevamente se considera un peso corporal de

25 Kg. para niños de entre 6 y 9 años, así como los dos factores de exposición probables y las dos posibles tasas de ingesta probables empleadas anteriormente. Los resultados se reportan en la Tabla 29, empleando la ecuación de dosis de exposición anteriormente descrita.

**Tabla 29.** Comparación de Cálculo de Dosis Estimada para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico.

<b>FE y TI</b>	<b>Dosis de Exposición estimada Grupo No tratado (mg/kg/día)</b>	<b>Dosis de Exposición estimada Grupo tratado (mg/kg/día)</b>
0.27 y 200 mg/día	$2.74 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^{-3}$
0.27 y 350 mg/día	$4.80 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-3}$
0.19 y 200 mg/día	$1.93 \times 10^{-3}$	$7.89 \times 10^{-4}$
0.19 y 350 mg/día	$3.39 \times 10^{-3}$	$1.38 \times 10^{-3}$

En la tabla 29, las dosis de exposición estimadas para el grupo MNT superan en todos los casos al grupo MT, el tratamiento al tener un efecto sobre la bioaccesibilidad del Zn en este grupo de muestras también disminuye la dosis de exposición que estará siendo absorbida por los niños del sitio de estudio después de realizar la estabilización. Sin embargo, como se vera más adelante en el cálculo de Índice de Riesgo y de EMEG, todas las dosis de exposición estimadas en la tabla anterior no representan ningún riesgo y están muy por debajo de la dosis de exposición que causaría algún efecto adverso en la salud de los niños del sitio. Por lo tanto la estabilización de este elemento en el sitio tampoco es considerada como prioritaria.

*d) Cálculo de índice de riesgo.* Una vez realizado el cálculo de la dosis de exposición estimada de Zn en el sitio de estudio, se compararon estos valores contra una RfD o dosis de referencia. En este caso, se empleo el valor de MRL 0.3 mg/kg/día (ATSDR, 2006) asociado con efectos hematológicos. Se realizo el cálculo del índice de riesgo de la misma forma que se realizó para los casos anteriores del As y el Cu (Tabla 30).

En todos los casos el Índice de Riesgo para el efecto antes mencionado es menor a 1. El índice de riesgo se ve disminuido en el grupo MT tratado respecto a MNT en todos los casos. Es importante resaltar que la concentración de Zn en el suelo (2333 mg/kg) es muy alta comparada con el nivel basal de 122 mg/kg/día (Chipres, 2008). La dosis MRL de 0.3 mg/kg/día representa un valor de referencia muy alto, aunado a esto la bioaccesibilidad en ambos grupos no es siquiera cercana al 100%. Por lo tanto, el Índice de Riesgo resulta muy por debajo de la unidad aún cuando se consideran valores de tasa de ingesta y exposición altos.

**Tabla 30.** Comparación de Índices de Riesgo para muestras no tratadas y tratadas con fosfato de calcio dibásico considerando una MRL 0.3 mg/Kg/día para efectos hematológicos.

FE , TI	Índice de Riesgo Grupo No Tratado	Índice de Riesgo Grupo tratado
0.27 y 200 mg/día	0.009	0.003
0.27 y 350 mg/día	0.016	0.006
0.19 y 200 mg/día	0.006	0.002
0.19 y 350 mg/día	0.011	0.004

e) *Cálculos de EMEG.* Empleando nuevamente la ecuación para el cálculo de EMEG se utilizó el valor de MRL igual a 0.3 mg/kg/día para trastornos hematológicos, los resultados se presentan en la Tabla 31. Estos valores de EMEG podrían ser considerados como los niveles necesarios de limpieza en el sitio para el caso del Zn, sin embargo ambos están muy por encima de las concentraciones ambientales en el sitio (2333 mg Zn /kg). De esta manera, una reducción en la bioaccesibilidad de Zn no tiene ningún efecto, pues aun cuando todo el Zn presente en el sitio fuese bioaccesible, no existiría riesgo de presentarse el efecto mencionado.

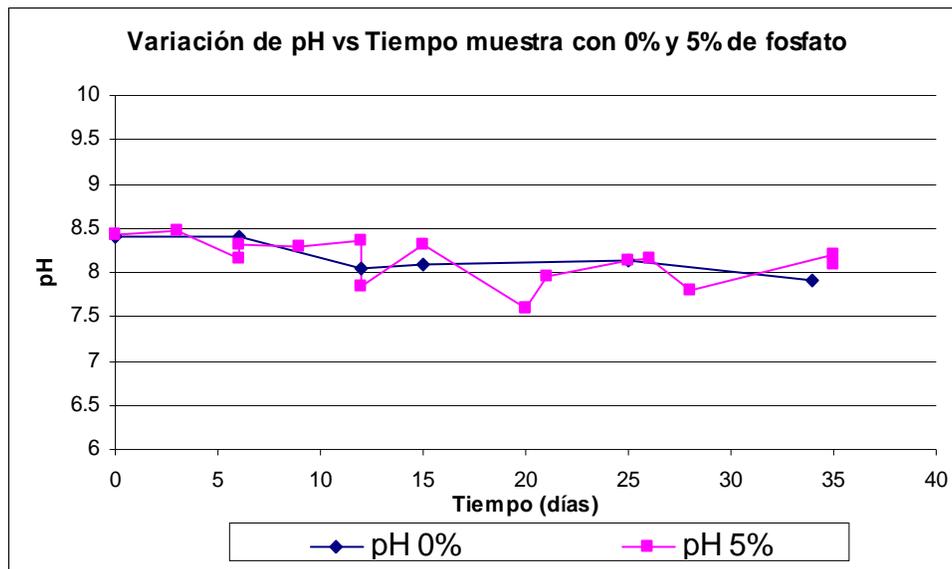
**Tabla 31.** Valores EMEG considerados para trastornos hematológicos causados por exposición a Zn.

EMEG considerando TI de 0.0002 kg	EMEG considerando TI de 0.00035 kg
37500 (mg Zn/kg)	21429 (mg Zn/kg)

En este caso, se puede considerar como innecesario la limpieza del sitio con respecto al Zn en el suelo hasta los niveles de seguridad que marca esta guía ambiental EMEG, sobre todo si se considera que el nivel basal regional (Del Valle de Matehuala) es de 122 mg Zn /kg, pudiendo aumentar este valor al manejar una escala local.

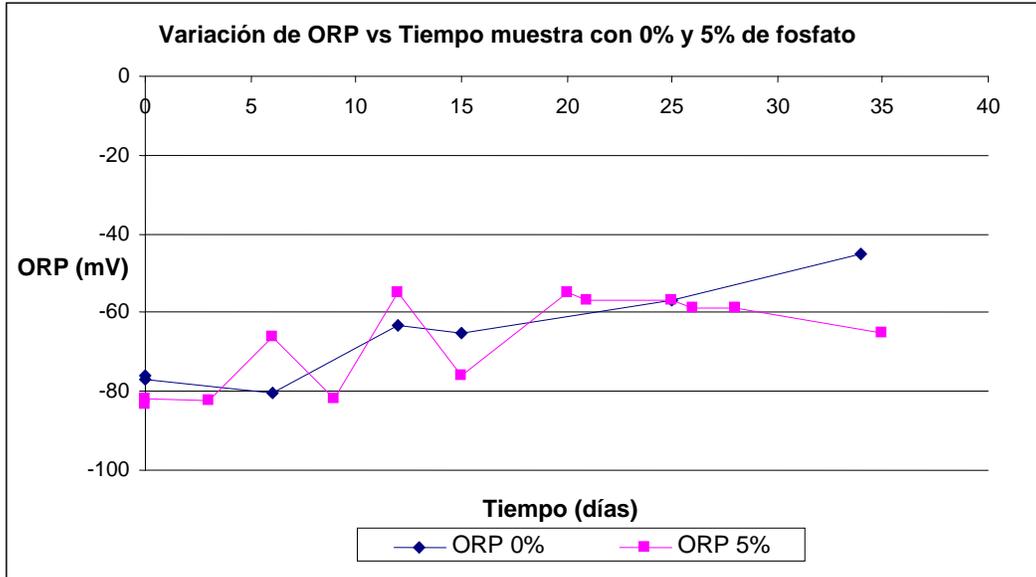
### 5.2.6 Variación de pH, ORP y Conductividad respecto al tiempo entre los grupos de muestras tratadas y no tratadas con fosfato de calcio dibásico.

La prueba se realizó al pH natural del suelo. En promedio se mantiene el valor del pH en  $8.19 \pm 0.2$  para el caso del grupo MNT y en  $8.12 \pm 0.27$  para el grupo MT (Fig. 33). De forma tal que no se presentó una variación importante de pH entre las mediciones de un solo grupo respecto al tiempo ni entre los grupos.



**Figura 33.** Variación de pH vs tiempo en los grupos de muestra con 0% y 5% de fosfato de calcio dibásico.

Otro de los parámetros medidos entre los grupos fue el potencial de óxido reducción. En este parámetro no observamos diferencia entre grupos, sin embargo es importante resaltar que en ambos casos se observó un ligero incremento en el valor del potencial de oxido reducción respecto al tiempo (Fig. 34).



**Figura 34.** Variación de ORP vs tiempo en los grupos de muestra con 0% y 5% de fosfato de calcio dibásico.

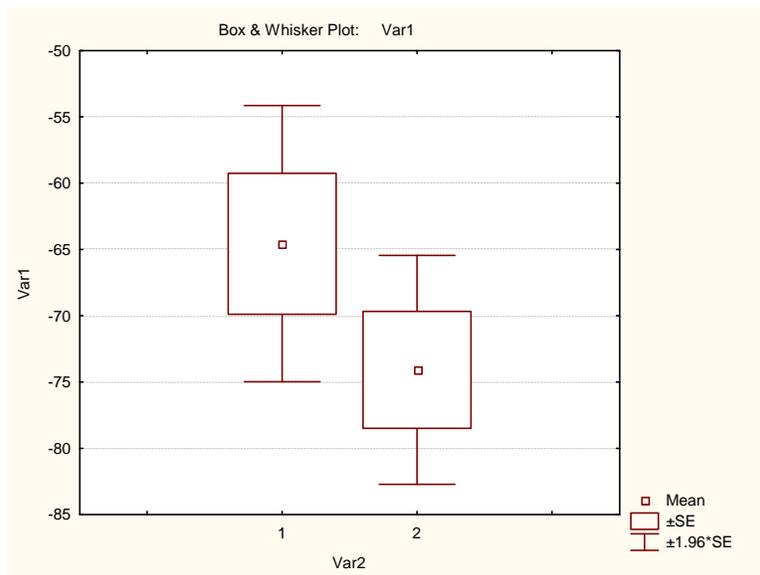
De acuerdo con la Figura 35 donde se muestra la gráfica de caja y bigotes para ambos grupos, se puede observar que no existe diferencia respecto al Potencial de Óxido Reducción (ORP) entre el grupo MNT y MT. Sin embargo, la tendencia en ambos grupos es al aumento en el potencial de oxido reducción. El resultante valor de p mayor a 0.05, establece que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los dos grupos (Tabla 32), esto corrobora la información antes presentada con la gráfica de caja y bigotes (Box Plot).

**Tabla 32.** Resultados de la prueba t de student. Diferencia estadística ORP entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

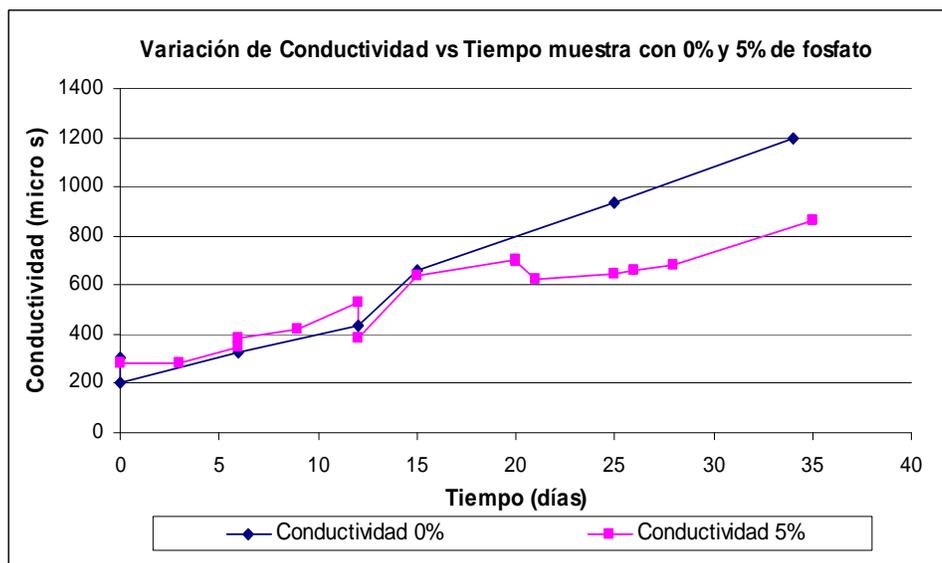
	Media grupo no tratado	Media grupo tratado	Valor de t	p
ORP	-64.56	-74.08	1.3781	0.1982

Respecto a la conductividad entre ambos grupos (Figura 36), no se presenta una gran diferencia durante los primeros 15 días, pero después de este punto se observa una separación en las curvas, mientras la conductividad del grupo MNT continua en aumento

debido a la posible liberación de especies iónicas, el grupo MT aumenta pero es mucho menor respecto a la anterior.



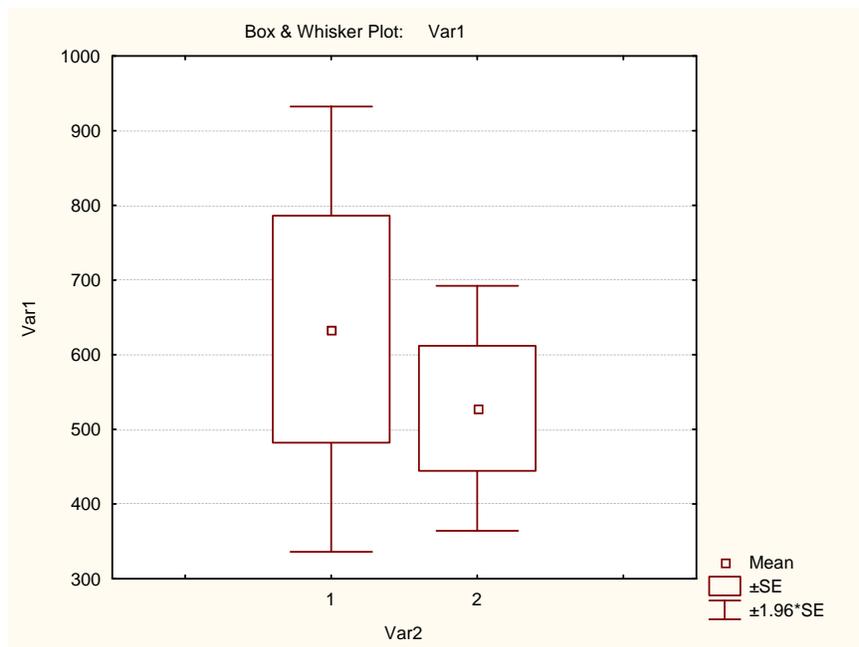
**Figura 35.** Variación de ORP entre grupo de muestras tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.



**Figura 36.** Variación de Conductividad vs tiempo en los grupos de muestra con 0% y 5% de fosfato de calcio dibásico.

Este comportamiento se puede explicar por la precipitación de especies fosfatadas, las cuales disminuyen la conductividad al disminuir la cantidad de especies en solución. Sin embargo la tendencia en ambos grupos se da hacia el aumento en la conductividad, lo cual es más notorio en el grupo MNT, donde se encuentran un mayor número de iones en solución principalmente a partir del día 15 de iniciada la prueba. En la figura se resalta la poca diferencia en conductividad al día 6 entre los grupos, más aun si se toma en cuenta que este día es donde se presentan los más altos porcentajes de reducción de la bioaccesibilidad en la mayoría de los elementos analizados en el estudio.

Finalmente la Figura 37 muestra la gráfica de caja y bigotes para ambos grupos, se puede observar que no existe diferencia respecto a la conductividad entre el grupo MNT y MT. El resultado del análisis estadístico de t student establece que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los dos grupos debido a que el valor de p es mayor a 0.05 (Tabla 33).



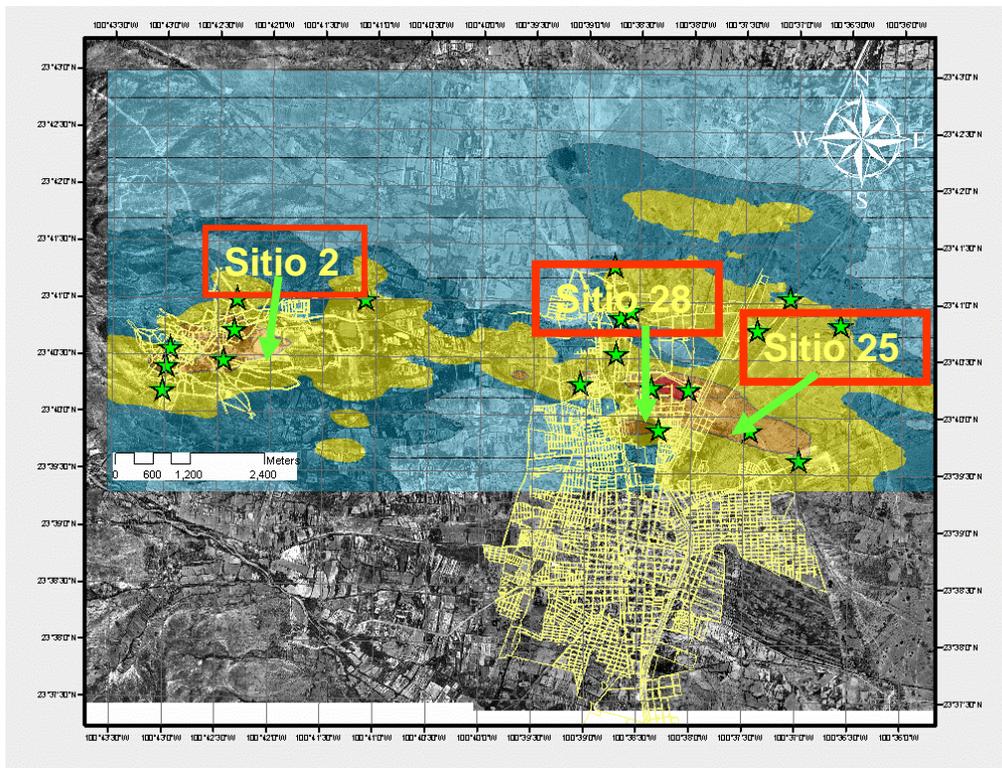
**Figura 37.** Variación de Conductividad entre grupo de muestras tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

**Tabla 33.** Resultados de la prueba t de student. Diferencia estadística del Conductividad entre los grupos tratado y no tratado con fosfato de calcio dibásico.

	Media grupo no tratado	Media grupo tratado	Valor de t	p
Conductividad en micro s	634.16	528.16	0.6107	0.555

### 5.3 Estudio sobre muestras 2, 25 y 28

Se seleccionaron 3 muestras del sitio identificadas con los números 2, 25 y 28 (Fig. 38) por sus contenidos total y bioaccesible de As, Cd y Pb (Tabla 34), para realizar las pruebas que permitieran evaluar si existía una disminución de la movilidad, bioaccesibilidad y fitoaccesibilidad de los contaminantes críticos (As, Cd y Pb) con el tratamiento con fosfatos de los tres tipos de muestras representativas de suelos contaminados.



**Figura 38.** Ubicación de sitios de muestreo sobre el mapa de isoconcentración de Plomo.

**Tabla 34.** Concentraciones Totales y Bioaccesibles de As, Pb y Cd en las muestras 2, 25 y 28.

No. muestra	As (mg/Kg)			Pb (mg/Kg)			Cd (mg/Kg)		
	Total	Bioacc. FG	Bioacc. FI	Total	Bioacc. FG	Bioacc. FI	Total	Bioacc. FG	Bioacc. FI
2	4424	885	340	16800	11390	265	77	39	7
25	4792	797	391	1200	990	131	38	36	32
28	682	526	370	648	539	17	7	7	7

a) *Textura de las muestras.* Entre los análisis realizados se obtuvo la textura de las muestras 2, 25 y 28 (Tabla 35) con la finalidad de encontrar alguna relación si la hubiese entre la textura de las muestras y el comportamiento de los diferentes parámetros evaluados.

**Tabla 35.** Textura de las muestras 2, 25 y 28.

Muestra	%limo	%arcilla	%arena	Textura
2	25.10	3.8	71.14	Arenosa franca
25	39.07	5.6	55.35	Franco arenosa
28	10.12	1.7	88.13	Arena

b) *Evaluación de la Bioaccesibilidad.* La muestra 25 contiene 1200 mg/kg Pb, 38 mg/kg Cd y 4792 mg/kg As, contenidos que representan una evidencia de impacto ambiental al comparar estos con los niveles basales regionales reportados para el valle de Matehuala de 80 mg/kg Pb, 3 mg/kg Cd y 190 mg/kg As (Chiprés, 2008).

En el grupo de MNT, los valores promedio bioaccesibles (n=18) son; 700.2  $\pm$ 46.5 mg/kg Pb, 31  $\pm$ 2.44 mg/kg Cd, 710  $\pm$ 86.3 mg/kg As, representando 58.3%, 81.5% y 14.8%, respectivamente con relación a los contenidos totales de estos elementos (Fig. 39).

Mientras que los valores promedio bioaccesibles para el grupo MT son (n=18) de 684.6  $\pm$ 31.1 mg/kg Pb, 27.2  $\pm$ 4.3 mg/kg Cd y 488.4  $\pm$ 54.8 mg/kg As, representando 57%, 71.5% y 10.1% respectivamente, con relación a sus contenidos totales (Fig. 40). No existen diferencias estadísticamente significativas ( $p > 0.05$ ) al comparar la reducción de la

bioaccesibilidad entre los grupos MNT y MT en lo referente a Pb y Cd ( $p = 0.10$ ,  $p = 0.07$ , respectivamente). Es probable que la escasa diferencia entre ambos grupos respecto a Pb y Cd se deba a la estabilización, promovida por fosfato, de Pb y Cd intercambiable, adsorbido en las arcillas del suelo (5.6% arcillas).

Sin embargo es de resaltar el comportamiento en la bioaccesibilidad del As respecto al tiempo en ambos grupos, donde se presento una diferencia estadísticamente significativa ( $p = 0.006$ ). En el grupo MNT este comportamiento se caracteriza por un incremento desde el día "0" con 690 mg/kg as hasta el día 24 con 850 mg/kg As bioaccesible, mientras que en el grupo MT ocurre lo contrario iniciando con una concentración bioaccesible de 572 mg/kg As al inicio y 430 mg/kg As al día 24. Una posible explicación a este comportamiento puede deberse a la liberación del As adsorbido sobre óxidos de hierro y manganeso, o en las arcillas contenidas en este suelo (5.6%), en el grupo MNT conforme pasan los días y la disminución del As bioaccesible en el segundo caso pudo deberse a la formación de complejos carbonatados de As (III) en el grupo MT, lo cual ha sido documentado por Neuberger y col (2005), y podrían estar presente en los suelos calcáreos del sitio de estudio.

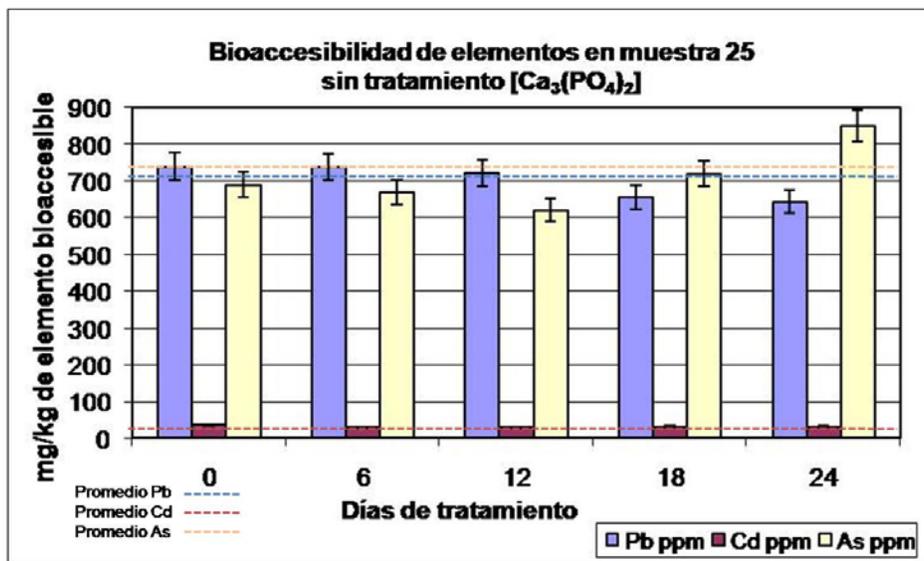


Figura 39. Bioaccesibilidad de As, Cd y Pb en la muestra 25 sin tratamiento

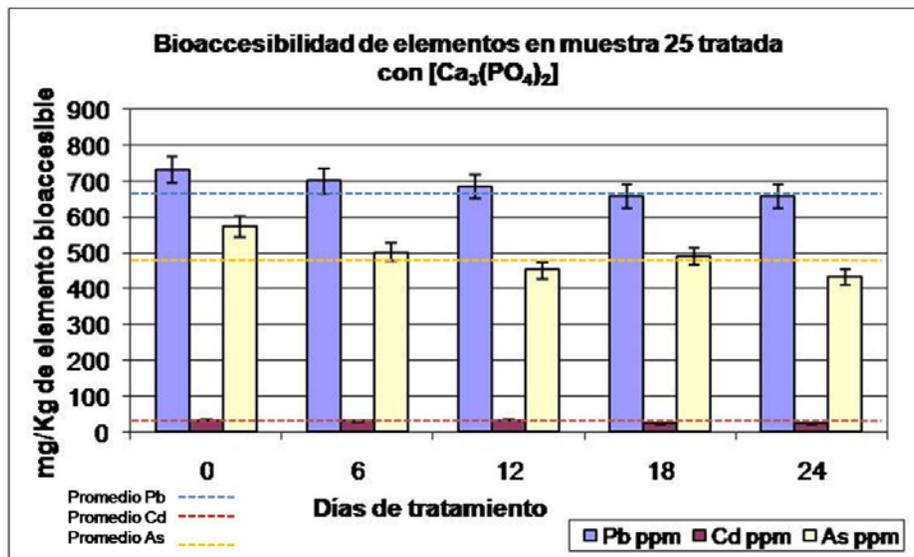


Figura 40. Bioaccesibilidad de As, Cd y Pb en la muestra 25 tratada.

La muestra 28 original contiene 648 mg/kg Pb y 682 mg/kg As, contenidos que representan una evidencia de impacto ambiental al comparar estos con los niveles basales regionales reportados por Chiprés (2008) para el valle de Matehuala de 80 mg/kg Pb y 190 mg/kg As. En el grupo de MNT los valores promedio de bioaccesibilidad (n=18) son: 350.25  $\pm$ 22.2 mg/kg Pb y 209.5  $\pm$ 40.2 mg/kg As, representando 54% y 30.7%, respectivamente, con relación a los contenidos totales (Fig.41). En cambio, los valores promedio bioaccesibles para el grupo MT son (n=18): 406.5  $\pm$ 7.7 mg/kg Pb y 272.5  $\pm$ 41.2 mg/kg As, representando respectivamente 62.7% y 39.9% con relación a los contenidos totales (fig. 42).

Existen diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) al comparar la reducción de la bioaccesibilidad entre los grupos MNT y MT. En ambos casos, al realizar un análisis estadístico de *t* de student, donde para el Pb se obtuvo un valor de  $p = 0.002$  y para As de  $p = 0.035$ . Sin embargo, es de resaltar el comportamiento en la bioaccesibilidad de As y Pb respecto al tiempo en ambos grupos, en particular del As. En los grupos MNT se observó un aumento en la bioaccesibilidad respecto al tiempo y en los grupos MT se observó el efecto contrario.

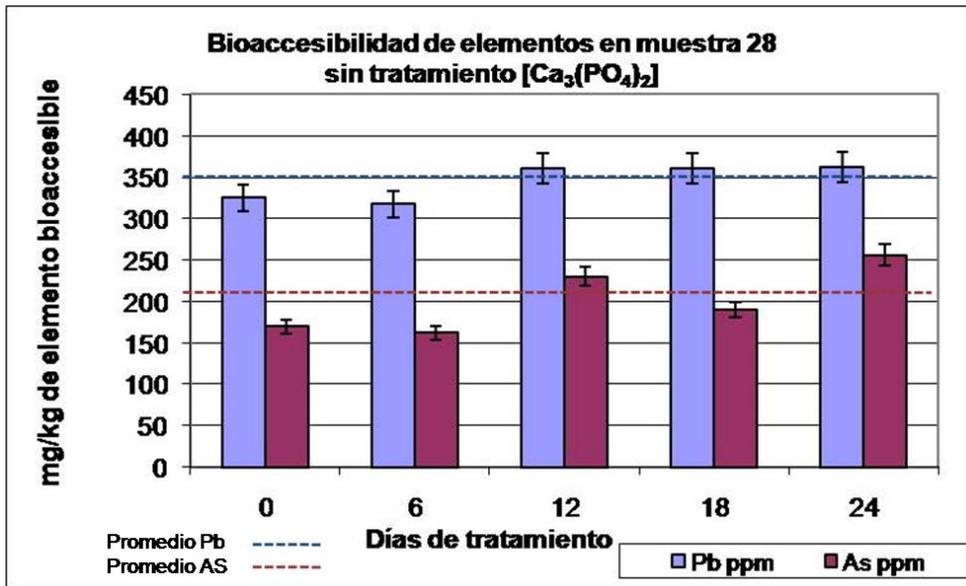


Figura 41. Bioaccesibilidad de As y Pb en la muestra 28 sin tratamiento

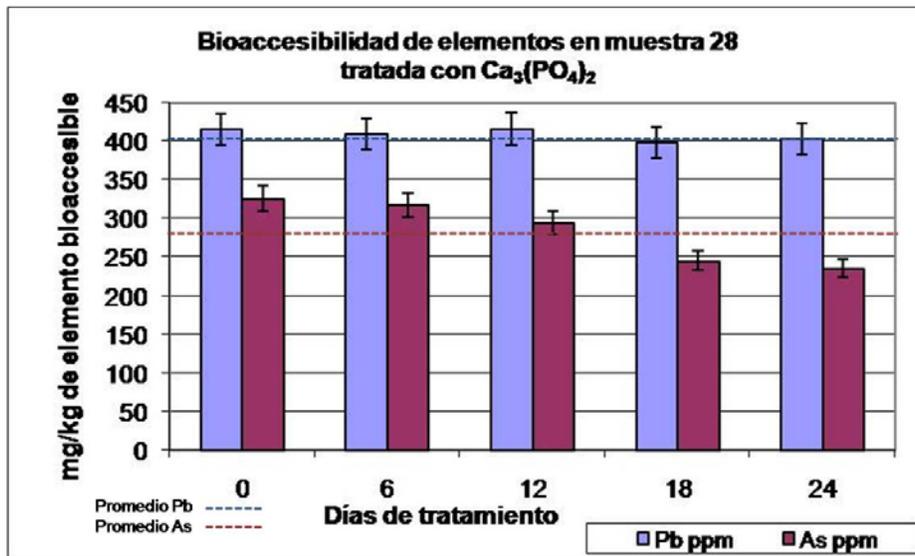


Figura 42. Bioaccesibilidad de As y Pb en la muestra 28 tratada

A pesar de que existe una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos, donde los promedios de los grupos MT resultaron mayores, esto no indica que el tratamiento no haya tenido el efecto deseado debido a que el comportamiento dentro de los grupos muestra que el empleo de fosfatos reduce la bioaccesibilidad de As y Pb (particularmente del As,

hasta 90 mg As/kg) en los grupos MT y el caso contrario sucede en los grupos MNT donde el As incrementa su bioaccesibilidad en 86 mg As/kg desde el inicio al final de la prueba, probablemente debido a la liberación de As de fases ocluidas.

La muestra 2 original contiene 16800 mg/kg Pb, 77 mg/kg Cd y 4424 mg/kg As, contenidos que representan una evidencia de impacto ambiental al comparar estos con los niveles basales regionales reportados para el valle de Matehuala (Chiprés J, 2008). En el grupo de MNT los valores promedio de bioaccesibilidad (n=18), son: 9970  $\pm$ 516.7 mg/kg Pb (Fig 43), 62.8  $\pm$ 6.3 mg/kg Cd y 503  $\pm$ 38.9 mg As/kg (Fig. 45), representando 59.3%, 81.5% y 11.3% respectivamente con relación a los contenidos totales.

En cambio, los valores promedio de bioaccesibilidad para el grupo MT son (n=18): 9870  $\pm$ 747.9 mg/kg Pb (Fig. 44), 72.8  $\pm$ 5 mg/kg Cd y 478  $\pm$  87 mg/kg As (Fig. 45), representando 58.75%, 94.5%, y 10.8%, respectivam, con relación a los contenidos totales (Fig. 46).

En el caso de la muestra 2, no existen diferencias estadísticamente significativas para Pb y As ( $p=0.5$  y  $p=0.30$ , respectivamente) al comparar la reducción de la bioaccesibilidad entre los grupos MNT y MT al realizar un análisis estadístico de  $t$  de student. Para Cd este valor fue de  $p=0.04$ , lo que representaría una diferencia estadísticamente significativa entre ambos grupos respecto al contenido bioaccesible de este elemento.

Respecto al comportamiento en la bioaccesibilidad del As, este es similar en ambas gráficas, sin embargo se observa un incremento de As bioaccesible en el grupo de MT los días 18 y 24 con relación a MNT (entre 80 y 90 mg/kg As bioaccesible). Una posible causa de este comportamiento puede deberse a que el ion  $\text{PO}_4^{-3}$  compite con el  $\text{AsO}_4^{-3}$  formando complejos con los iones metálicos presentes en la solución ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ ).

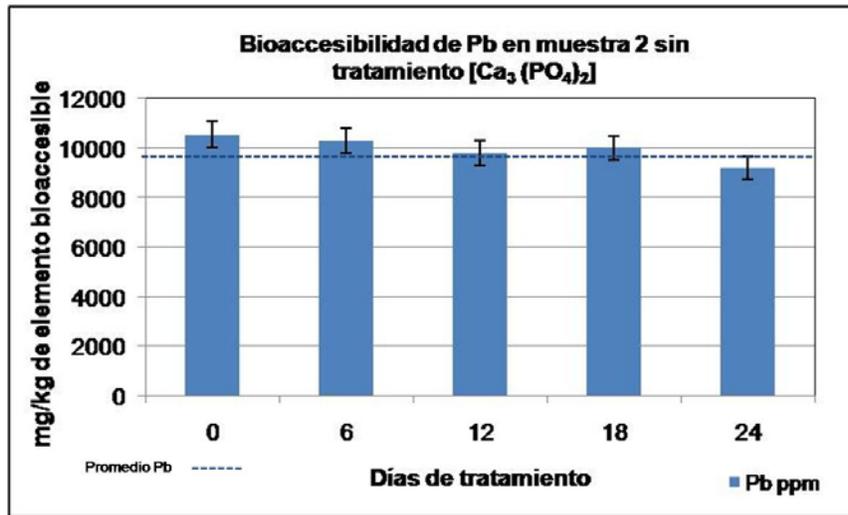


Figura 43. Bioaccesibilidad de Pb en la muestra 2 sin tratamiento

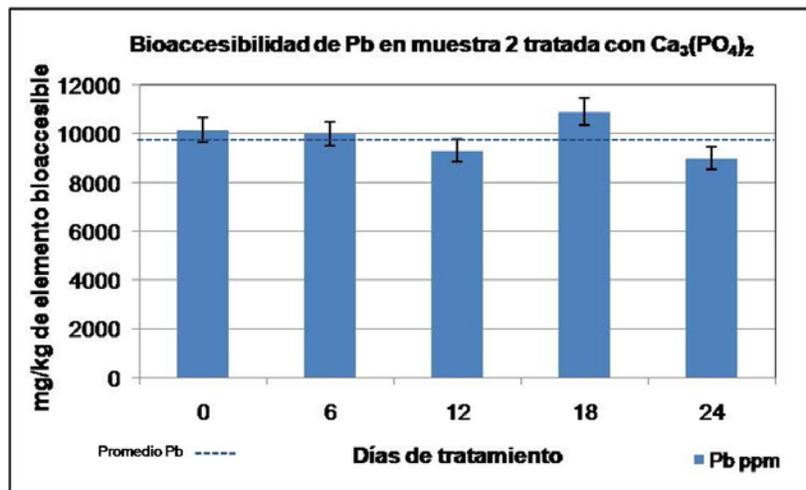


Figura 44. Bioaccesibilidad de Pb en la muestra 2 tratada

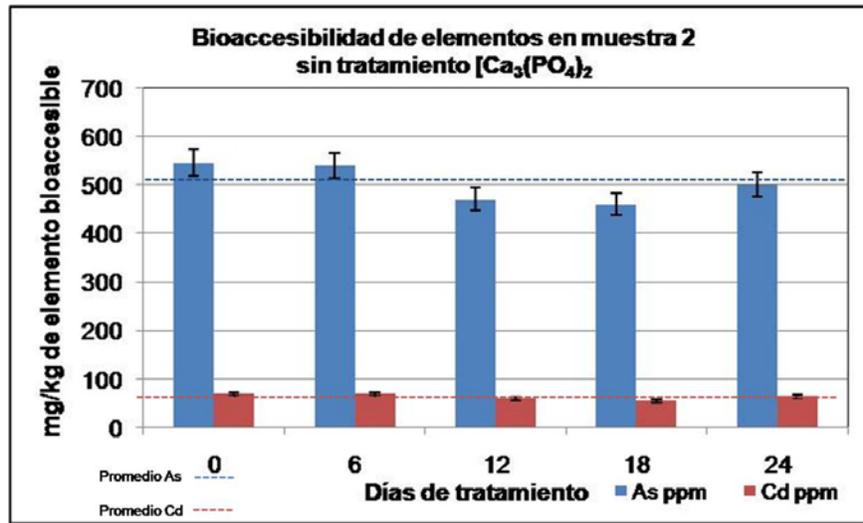


Figura 45. Bioaccesibilidad de As y Cd en la muestra 2 sin tratamiento

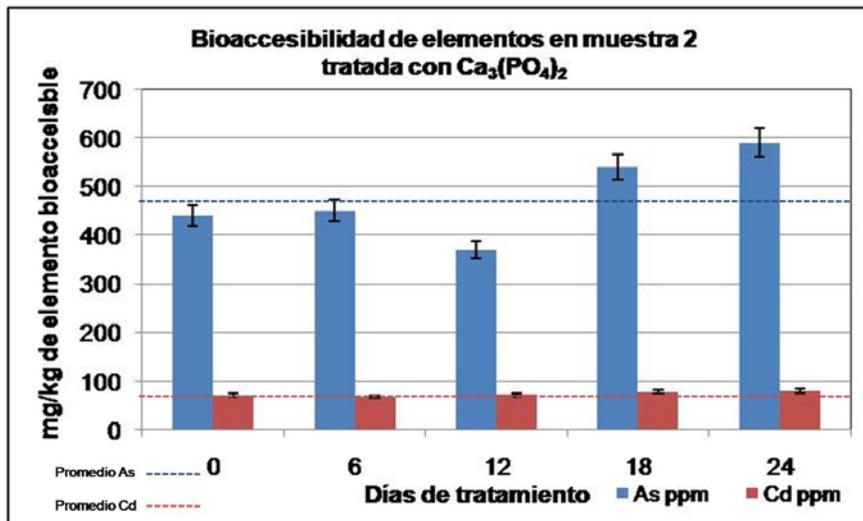


Figura 46. Bioaccesibilidad de As y Cd en la muestra 2 tratada

c) *Evaluación de la Fitoaccesibilidad.* En el grupo de MNT, los valores promedio de la fitoaccesibilidad (n=18) son: 11.92 ±3.5 mg/kg Pb, 1.96 ±0.38 mg/kg Cd y 46.7 ±4.8 mg/kg As (Fig. 47 y Fig. 48), representando respectivamente 1.8%, 28% y 6.84%, con relación a los contenidos totales. Mientras que los valores promedio de fitoaccesibilidad para el grupo MT son (n=18): 2 ±0.1 mg/kg Pb, 0.4 ±0.1 mg/kg Cd y 44.7 ±5.8 mg/kg As (Fig. 47 y Fig.

49), representando 0.3%, 5.7%, y 6.5% respectivamente, con relación a los contenidos totales.

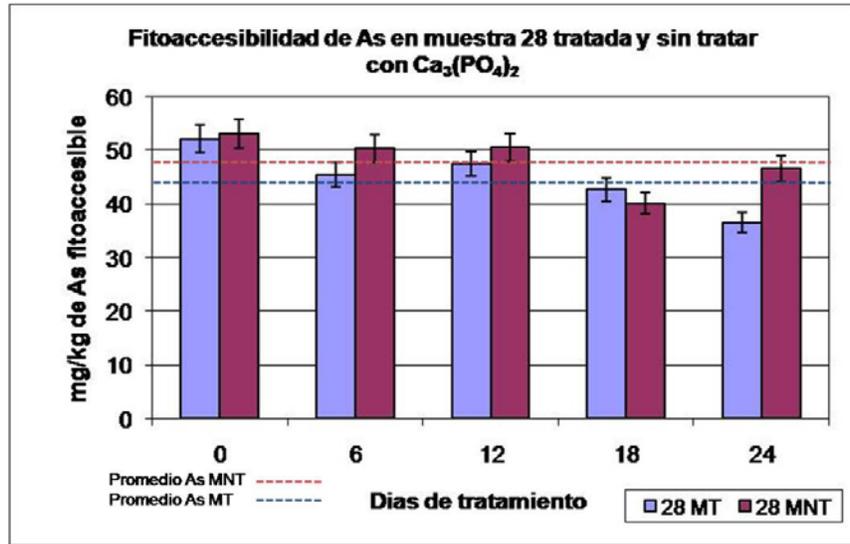


Figura 47. Fitoaccesibilidad de As para la muestra 28, con y sin tratamiento.

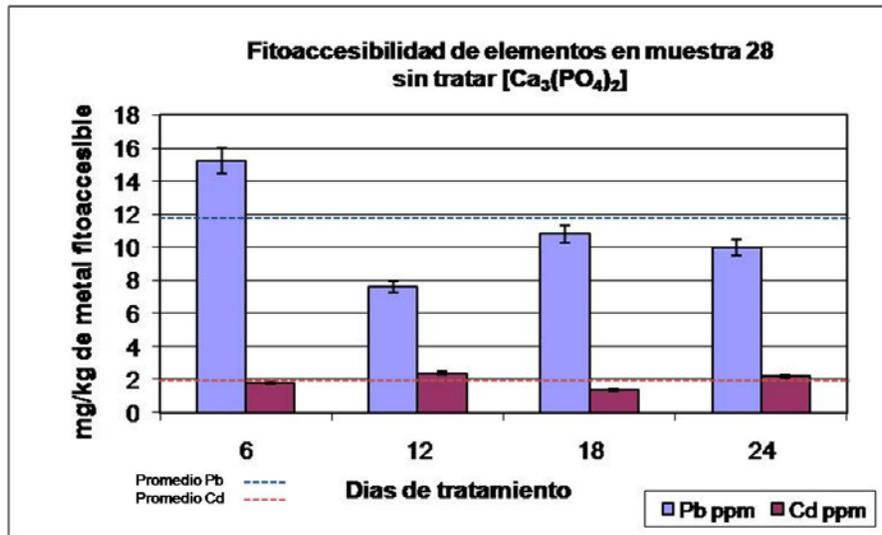
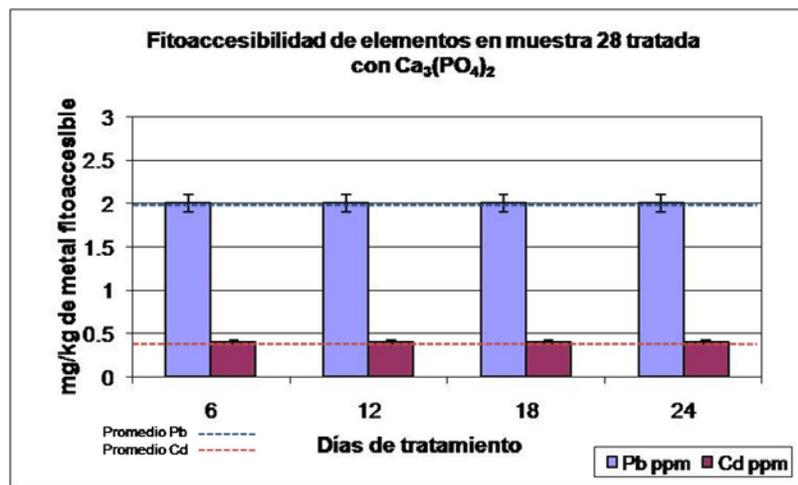


Figura 48. Fitoaccesibilidad de Pb y Cd para la muestra 28, sin tratamiento.

Existen diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) al comparar la reducción de la fitoaccesibilidad entre los grupos MNT y MT para Pb y Cd. Una vez realizado el análisis

estadístico de t de student, se obtuvo un valor de  $p = 0.0017$  para Pb y para Cd este fue  $p = 0.0004$ . Caso contrario al As, donde el valor de  $p$  fue de 0.096; es decir, no hubo diferencia estadísticamente significativa entre los grupos con relación a este elemento. Sin embargo, resalta la diferencia al vigésimo cuarto día de la prueba, donde se presenta una diferencia en la fitoaccesibilidad del orden de 10 mg/kg As. Este comportamiento puede deberse a que el As disminuye su fitoaccesibilidad al ser sustituido el ion  $\text{AsO}_4^{3-}$  por el ion  $\text{PO}_4^{3-}$ , donde en el primer caso se da la formación de complejos solubles y en el segundo de insolubles.

El tratamiento tuvo el efecto deseado debido a que el comportamiento dentro de los grupos muestra que el empleo de fosfatos reduce la fitoaccesibilidad de Cd y Pb en los grupos MT. Sin embargo, es de resaltar que la fitoaccesibilidad del Pb en el grupo MNT decrece del inicio al final de la prueba, probablemente debido a la formación de cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ).



**Figura 49.** Fitoaccesibilidad de Pb y Cd en muestra 28 con tratamiento empleando el reactivo de estabilización  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Para la muestra 2, en el grupo de MNT los valores promedio fitoaccesibles ( $n=18$ ) son:  $54.36 \pm 22.8$  mg/kg Pb,  $54.12 \pm 22.4$  mg/kgCd y  $8.84 \pm 2.03$  mg/kg As, representando 0.32%, 70.2% y 0.19% respectivamente, con relación a los contenidos totales (Figs. 50, 51 y 52). Mientras que los valores promedio fitoaccesibles para el grupo MT son ( $n=18$ ):

5.96±0.98 mg/kg Pb, 4.8±1.04 mg/kg Cd y 10.34±1.4 mg/kg As, representando 0.035%, 6.23%, y 0.23% respectivamente, con relación a los contenidos totales (Figs. 50, 51 y 52).

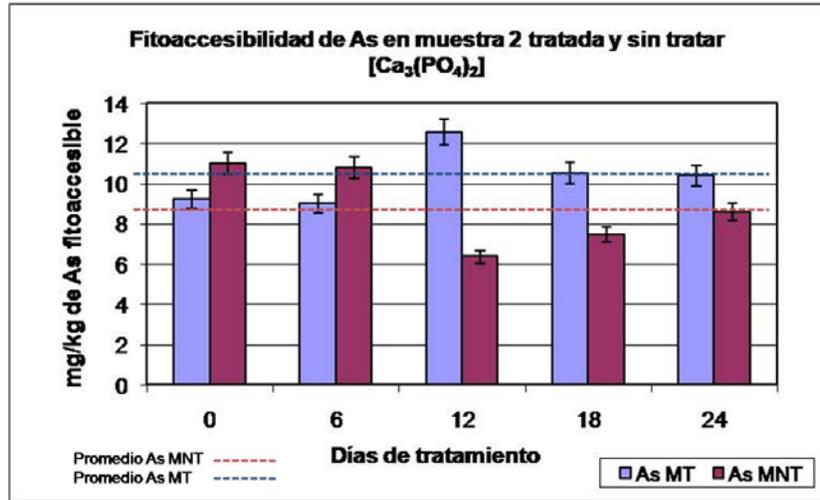


Figura 50. Fitoaccesibilidad de As en la muestra 2, con y sin tratamiento.

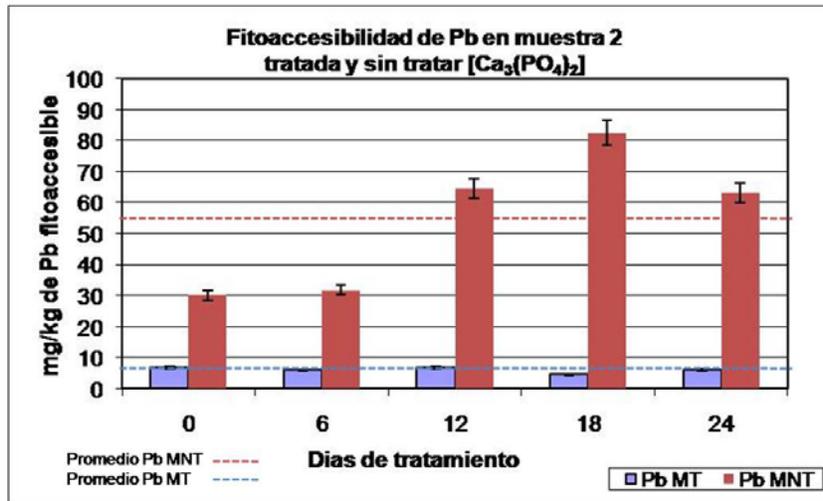


Figura 51. Fitoaccesibilidad de Pb en la muestra 2, con y sin tratamiento.

No existe diferencia estadísticamente significativa para As ( $p > 0.05$ ) al comparar la reducción de la fitoaccesibilidad entre los grupos MNT y MT una vez efectuado el análisis estadístico de t de student, resultado un valor de  $p = 0.19$  para As. Sin embargo para Pb y Cd

se obtuvo esta diferencia entre los grupos, obteniéndose un valor  $p = 0.0049$  para Pb y  $p = 0.0036$  para Cd.

Respecto al comportamiento en la fitoaccesibilidad del As, se observa en la Figura 50 un incremento en el grupo de MT los días 12, 18 y 24 con relación a MNT. La causa de este comportamiento puede ser atribuida a que el ion  $\text{PO}_4^{-3}$  compite con el  $\text{AsO}_4^{-3}$  formando complejos con los iones metálicos presentes en la solución ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ ), lo cual a su vez disminuye sustancialmente la concentración fitoaccesible de Pb y Cd. Por otra parte los ácidos orgánicos de bajo peso molecular pudieron haber formado complejos solubles con los metales pasando estos a la solución, situación que no se presentó en el grupo MT debido a la estabilización de los cationes con fosfatos.

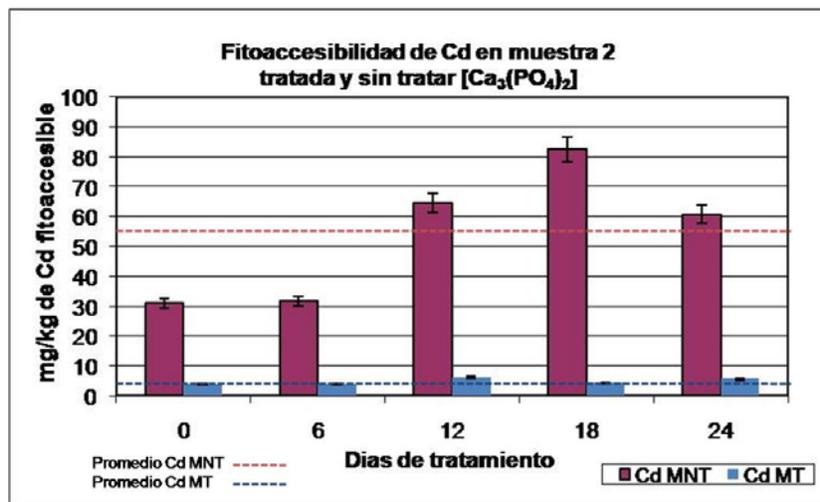


Figura 52. Fitoaccesibilidad de Cd en la muestra 2, con y sin tratamiento.

Para la muestra 25, en el grupo de MNT los valores promedio fitoaccesibles ( $n=18$ ) son:  $2 \pm 0.1$  mg/kg Pb,  $3.88 \pm 0.56$  mg/kg Cd,  $57 \pm 13.7$  mg/kg As, representando 0.16%, 10.2% y 1.18% respectivamente, con relación a sus contenidos totales (Fig. 53, 54 y 55). En cambio, los valores promedio fitoaccesibles para el grupo MT son ( $n=18$ ):  $2 \pm 0.1$  mg/kg Pb,  $3.28 \pm 0.34$  mg/kg Cd y  $48.17 \pm 14.1$  mg/kg As, representando 0.16%, 8.6% y 1% respectivamente, con relación a sus contenidos totales (Fig. 53, 54 y 55).

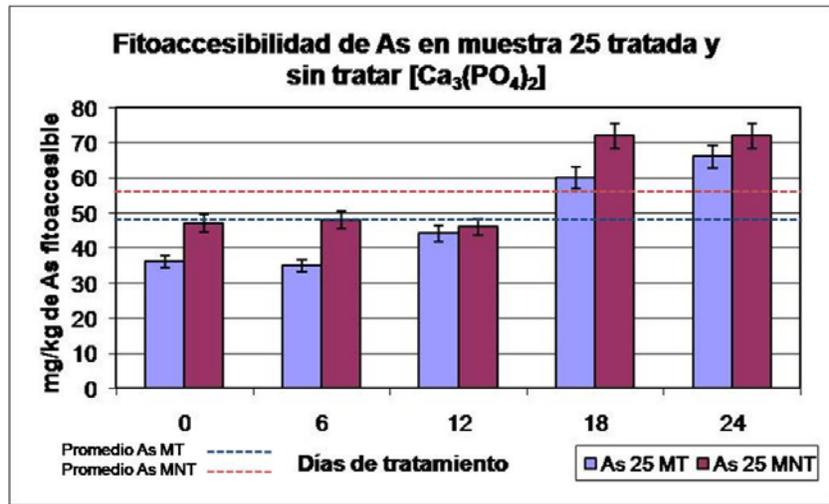


Figura 53. Fitoaccesibilidad de As en la muestra 25, tratada y sin tratar.

No existen diferencias estadísticamente significativas ( $p > 0.05$ ) al comparar la reducción de la fitoaccesibilidad entre los grupos MT y MNT en lo referente a Pb y Cd ( $p = 0.18$ ,  $p = 0.09$ , respectivamente). Es probable que la escasa diferencia entre ambos grupos respecto a Pb y Cd se deba a la estabilización, promovida por fosfato, de Pb y Cd intercambiable, adsorbido a las arcillas del suelo (5.6% arcillas).

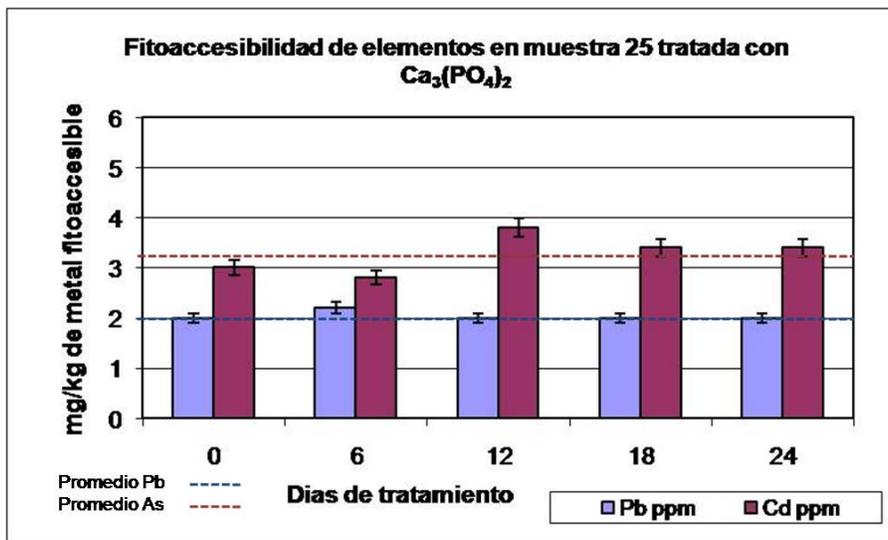


Figura 54. Fitoaccesibilidad de Pb y Cd en la muestra 25 tratada.

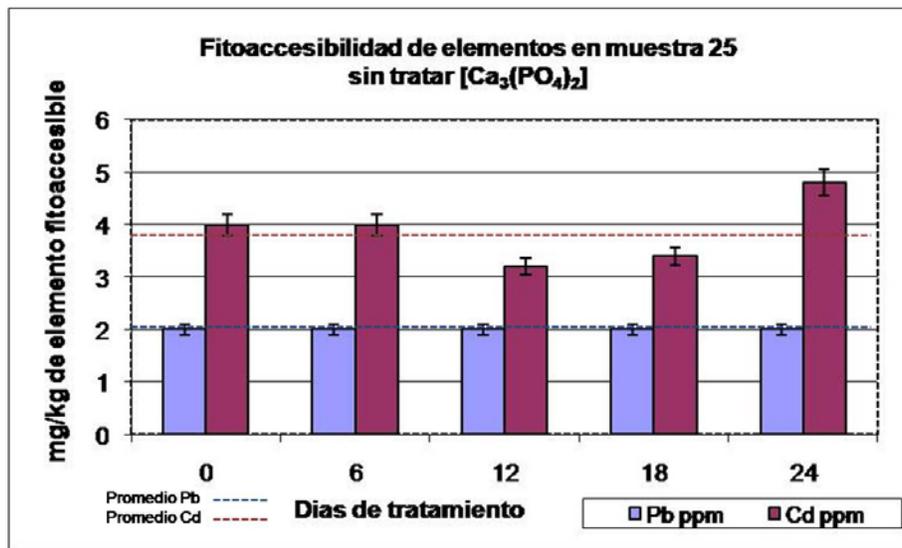


Figura 55. Fitoaccesibilidad de b y Cd en la muestra 25 sin tratar.

Respecto al comportamiento en la fitoaccesibilidad del As en ambos grupos (Fig. 53), se presentó una diferencia estadísticamente significativa ( $p = 0.007$ ). En ambos grupos se observó un incremento desde el día “0” al 24 en un intervalo de 36-66 mg/kg As fitoaccesible en el grupo de MT y en MNT en un intervalo de 66-72 mg/kg As fitoaccesible. Una posible explicación a este comportamiento puede deberse a la liberación del As adsorbido sobre óxidos de hierro y manganeso, o en las arcillas (5.6%), contenidas en este suelo.

*d) Evaluación de la movilidad.* Para la muestra 28, en el grupo de MNT, los valores promedio de movilidad ( $n=18$ ) son:  $19.6 \pm 5.62$  mg/kg Pb (Fig. 56) y  $177.3 \pm 42.2$  mg/kg As (Fig. 57); representando 3.02%, y 25.9%, respectivamente con relación a sus contenidos totales. Mientras que los valores promedio de movilidad para el grupo MT son ( $n=18$ ):  $0.5 \pm 0.26$  mg/kg Pb (Fig. 56) y  $121.6 \pm 16.7$  mg/kg As (Fig. 57), representando 0.07%, y 17.8% respectivamente, con relación a sus contenidos totales.

Se encontraron diferencias estadísticamente significativas al realizar el análisis estadístico  $t$  de student, donde resultó un valor de  $p= 0.008$  para Pb y  $p=0.03$  para As, al comparar la concentración móvil en ambos grupos.

La disminución de Pb móvil en el grupo MT promovida por el fosfato, fue efectiva, registrándose una reducción de hasta 4 veces respecto al grupo MNT, y de más del 99% respecto al contenido total de Pb en la muestra original. Una posible explicación de este decremento se deba a la formación de cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ) en el grupo MT.

En general, con el tratamiento se presentó una importante reducción de la movilidad de los metales estudiados, debido a que en todos los casos la reducción fue de más del 95% de concentración del metal móvil, e incluso se presenta una reducción importante en la concentración móvil de As después del tratamiento. Es interesante notar que en el grupo MNT se da una reducción del As móvil conforme transcurren los días de tratamiento, probablemente esto se deba a la formación complejos carbonatados de As (III) lo cual ya se ha documentado por Neuberger y col (2005). Esta formación de complejos carbonatados de As podría ser promovida por el  $\text{PO}_4^{3-}$  en el grupo de MT desde el inicio de la prueba debido a la competencia del ion  $\text{PO}_4^{3-}$  y el ion arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ).

En esta muestra se identificaron por MEB (microscopía óptica de barrido, ver anexo 10) principalmente sulfuros, carbonatos y la presencia de mineral tipo piromorfita  $\text{PbMn}(\text{PO}_4)\text{Cl}$  (ver fig. 87, anexo 10).

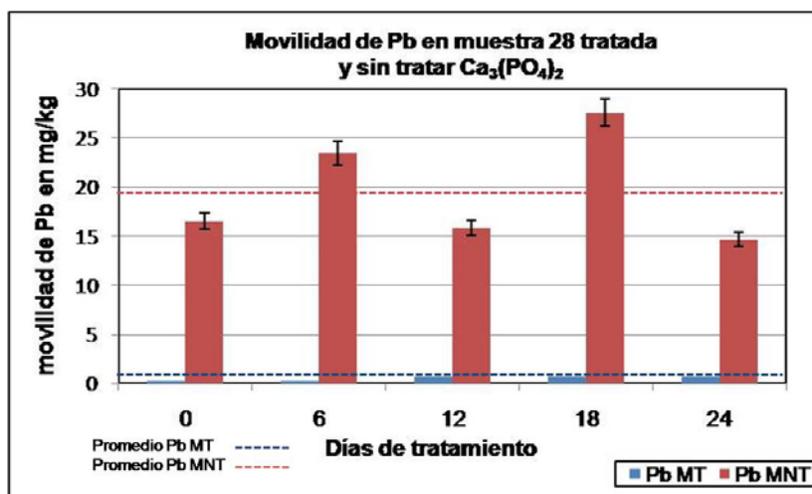


Figura 56. Movilidad de Pb en la muestra 28, tratada y sin tratar.

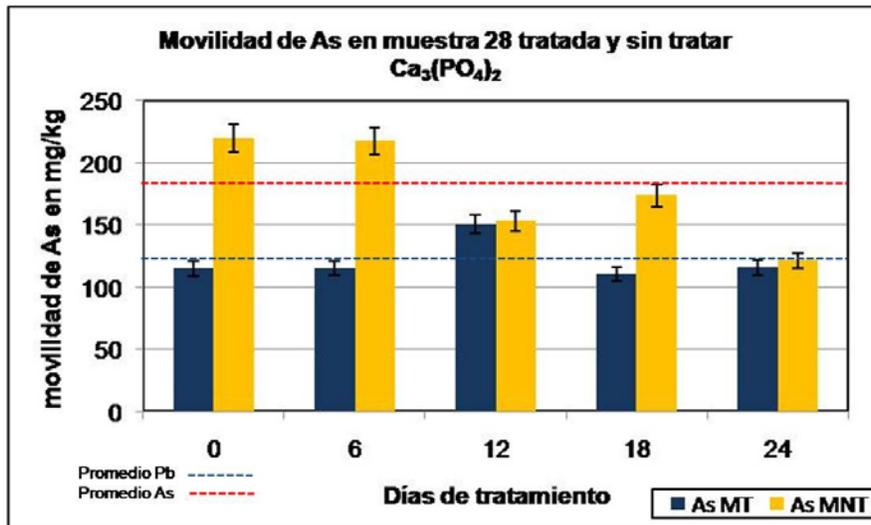


Figura 57. Movilidad de As en muestra 28, tratada y sin tratar.

En cuanto al estudio de reducción de la movilidad en la muestra 25 se observó que en el grupo de MNT, los valores promedio de movilidad (n=18) son:  $0.3 \pm 0.013$  mg/kg Pb,  $5.8 \pm 2.2$  mg/kg Cd (Fig. 58) y  $23 \pm 4.7$  mg/kg As (Fig. 59), representando 0.025%, 15.2% y 0.47%, respectivamente con relación a sus contenidos totales.

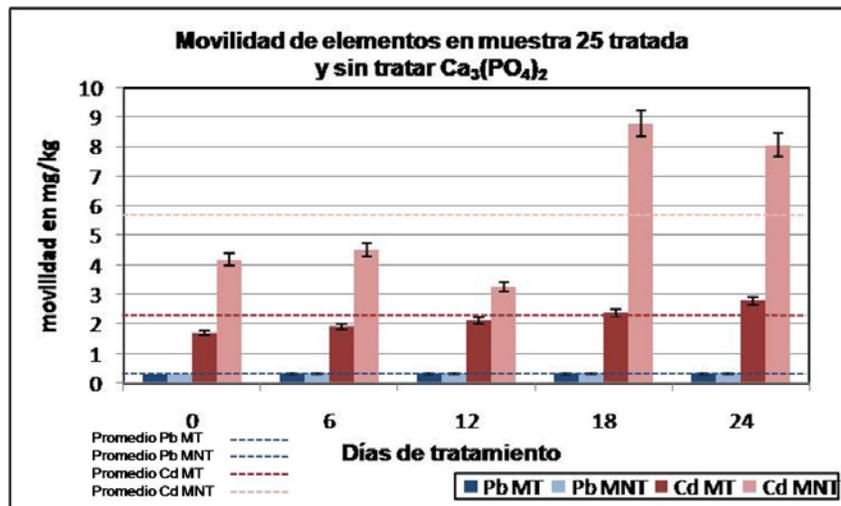


Figura 58. Movilidad de Pb y Cd en la muestra 25, con y sin tratamiento.

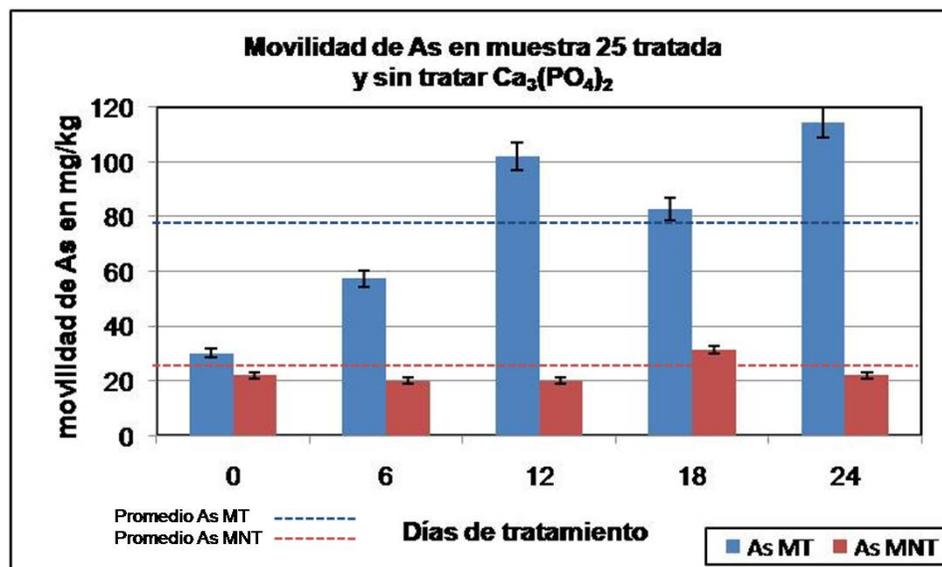


Figura 59. Movilidad de As en la muestra 25, con y sin tratamiento.

Mientras que los valores promedio de movilidad para el grupo MT son ( $n=18$ ):  $0.3 \pm 0.01$  mg/kg Pb,  $2.2 \pm 0.38$  mg/kg Cd y  $77.3 \pm 34.1$  mg/kg As, representando 0.025%, 5.7% y 1.6%, respectivamente con relación a los contenidos totales.

En relación al análisis estadístico *t* de student, se encontraron diferencias estadísticamente significativas en el caso del As y del Cd, donde resultó un valor de  $p=0.003$  para Cd y  $p=0.011$  para As al comparar la concentración móvil en ambos grupos. Caso contrario al Pb, donde se obtuvo un valor  $p=0.137$ , lo cual significa que no existieron diferencias respecto a la movilidad del Pb entre los grupos debido MT y MNT, lo que se asocia principalmente a que las especies de Pb presentes en esta muestra no son móviles bajo las condiciones de la prueba.

Respecto al comportamiento del As, se observa un incremento notable en el grupo de MT de hasta 84 mg/kg As móvil a partir del día "0" del tratamiento hasta el final del mismo el día 24, esto se debe probablemente a la competencia entre el  $\text{PO}_4^{3-}$  y el ion arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), en el grupo de MT desde el inicio de la prueba, situación que no se presenta en el grupo MNT.

El Cd también mostró un comportamiento diferente entre los grupos. En el grupo MT la movilidad se mantiene alrededor del promedio ( $2.2 \pm 0.38$  mg/kg Cd) debido al efecto del fosfato, mientras que en el grupo de MNT la movilidad aumenta principalmente hacia los días 18 y 24 (entre 8-9 mg/kg Cd) donde al parecer el Cd adsorbido se moviliza completamente.

En el caso del estudio de la movilidad de muestra 2, en el grupo de MNT los valores promedio de movilidad (n=18) son  $53.4 \pm 25.9$  mg/kg Pb,  $51.8 \pm 10.9$  mg/kg Cd y  $133.3 \pm 0.01$  mg/kg As; representando 0.31%, 67.2% y 3.01% respectivamente, con relación a sus contenidos totales. En cambio, los valores promedio de movilidad para el grupo MT son (n=18):  $10.4 \pm 9.7$  mg/kg Pb,  $22.7 \pm 10.1$  mg/kg Cd y  $298.4 \pm 62.12$  mg/kg As, representando 0.06%, 29.4% y 1.77%, respectivamente con relación a los contenidos totales.

Se encontraron diferencias estadísticamente significativas en relación a la concentración móvil de los tres elementos al realizar el análisis estadístico *t* de student, donde resultó un valor de  $p=0.018$  para Pb,  $p=0.0015$  para Cd y  $p=0.002$  para As, al compararse la concentración móvil en ambos grupos.

En el caso del As (Fig. 60), es notable la diferencia entre ambos grupos de muestras, mientras que en el grupo de MNT se mantiene una concentración móvil prácticamente constante, alrededor de 133 mg/kg as, en el grupo de MNT se observaron incrementos los días 0, 6 y 12, probablemente causados por la competencia del ion  $\text{PO}_4^{3-}$  con el ion arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) en solución, el cual forma complejos poco estables con los iones metálicos adsorbidos, situación que cambia los días 18 y 24, lo cual es consecuente con la fig 61, donde se muestra un incremento de Pb y Cd en solución en el grupo de MT el día 24 donde al parecer ocurre una redistribución de estos elementos.

Respecto al comportamiento en la movilidad de Pb y Cd, se observa una clara reducción de los contenidos móviles de estos elementos en el grupo de MT en relación al grupo de MNT, aunque hacia el día 24 se observa una redistribución de estos elementos en el grupo MT

mostrándose un aumento en esta concentración de hasta tres veces mayor a los días anteriores (Fig. 61).

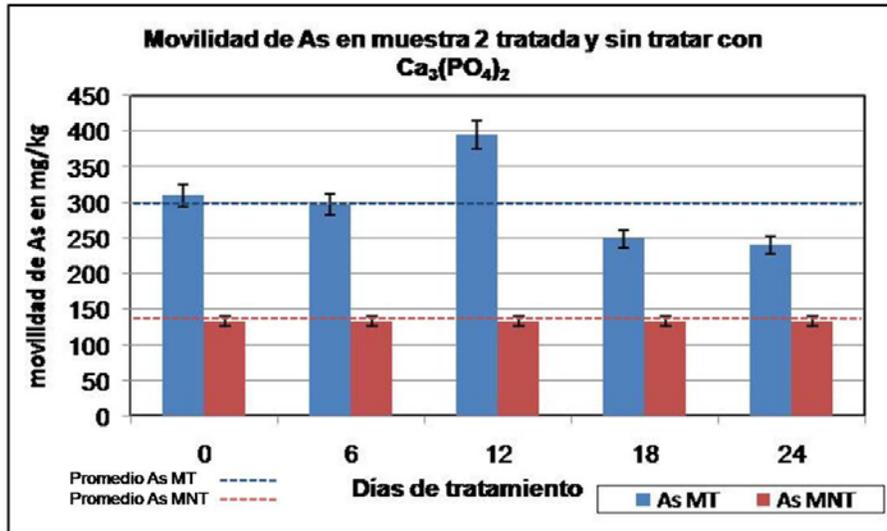


Figura 60. Movilidad de As en la muestra 2, tratada y sin tratar.

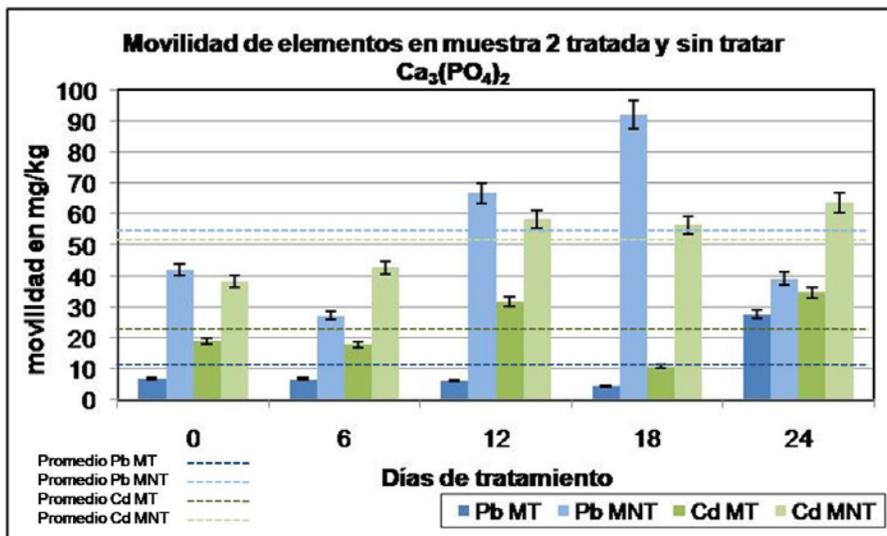


Figura 61. Movilidad de elementos en la muestra 2, tratada y sin tratar.

## VI.- CONCLUSIONES

El sitio al estar impactado con una contaminación heterogénea (diferentes EPT, fases geoquímicas, concentraciones, etc.) complica el empleo de la estabilización con los fosfatos. Los resultados indican que existe una variación importante respecto al comportamiento de los parámetros medidos (bioaccesibilidad, fitoaccesibilidad y movilidad) en los diferentes grupos de muestras estudiados y en relación a los diferentes elementos de estudio (As, Pd, Cd, principalmente). Esta variación puede ser explicada por las diversas fases geoquímicas que constituyen a los EPT que se encuentran en distinta proporción en cada una de las muestras. Además de la composición geoquímica variable, entran en juego la composición calcárea y la textura diferente en las muestras de suelo del estudio. Estas variaciones y sus efectos se detallan a continuación:

### 1) Estudio Preliminar

El estudio preliminar tuvo como objetivo el estudio de la reducción de la bioaccesibilidad mediante la adición de reactivo  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  como agente estabilizador sobre una muestra de suelo procedente de una zona identificada como de alto riesgo a la Salud de la población humana expuesta, por su contenido de Pb y As, se puede concluir lo siguiente:

1) Respecto al análisis de la reducción del riesgo asociado a estos elementos se ha encontrado que en el caso del As empleando los datos mencionados en el estudio de exposición al suelo de estudio contaminado con este elemento, se observó una reducción en la dosis de exposición estimada bajo todos los supuestos de factor de exposición y tasa de ingesta, esto debido a la reducción de la bioaccesibilidad de As causada por el tratamiento con  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Probablemente la reducción del As bioaccesible se deba a la formación complejos carbonatados de As (III), lo cual ya se ha documentado por Neuberger y col (2005). Asimismo, se obtuvo una reducción en el índice de riesgo para el efecto de hiperqueratosis bajo los mismos supuestos, nuevamente como resultado de la reducción de la bioaccesibilidad de As causada por el tratamiento. Es importante resaltar que la

reducción del índice de riesgo en 3 de los 4 supuestos planteados (exceptuando el que considera mayor tasa de ingesta y factor de exposición) es suficiente para establecer la inexistencia del riesgo ya que entran en el margen de incertidumbre de 3 establecido para este caso. También se realizaron cálculos de índice de riesgo para el efecto de malestares gastrointestinales causado por exposición aguda de As obteniéndose resultados similares, aunque en este caso es necesario aclarar que ese riesgo no existe ni siquiera con las muestras no tratadas.

También se realizó el cálculo de EMEG considerado para el efecto de hiperqueratosis causado por exposición a As, sin embargo estos niveles de seguridad o de limpieza recomendados para el sitio están muy por debajo del nivel basal de 190 mg As/kg reportado para el sitio (Chiprés, 2008). Por lo tanto, la reducción en la bioaccesibilidad causada por la estabilización química del As disminuye la dosis estimada de exposición y el índice de riesgo, por lo que se puede considerar como innecesario la limpieza del As en el suelo del sitio hasta estos niveles de seguridad que marca esta guía ambiental EMEG.

En cuanto al Pb, es notable el hecho que el tratamiento con el agente estabilizador  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  produjo el nivel de reducción de bioaccesibilidad más notable, siendo este de 17.2% entre uno y otro tratamiento. Esta reducción es probable que se deba a que la prueba de estabilización se realizó al pH natural del suelo, el cual oscila alrededor del valor de  $\text{pH}=8.0$ , la gran mayoría de los complejos de plomo son estables a este valor de pH, es posible que los carbonatos solubilizados por el agua desionizada podrían estar interaccionando con el Pb en solución formando cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ). De tal forma que los fosfatos que estabilizaron el Pb presente en solución lo mantuvieron estable durante todo el tiempo de la prueba e incluso después al aplicar la prueba de bioaccesibilidad.

Para realizar la evaluación de riesgo asociada a Pb, se empleó el programa IEUBK, el cual es un modelo biocinético integrado de exposición e ingesta de plomo en niños. Este modelo predice las concentraciones de plomo en sangre en niños expuestos a varias fuentes y rutas. Se emplearon distintos datos para alimentar el modelo de predicción, resaltando en

particular dos tasas de ingesta y los valores de bioaccesibilidad correspondientes a los grupos tratados y no tratados. En todos los casos hubo una disminución de los niveles de plomo en sangre en las muestras estabilizadas con fosfato de calcio dibásico respecto a las no tratadas, esta disminución está claramente asociada a la reducción en la bioaccesibilidad del Pb en el grupo tratado. A pesar de esto, los niveles aún están por encima del límite establecido de 10 µg/dL por la Norma Oficial Mexicana NOM-199-SSA1-2000, por lo tanto la estabilización de Pb en el sitio debe ir acompañada por otras medidas de intervención (educación ambiental, limpieza de patios, lavado de calles, etc.) para de esta manera alcanzar el nivel límite establecido por la Norma antes mencionada.

No se realizó estudio de evaluación de riesgo para Cd ya que no se han establecido aún dosis de referencia RfD o MRL para este elemento.

En cuanto al Cu, a pesar de que el análisis estadístico indica que no hay diferencia entre los tratamientos, aun así se presentó una reducción de bioaccesibilidad entre las medias de 5%. Esto tuvo un pequeño efecto sobre la disminución de Índice de riesgo asociado a un efecto menor (efectos gastrointestinales tales como náusea, vómito, diarrea, dolor estomacal causados mediante exposición aguda). Sin embargo, se observó que los valores de índice de riesgo para todos los casos no excede el valor de uno, esto significa que aún sin tratamiento el suelo impactado con este elemento no representa ningún riesgo respecto al Cu. Aún más, una vez realizado el cálculo de EMEG contemplando dos tasas de ingesta (200 mg/día y 350 mg/día), el valor de EMEG que considera una tasa de ingesta de 200 mg/día está por encima de la concentración del suelo impactado ( $1250 > 1093$  mg/kg Cu) y menor cuando se considera una tasa de ingesta de 350 mg/día ( $714.3 < 1093$  mg/kg Cu), de esta manera, una reducción en la bioaccesibilidad de Cu en el primer caso no tiene ningún efecto, pues aun cuando todo el Cu presente en el sitio fuese bioaccesible, no existiría riesgo de presentarse el efecto mencionado. De la misma forma, podemos concluir que es innecesaria la limpieza en el sitio respecto al Cu hasta estos niveles si se considera que el nivel basal regional es de 409 mg/kg Cu.

En cuanto a los cálculos de estimación de la exposición del suelo de estudio, a pesar de que la reducción de la bioaccesibilidad de Zn entre un grupo y otro es sólo de 7%, las dosis de exposición estimadas para el grupo de muestras no tratadas superan en todos los casos al grupo de muestras tratadas con fosfato de calcio dibásico. A pesar de esto, todas las dosis de exposición estimadas no representan ningún riesgo y están muy por debajo de la dosis de exposición que causaría algún efecto adverso en la salud de los niños del sitio por este EPT. En este estudio se empleó el valor de MRL 0.3 mg/kg/día Zn asociado con efectos hematológicos en el cálculo de Índices de riesgo, los que claramente resultaron muy por debajo del umbral de riesgo. Además los resultados de cálculo de EMEG resultaron con valores muy por encima de los niveles de contaminación por Zn presentes en el sitio. Por lo tanto la estabilización de este elemento en el sitio no es considerada como prioritaria.

A partir del anterior análisis podremos descartar al Cu y Zn debido a que no representan un riesgo a la salud pública.

## **2) Sobre el estudio de las muestras de suelo específicas 2, 25 y 28.**

### **Bioaccesibilidad:**

Pb, As y Cd, son considerados como los tres elementos críticos o de interés ambiental más importantes en el estudio.

Respecto a la muestra 28, la bioaccesibilidad disminuye debido al tratamiento, mientras que en la muestra 2 no parece ocurrir ningún cambio notable debido al tratamiento con el fosfato. En la muestra 25 se observa una disminución de la bioaccesibilidad del As, sin embargo no se observan cambios en la bioaccesibilidad de Pb y Cd.

Por lo tanto se puede concluir que el tratamiento con  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  produjo un efecto diferenciado en cuanto a la reducción de la concentración bioaccesible de As, Cd y Pb para estas muestras.

### **Fitoaccesibilidad:**

La fitoaccesibilidad de la muestra 25 presenta una disminución para Pb y Cd, sin embargo la concentración fitoaccesible de As permanece prácticamente sin cambios. Esto muy probablemente debido a la acción de los ácidos orgánicos de la solución empleada como extractante, pues estos son capaces de formar complejos con los metales en solución por acción de las cargas, sin embargo como el As se comporta como anión y los ácidos orgánicos también, es difícil que el acetato forme complejos con el As.

La disminución más importante respecto a la fitoaccesibilidad de Pb y Cd, se presenta en las muestras 2 y 28, donde las concentraciones fitoaccesibles de Pb y Cd después del tratamiento son realmente bajas, aunque no es así para el As, donde prácticamente no se observa diferencia. Sin embargo, esto sugiere que la estabilización con fosfatos es una opción para reducir la fitoaccesibilidad de Pb y Cu en estos suelos impactados por actividad minero-metalúrgica.

### **Movilidad:**

Nuevamente, la mayor disminución de Pb y Cd móvil, se observa en las muestras 2 y 28, aunque es de destacar que la movilidad del As aumenta en la muestra 2 con el tratamiento, mientras que en la 28 disminuye.

En la muestra 25, también observamos una disminución del Pb y Cd móvil debido al tratamiento con fosfato de calcio dibásico. Sin embargo, también se observa un claro aumento respecto a la concentración de As móvil debido al tratamiento, por lo tanto, no es recomendable el empleo de este tratamiento para este sitio si se toma en cuenta solo el criterio de movilidad de As.

El tratamiento con fosfato pudo reducir la fitoaccesibilidad y movilidad de los elementos en estudio, sobre todo de los metales Pb y Cd (al igual que otros como Zn y Cu, no reportados en este trabajo) y en especial de los sitios correspondientes a las muestras 2 y 25.

**Sin embargo, la estabilización con fosfato de las muestras de suelo contaminados por arsénico en los municipios de Villa de la Paz y Matehuala, no resultó ser una opción viable que permita reducir el riesgo al ambiente.**

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Ali, M.A. y Dzombak, D.A., "Interactions of Copper, Organic Acids, and Sulfate in Goethite Suspensions," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, pp. 5045-5053. 1996
- Allen, J.P y Torres, I.G., "Physical Separation Techniques for Contaminated Sediment," in *Recent Developments in Separation Science*, N.N. Li, Ed., CRC Press, West Palm Beach, FL, vol V. 1991
- ATSDR, 1993., Toxicological profile for lead. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, Georgia.
- ATSDR, 1997., Agency for Toxic Substances and Disease Registry Federal Year 2002 Agency Profile and Annual Report. US Department of Health and Human Services
- Bishop, P., Gress, D., and Olafsson, J., "Cement Stabilization of Heavy Metals: Leaching Rate Assessment," *Industrial Wastes- Proceedings of the 14th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, Technomics, Lancaster, PA. 1982
- Castro, J., 'Umweltauswirkungen des Bergbaus im semiariden Gebiet von SantaMaría de la Paz, Mexiko', *Tesis Doctoral*, Instituts für Petrographie und Geochemie, Universität Karlsruhe, 155 pp. 1995
- Castro-Larragoitia, J., Kramar, U., Puchelt, H., 1997. 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosi/México-Consequences for environment and geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.* 58, 81-91.
- CDC, 2006. Límite máximo permisible recomendado para plomo en sangre. Disponible en: <http://www.cdc.gov/lead/>
- CEPIS, 1999, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente Metodología de identificación y evaluación de riesgos para la salud en sitios contaminados. Ed. Díaz Barriga F. CEPIS/OPS.
- Chiprés, F.J.A., Mapeo geoquímico ambiental de suelos en el Altiplano Potosino y determinación de valores de fondo para arsénico y metales pesados en el área de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P., Tesis de Doctorado en Ciencias Ambientales PMPCA UASLP (México). 2008.
- Cieslinski, G., Van Rens, C. J. "Low-molecular-weight organics acids in rizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation". *Plant and soil*, vol. 203, pp. 109-117. 1998
- Conner, J.R., "Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, Van Nostrand Reinhold", New York. 1990
- COREMI, Carta Geológico Minera carta Matehuala F14-1, 1992

- Cotter- Howells J. "Lead phosphate formation in soils", Environ Pollut; vol.93, pp.9-16. 1996
- Davis, A., Ruby, M. V., y Bergstrom, P.D., "Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, mining district", Environmental Science and Technology, vol. 26, pp. 461-468. 1992
- Davis, J.A., "Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter," Geochim. Cosmochim. Acta 48: pp.679-691. 1984
- Diario Oficial de la Federación. NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES. 2 de Marzo de 2007. 97pp.
- Díaz-Barriga F., y col. CEPIS-OPS, 1999., Evaluación del riesgo en sitios contaminados con plomo aplicando un modelo de exposición integral (IEUBK) <http://www.cepis.opsoms.org/bvstox/E/fulltext/etext08/evalapen.html> 2/07/2006
- Dzombak, D.A. and Morel F.M.M., "Adsorption of Inorganic Pollutants in Aquatic Systems," J. Hydraulic Eng., vol.113, pp.430-475. 1987
- Dzombak, D.A. and Morel F.M.M., Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, John Wiley & Sons, New York. 1990
- Dzombak, D.A., Rosetti, P.K., Evanko, C.R., and DeLisio, R.F., "Treatment of Fine Particles in Soil Washing Processes," in Proceedings of the Specialty Conference on Innovative Solutions for Contaminated Site Management," Water Environment Federation, Alexandria, VA, pp. 473-484. 1994
- Electric Power Research Institute (EPRI). Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration. A critical Review. Palo Alto, CA; Battelle Pacific North West Laboratories: Richland, WA.vol1, 1984.
- Elliot, H.A. and Brown, G.A., "Comparative Evaluation of NTA and EDTA for Extractive Decontamination of Pb-Polluted Soils," Water, Air, and Soil Pollution, vol.45, pp.361-369. 1989
- Ellis, W.D. and Fogg, T. Interim Report: "Treatment of Soils Contaminated by Heavy Metals", Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio. 1985
- Evangelou VP. "Pyrite oxidation inhibition in coal waste by PO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O pH-buffered pretreatment". Int J surf Min Reclamation Environ; vol.10, pp.135-142. 1996

- Evanko, Ph. D. and David A. Dzombak, Ph. D., P.E. Carnegie Mellon University  
Department of Civil and Environmental Engineering Pittsburgh, PA
- Fergusson, J.E., "The heavy elements- chemistry, environmental impact and health effects": Pergamon Press, New York, pp 614. 1990
- Galal-Gorvachev H, "Dietary intake, levels in food and estimated intake of lead, cadmium, and mercury", *Food Addit. Contam.* vol. 10, pp.115-128, 1993
- Gamiño, S., Diaz-Barriga, F., Gonsebatt, E., Monroy, M. Evaluation of the frequency of micronucleus in epithelial cells of children exposed to Arsenic and heavy metals pollution in a mining area of Mexico. *Proceedings of the 7th International Symposium on Environmental Geochemistry.* Beijing, China. 2007.
- Gamiño G.S.P, Castro A.G., Chiprés, F.J.A., Monroy F.M., *Minería y Salud Ambiental enlazadas por una nueva disciplina llamada Geología Médica. Memorias de la Convención Internacional de Minería 2007.* Veracruz, Ver. (México). 2007.
- Gamiño, G.S.P., Vázquez R.E.C., Chiprés F.J.A., Gonsebatt B.M.E., Monroy F.M., *Estudio de la Salud Ambiental en una población infantil de una zona minera contaminada por contribución natural y antropogénica con arsénico y metales pesados- Memorias del Simposium Hemisférico de Geología Médica 2007.* Atibaia, Brasil. 2007.
- Gerber M.A., Freeman, H.D., Baker, E.G. y Riemath, W.F. "Soil Washing: A Preliminary Assessment of Its Applicability to Hanford", Prepared for U.S. Department of Energy by Battelle Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington. Report No. PNL-7787; UC 902. 1991
- Gulson BL, y Davis JL, "Lead bioavailability in the environment of children: Blood lead levels in children can be elevated in a mining community", *Archives of Environmental Health*, vol. 49, pp. 326-332, 1994.
- GWRTAC, 1997, Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater October Cynthia R.
- Hettiarachchi GM, Pierzynski GM, Ransom MD. "In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide", *Environ Sci Technol*; vol. 34, pp.4614-4619. 2000.
- INEGI, Guía para la interpretación de cartografía, *Edafología.* 2004
- INEGI, (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). Carta Edafológica Real de Catorce F-14-A-24, México. 1982.
- INEGI, Datos Estadísticos del Sector Minero reportados en el Banco de Información Económica. disponible en: <http://dgcnesyp.inegi.gob.mx/?c=72>, 2005.

- Jones, D.L, Darrah P R y Kochian L V, “Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rizosfere and its potencial role in root iron uptake”, *Plant soil*, vol.180, pp. 57-66. 1996
- Kabata –Pendias, A., y Pendias, H., “Trace elements in soils and plants”, 2nd ed.: CRC Press, Inc., Boca Raton , Fla., 342 pp. 1992.
- Kafkafi, U, Welch R M, Norvell W A, Zasoski R J y Baligar V C, “Assessment of current knowledge concerning the chemistry and biology of root soil interface. *J. Plant Nutr.*, vol.15, pp.19-22. 1992
- Kelly, M.G., “Effects of heavy metals on the aquatic biota”; in Plumplee, G.S., y Logsdon, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. Processes, Techniques and Health Issues: Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, vol. 6A, pp. 363-371. 1999
- Laperche V, Logan Tj, Gaddam P, Traina S, “Effect of apatite amendmets on plant uptake of lead from contaminated soil”, *Environ Sci Technol*; vol.31,pp.2745-2753,1997.
- Luttge, U. y N. Higinbotham, “Transport in plants”. Springer verlag New York-Heidelberg-Berlín, s. 17 ff. 1979
- Ma, LQ., Rao, G.N., “Efecets of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils”, *J environ Qual*; vol, 26, pp.788-794. 1997
- Ma y col.,“lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks”,*Environmental science and Technology*, vol 29, 1995, pp 1118-1126,1995.
- Ma, Q.Y., Logan, T.J., Traina, S.J., Ryan, J. A., “Efects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni y Zn on Pb immovilization by hidroxyapatite”, *Environ. Sci. Technol.*,vol.27, pp.1803-1810,1994
- Ma, Q.Y.; Logan, T.J.; Traina, S.J.; Ryan, J. A, “In situ Lead immovilization by apatite”, *Environ. Sci. Technol.*,vol. 28, pp.1219-1228,1993.
- Marschner H, “Mineral Nutrition of Higher Plants”, 2nd edn., Academic Press, San Diego, CA, USA., 1995
- Marschner, H., Treeby, M., y Romheld V, “Role of root-induced changes in the risosphere for iron acquisition in higher plants”, *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.* vol.152, pp.197-204. 1989.
- Mejía J, Carrizales L, Rodríguez V, Jiménez-Capdeville ME, Díaz-Barriga F., Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras. *Salud Pública de México*, 41, S132-S140. 1999.

- Melamed R, Cao X, Chen, M., Ma, LQ., “Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application”, *The Science of the Total Environment*; vol. 305, pp.117-127, 2003
- Neuberger, C.S., y Helz, G.R., “Arsenic (III) carbonate complexing”; *Applied Geochemistry*. vol.20, pp1218-1225, 2005.
- Newman, M.C., y Jagoe, C.H., “Inorganic toxicants- ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments”; in Hamelink, J.L., Landrum, P.F., 1994
- Noyola, 2006 “Escenarios para la gestión ambiental: La zona minera de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P”. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales, PMPCA. UASLP.
- NRC, “Alternatives for Ground Water Cleanup”, National Research Council, National Academy Press, Washington, D.C. 1994
- Nriagu, J.O. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1973, vol. 37,pp.367-377, 1973.
- Rabinowitz MB., “Modifying soil lead bioavailability by phosphate addition”, *Bulletin, Environmental contamination toxicology*; vol.51:pp.438-444. 1993
- Razo, 2002. Evaluación de la Contaminación por Metales y del Riesgo en Salud en un Sitio Minero de Sulfuros Polimetálicos: Caso de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. (México). Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería de Minerales. UASLP.
- Razo I, Carrizales L, Castro J, Díaz-Barriga F, and Monroy M.G., “Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico”, *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 152, No. 1-4, pp. 129-152, 2004.
- Razo, 2006. “Identificación de áreas prioritarias de restauración de suelos contaminados por arsénico y metales pesados en el sitio minero y metalúrgico de Villa de la Paz - Matehuala, S.L.P. (México). Tesis de Doctorado en Ciencias Ambientales, PMPCA. UASLP.
- Razo I, Téllez J, Monroy M, Carrizales L, Díaz-Barriga F, Castro J., As and Pb bioaccessibility in polluted soils from a mining site under semiarid climate in Mexico. *Tailings and Mine Waste '04* (Balkema Publ., Holl.): 173-184. 2004a.
- Razo, I., Téllez, J., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., Monroy, M., Mineralogical control on arsenic bioaccessibility in high polluted soils from an old mining-metallurgical site in Mexico. *Proceedings of Symposia of the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society*. 2006.
- Reyes, 1999. Manifestación de impacto ambiental: cambio de utilización de terrenos forestales y de aptitud preferentemente forestal en el predio ejidal denominado La Paz. Obtenida mediante solicitud de información pública en el sistema SISI.

- Rosetti, 1993, Possible Methods of Washing Fine Soil Particles Contaminated with Heavy Metals and Radionuclides, M.S. Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA.
- Ruby y col, "In situ Formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environ. Sci. Technol.* 1994, vol.28, pp. 646-654, 1994.
- Ruby MV, Davis A, Schoof R, Eberle S, Y Sellstone CM, "Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test". *Environ. Sci. Technol.*, vol 30, No. 2. pp. 422-430, 1996.
- Ruby MV, Schoof R, Brattin W, Goldade M, Post G, Harnois M, Mosby DE, Casteel SW, Berti W, Carpenter M, Edwards D, Cragin D, y Chappell W, "Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, No. 21, pp. 3697-3705, 1999.
- Rumer, R.R. and Ryan, M.E., Barrier, "Containment Technologies for Environmental Remediation Applications", John Wiley & Sons, New York. 1995.
- Ryan JA, Zhang P, Hesterberg D, Chou J, Sayers DE., "Formation of Chloropyromorphite in a lead contaminated soil amended with hidroxyapatite", *Environ Sci Technol*; vol. 35, pp.3798-3803. 2001
- Shively, W., Bishop, P., Gress, D., and Brown, T. 1986, "Leaching Tests of Heavy Metals Stabilized with Portland Cement," *J. WPCF*, vol. 38: pp.234-241.
- Smith, L.A., Means, J.L., Chen, A., Alleman, B., Chapman, C.C., Tixier, J.S., Jr., Brauning, S.E., Gavaskar, A.R., and Royer, M.D. "Remedial Options for Metals-Contaminated Sites", Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 1995. Manual.
- Sposito, G., et al., *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York. 1989.
- Téllez, 2004, Determinación de la bioaccesibilidad *in vitro* de metales tóxicos en muestras de naturaleza mineral. Tesis de licenciatura. UASLP.
- Thurman, D.A., "Mechanism of metal tolerance in higher plants"; in Lepp, N.W. (ed.), *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*, vol. 2, *Metals in the Environment: Applied Science Publishers*. London. pp. 239-249. 1982.
- Tipping, E., Griffith, J. R. and Hilton, J., "The effect of adsorbed humic substances on the uptake of copper (II) by goethite," *Croatian Chemical Acta*, vol.56 (4), pp.613-621. 1983.
- U.S. EPA 1985, *Handbook: Remedial Action at Waste Disposal Sites*, EPA/625/6-85/006, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.

- U.S. EPA 1990, Interference Mechanisms in Waste Stabilization/Solidification Processes, EPA/540/A5-89/004, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- U.S. EPA 1991, Design and Construction of RCRA/CERCLA Final Covers, Report EPA/625/4-91/025, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.
- U.S. EPA 1992, Vitrification Technologies for Treatment of Hazardous and Radioactive Waste, Handbook EPA/625/R-92/002, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, D.C.
- U.S. EPA, 1996, Engineering Bulletin: Technology Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with Arsenic, Cadmium, Chromium, Mercury, and Lead, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response, Cincinnati, OH, draft.
- U.S. EPA, 1997, Engineering Bulletin: Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils.
- U.S. EPA, Frequent Questions from Risk Assessors on the Integrated Exposure Uptake Biokinetic (IEUBK) model. 2006
- Uren N C, and Raisenauer H M., "The role of root exudates in nutrient acquisition", Adv. Pl. Nutr. vol.3, pp.79-114. 1988
- Vázquez (2007), Movilización de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en la rizósfera de *Viguiera dentata*, una especie vegetal tolerante, de suelos de Villa de la Paz Matehuala, S.L.P. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales, PMPCA UASLP.
- Wild, A., Ed., Russell's "Soil Conditions and Plant Growth", 11th Edition, Longman, London, (1988).
- Yang J, Mosby DE, Casteel Sw, Blancher RW. "Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter contaminated urban soil", Environ Sci Technol; vol.35, pp.3553-3559. 2001.
- Zang F, Romheld V y Marschner H , "Release of zinc mobilizing root exudates in different plant species as affected by zinc nutritional status". J Plant. Nutr. vol.14(7) , pp.675-686. 1991.

**Páginas de Internet:**

As cancerígeno, disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/COM/cancer-fs.html>, 2/07/2006

MRL As, disponible en: [http://www.atsdr.cdc.gov/cabs/arsenic/arseniccabs\\_level.html](http://www.atsdr.cdc.gov/cabs/arsenic/arseniccabs_level.html),  
2/07/2006

MRL Cu. disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132-c2.pdf>, 10/07/2006

RfD As, disponible en: <http://www.epa.gov/iris/subst/0278.htm>, 2/07/2006

---

## Anexo 1. Método PBET

### Procedimiento experimental

- 1) La solución gástrica se prepara ajustando 1 L de agua desionizada a  $\text{pH}=1.3$  con HCl 12N. Se añade 1.25 g de pepsina, 0.50 g de citrato de sodio, 0.50 g de ácido málico L (-), 420  $\mu\text{L}$  de ácido láctico y 500  $\mu\text{L}$  de ácido acético.
- 2) 0.5 g del material por analizar (suelo o residuo) se mezclan con 50 mL de la solución gástrica en un embudo de separación de polietileno de 250 mL (Figura 2). El embudo de separación se sumerge hasta la mitad en un baño de agua controlado a  $37^{\circ}\text{C}$ . La mezcla reposa durante 10 min. sin agitación y se agregan 200  $\mu\text{L}$  de decanol (agente antiespumante). Se introduce argón ultra alta pureza a través del embudo de reacción con un flujo de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , para asegurar la agitación de la mezcla bajo una atmósfera inerte.
- 3) Se mide el pH de la mezcla después de 5 min. de haber iniciado la agitación en presencia de argón y posteriormente, cada 10 min. En caso de ser necesario, se ajusta el valor del pH a 1.3 mediante la adición de HCl 12 N.
- 4) Se extraen 10mL de una muestra de la pulpa a los 60 min. de iniciada la prueba. Se filtra mediante un papel filtro cualitativo (11  $\mu\text{m}$   $\varnothing$  poro), reemplazando el volumen extraído de la muestra con solución gástrica fresca para mantener un volumen constante de 50 mL en el reactor y mantener la relación sólido/líquido. El papel filtro se enjuaga también con solución gástrica fresca para recuperar el sólido. La muestra, obtenida como filtrado, se afora a 10 mL con agua desionizada y se le etiqueta como fase gástrica para posterior análisis. Se agregan 200  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico concentrado para conservar los metales del filtrado.
- 5) Una vez realizado el paso 4, se incrementa el pH de la pulpa a un valor de 7, agregando una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$ . Enseguida, se agregan 87.5 mg de sales biliares porcinas y 25 mg de pancreatina porcina para iniciar la fase intestinal, también bajo agitación por argón.

6) Después de 3 hrs. de incubación “intestinal”, se recuperan 20mL de muestra de la pulpa. Se filtran la muestra en un papel filtro cualitativo (11  $\mu\text{m}$   $\varnothing$  poro). De la solución “intestinal” filtrada se separan 10 mL, a los cuales se le agregan 200  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico concentrado, se aforan a 15 mL con agua desionizada y se etiquetan como fase intestinal para posterior análisis. Al resto se le etiqueta como no tratado.

#### Reactivos

Ácido nítrico (conc.), J.T. Baker, Ácido clorhídrico 12 N (conc.), J.T. Baker, Ácido láctico, racémico, Sigma, Ácido acético glacial, Merck, Pepsina porcina, Sigma, Citrato de sodio, dihidratado, granular, J.T. Baker, L – ácido málico, Sigma, Extracto biliar porcino, Sigma, Pancreatina de páncreas porcino, Sigma, Decanol, Sigma, Bicarbonato de sodio, Sigma, Gas argón de ultraaltapureza, INFRA. (Todas las sustancias utilizadas fueron grado reactivo).

#### Equipos y materiales

pH metro equipado con electrodo combinado de vidrio, Beckman

Baño controlado a 37°C

Para el caso de los metales pesados se emplearon éstos dos espectrofotómetros de absorción atómica por flama (Perkin Elmer Instruments Analyst 100 Varan Sectraa 220), mientras que para el arsénico se empleó un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 100 equipado con sistema de generación de hidruros Perkin Elmer FIAS 100, Flow Injection System equipado con un Perkin Elmer As 90 autosampler.

#### Cálculos

Para el caso del cálculo de la biodisponibilidad in vitro, definida como bioaccesibilidad in vitro para los términos de este trabajo, se utiliza la concentración total de metal de un suelo problema, obtenida mediante algún análisis específico (previa digestión de la muestra). El contaminante biodisponible in vitro en la fase gástrica, por ejemplo, es calculado dividiendo la concentración total medida en la solución de fase gástrica por la concentración total del contaminante en el suelo, según:

$$\% \text{ bioaccesibilidad in vitro en fase gástrica} = \frac{[\text{EPT disponible en fase gástrica}]}{[\text{EPT total disponible en la muestra}]} \times 100$$

De una manera similar se calcula el porcentaje de bioaccesibilidad in vitro para la fase intestinal, a partir de la concentración del EPT disponible en la solución “intestinal”:

$$\% \text{ bioaccesibilidad in vitro en fase intestinal} = \frac{[\text{EPT disponible en fase intestinal}]}{[\text{EPT total disponible en la muestra}]} \times 100$$



**Figura 62.** Imágenes del dispositivo experimental utilizado para la determinación de la bioaccesibilidad in vitro

## **Anexo 2. Análisis Granulométrico**

### Preparación de la muestra.

Las muestras de suelo/material deberán estar secas (en estufa a 40°C) y tamizadas a <150µm. Deberá conocerse también el %peso de por lo menos la fracción <2mm.

### Equipo

Se utiliza un equipo de analizador de tamaño de partícula por difracción laser. (Lasser diffraction particle size analyzer sald-1100).

### Reactivos

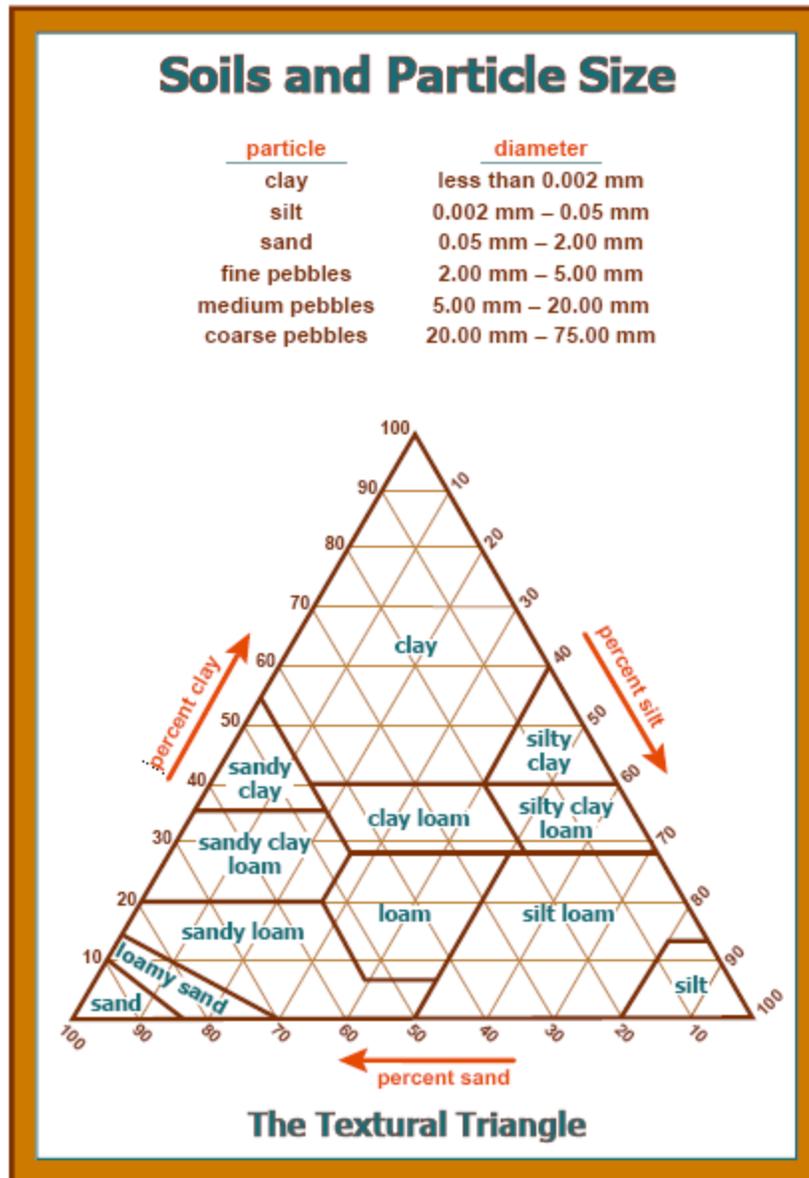
Se utiliza el Hexametáfosfato de Sodio como dispersante para poder obtener una mejor lectura.

### Procedimiento general.

- Encender el equipo mínimo 2 horas antes de realizar la lectura.
- Colocar en un vaso de precipitados la cantidad de 0.5g de substrato de suelo a <150µm, adicionarle agua destilada y una porción igual del hexametáfosfato de sodio.
- Agitar por 5 o 10 minutos como máximo.
- Programar el equipo de acuerdo a las condiciones requeridas, tales como número de muestras, intervalo de toma de muestra, diámetros específicos requeridos, etc.
- Colocar el vaso de precipitados en el sonicador del equipo y comenzar la lectura.
- Hay que verificar que la absorbancia de la muestra sea menor a 0.2 de lo contrario habrá que bajar la concentración adicionando mas agua.

- Una vez realizado esto el equipo mide, calcula e imprime los resultados.

Una vez obtenidas las lecturas, se procede a calcular los porcentajes de arena, limo y arcilla presentes en el suelo, de esta manera se puede obtener la textura de acuerdo al siguiente triángulo de texturas.



**Figura 63.** Triángulo de texturas de muestras de suelo.

### **Anexo 3. Preparación de pasta saturada**

Un método muy conveniente de analizar el suelo es en base volumétrica de pasta saturada. Este método tiene la ventaja de que no es necesario secar el suelo. Se gana tiempo y espacio. Las condiciones de pasta saturada son bastante reproducibles. Durante el proceso de Saturación y amasado se elimina el aire de los poros. Los resultados suelen ser bastante fieles y reflejan muy bien la realidad del campo. Como precaución especial, a la pasta saturada se le debe medir el pH lo mas pronto posible ya que este variará con el tiempo. Igualmente la filtración del extracto debe realizarse lo antes posible. Cuando el suelo es arcilloso y contiene mucho Hierro, este reacciona con los Nitratos, formando oxido Nitroso, el cual forma un complejo con el Hierro Ferroso, el cual no es extraido en el filtrado y se obtienen falsos bajos resultados para los Nitratos.

Para este fin se colocan de 0.5 a 1.0 kg de suelo en el cono de saturación, se le agrega agua destilada lentamente y se va amasando hasta obtener una pasta lo mas homogénea posible. Se agrega tanta agua como sea necesaria para obtener una pasta Saturada. Se debe eliminar el aire lo más completamente posible.

#### **Determinación de pH en pasta saturada.**

Para determinar el pH de la Pasta Saturada preparada tal como se describió anteriormente, se introduce el electrodo del potenciómetro directamente en la pasta saturada y se toma la lectura.

---

#### **Anexo 4. Procedimiento SBRC para determinar la bioaccesibilidad**

El siguiente procedimiento está basado en la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Solución de extracción.

- 1.- Se prepara la solución de extracción disolviendo 60.06 gr. De glicina (base libre, Ultra Sigma) en 1.5 L de agua desionizada.
- 2.- Se coloca la mezcla en un baño de agua a 37°C hasta que la solución de extracción alcance la temperatura de 37°C.
- 3.- Se agrega HCl hasta que la solución alcance un valor de pH de  $1.5 \pm 0.05$  (anotar el volumen de HCl agregado).
- 4.- Se afora la solución a un volumen de 2 L (lo que asegura una solución aproximada de 0.4M de glicina).

Procedimiento de extracción.

- 1.- Se mide  $100 \pm 0.5$  mL de la solución de extracción (temperatura 37°C) usando una probeta graduada y se transfiere a un matraz erlenmeyer de 250 mL.
- 2.- Se agrega  $100 \pm 0.5$  gr. De substrato de suelo a  $<250 \mu\text{m}$  dentro del matraz.
- 3.- Asegurar que el matraz conteniendo la solución de extracción y la muestra de suelo, se encuentre bien cerrado.
- 4.- Colocar el matraz dentro de agitador orbital, previamente con la temperatura de la cámara controlada a  $37 \pm 2^\circ\text{C}$ .
- 5.- Iniciar y mantener la agitación de los matraces a 150rpm durante 60 minutos.
- 6.- Una vez concluido el procedimiento de agitación, remover cuidadosamente los matraces del agitador orbital y colocarlos sobre la mesa de trabajo.

7.- tomar el extracto de cada matraz con ayuda de una pipeta volumétrica, asegurándose de utilizar una pipeta limpia por matraz. Vaciar el contenido de la pipeta en un dispositivo de filtración Millipore donde se colocó un filtro de acetato de celulosa de 0.45  $\mu\text{m}$  (de 47 mm de diámetro).

Nota importante: el tiempo transcurrido entre el momento de detener la prueba y la conclusión del proceso de filtrado no debe ser mayor de una hora con treinta minutos. Si se excede el tiempo se deberá repetir la prueba.

8.- Colocar la solución filtrada en un tubo para centrifugado de polipropileno u otro frasco apropiado para muestras de análisis. Identificar apropiadamente las muestras para análisis.

9.- Guardar las muestras filtradas en refrigeración a 4°C previo análisis.

10.- Se mide y ajusta el pH de la mezcla sobrante en el matraz erlenmeyer. Si el pH es menor a 0.5 unidades, se registrará el valor del pH y se continuara con el procedimiento de análisis. Si el pH es superior a 0.5 unidades se deberá repetir la prueba deteniendo el agitador a los 5,10,15, 30 y 60 minutos para ajustar el pH por debajo del valor de 1.5, adicionando algunas gotas de HCl concentrado.

11.- realizar este procedimiento por duplicado para cada muestra de suelo.

12.- Realizar este procedimiento por duplicado para una muestra de material de Referencia del Instituto Nacional de Standares y Tecnología (NIST) SRM NIST 2711, como muestra de control de laboratorio.

Nota importante: para asegurar una producción de datos de alta calidad la concentración de plomo (Pb) debe ser de  $9.22 \pm 1.5$  mg/L y para arsénico (As) de  $0.59 \pm 0.09$  mg/L.

## Anexo 5. Prueba de fitoaccesibilidad

La prueba de fitoaccesibilidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) se realiza mediante el contacto con una mezcla de ácidos orgánicos de bajo peso molecular. Se realizó mediante el empleo de una solución sintética (mostrada en la tabla) que simula la composición de ácidos carboxílicos caracterizados de los exudados de raíces de trigo obtenidos en cultivos hidropónicos a pH de 4.5 (Cieslinski y Van-Ress, 1998).

**Tabla 36.** Batería de ácidos orgánicos de bajo peso molecular empleados para la prueba de fitoaccesibilidad

Concentración (mmol)	Fración mol (X)	Ácido orgánico
1.94	0.35	Succínico
0.043	0.01	Oxálico
0.012	0.00	Fumárico
0.0398	0.01	Málico
0.0263	0.00	Tártarico
0.006	0.00	Cítrico
2.898	0.53	Acético

La muestra de suelo tamizado se coloca en tubos de centrifuga añadiendo 20 ml de solución de ácidos orgánicos de bajo peso molecular y agitando durante 5 horas en un equipo rotatorio. Al finalizar este lapso de tiempo, el sobrenadante fue centrifugado a 3000 rpm y filtrado a 2.5  $\mu$ m.

Posteriormente se procede a analizar la solución filtrada por espectrometría de absorción atómica.

## **Anexo 6. Prueba de extracción de lixiviados EPA 1312**

### **Objetivo**

Sirve para caracterizar y cuantificar el contenido de contaminantes solubles.

### **Fundamento de la prueba**

La muestra se mezcla con agua destilada, y es agitada en un matraz para permitir la disolución de las fases minerales solubles secundarias contenidas. La solución se colecta al final de la prueba, se filtra y analiza para medir parámetros inmediatos (pH, alcalinidad, acidez, sulfatos y conductividad) y el contenido de metales.

### **Procedimiento.**

- 1.- Se separa una muestra representativa de aproximadamente 200 a 500 g de muestra y se determina el peso exacto. Se coloca en un matraz erlenmeyer.
- 2.- Se adiciona agua destilada (o desionizada) acidificada a pH entre 5.0 y 5.5 empleando HCl para obtener una relación peso/peso de 2:1. Se cierra el matraz erlenmeyer y se coloca en un agitador.
- 3.- Se agita la mezcla durante un periodo de 32 horas. Al terminar el proceso de agitación se deja que los sólidos suspendidos se asienten después de una hora de haber terminado la agitación.
- 4.- Se remueve el sobrenadante y se filtra la solución inmediatamente empleando un papel filtro de microporo de 0.45  $\mu\text{m}$ . Se remueve una porción pequeña del filtrado y se determina la conductividad y el pH.
- 5.- Las muestras en solución se disponen para análisis de parámetros inmediatos (pH, alcalinidad, acidez, Eh y conductividad) y para determinar las concentraciones del contenido (metales y sulfatos).

---

## **Anexo 7. Digestión en microondas**

### **Digestión en microondas, de acuerdo a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.**

#### **B.2 Procesos de extracción y digestión de muestras**

##### **B 2.1 Digestión ácida por microondas**

###### **1.0 Alcance y campo de aplicación**

**1.1** Este método aplica para la digestión de suelos (digestión ácida asistida por microondas), para Arsénico, Bario, Berilio, Cadmio, Cromo, Plata, Plomo, Mercurio, Níquel, Selenio, Talio y Vanadio. El Bario, Berilio, Cromo, Plata y Vanadio requieren de adición de HCl.

**1.2** Las digestiones obtenidas por este método son adecuadas para el análisis por Absorción Atómica (AA) por Aspiración Directa, Absorción Atómica por Horno de Grafito (HG), Absorción Atómica por Vapor Frío, Absorción Atómica por Generación de Hidruros, Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES), y Espectroscopia de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS). Sin embargo, la adición de HCl puede limitar algunos métodos de detección, o incrementar las dificultades de detección con algunas técnicas.

###### **2.0 Resumen del método.**

**2.1** Una muestra representativa de 0,5 g es digerida con 10 mL de ácido nítrico; o con 9 mL de HNO<sub>3</sub> y 3 mL de ácido clorhídrico, utilizando calentamiento por microondas.

**2.2** Las muestras y el (los) ácido(s) se colocan en vasos de fluorocarbono (PFA o TFM) o de cuarzo para microondas.

**2.3** Los recipientes se tapan, se colocan en la unidad de microondas para su digestión. Una vez fríos los recipientes, el contenido se filtra, centrifuga o deja sedimentar, se diluye a un volumen conocido de acuerdo a la concentración esperada del analito y se analiza por el método correspondiente.

###### **3.0 Interferencias.**

**3.1** Los compuestos muy reactivos o volátiles pueden originar presiones altas debidas a la generación de gases durante la digestión, lo que puede causar la apertura de los recipientes ocasionando una pérdida potencial de muestra y/o analitos. Para estos casos no emplear muestras mayores a 0,25 g.

**3.2** Se pueden disolver por este método muchos tipos de muestra. Sin embargo, algunas muestras refractarias de matrices como cuarzo, silicatos, dióxido de titanio, alúmina y otros óxidos no pueden disolverse y en algunos casos pueden secuestrar elementos, estos elementos se consideran no móviles en el medio ambiente y por lo tanto son excluidos como mecanismos de transporte acuoso de contaminantes.

#### **4.0 Material y equipo.**

##### **4.1 Material.**

**4.1.1** Matraz volumétrico de 50 o 100 mL, clase A.

**4.1.2** Vasos de digestión para horno de microondas, de fluorocarbono (PFA o TFM) o cuarzo.

**4.1.3** Papel filtro cualitativo o equivalente.

**4.1.4** Embudo de vidrio, polipropileno, u otro material adecuado para filtración.

##### **4.2 Equipo.**

**4.2.1** Horno de microondas con sensor de temperatura y una resolución de  $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ , ajuste automático de la potencia del campo de microondas, sensores de temperatura con una exactitud de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Capaz de reproducir un perfil de temperatura y proveer un intervalo de potencia nominal de 600 hasta 1 200 W.

**4.2.2** Balanza analítica calibrada, con una sensibilidad de 0,1 mg.

#### **5.0 Reactivos.**

**5.1** Todos los ácidos utilizados deben ser con niveles traza de metales, con el fin de minimizar las interferencias en el blanco. Se pueden usar otros grados de ácidos, siempre y cuando se evalúe y valide su desempeño para asegurar que los reactivos son de pureza suficiente para permitir su uso sin dañar la sensibilidad de la determinación. Si la pureza del reactivo es cuestionable, éste deberá ser analizado para determinar el nivel de impurezas. El blanco de reactivos debe de ser menor al límite de detección (LD) para poder ser usado.

**5.1.1** Acido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ).

**5.1.2** Acido clorhídrico concentrado ( $\text{HCl}$ ).

**5.2** Materiales de referencia trazables a un organismo autorizado.

**5.3** Agua reactivo: agua destilada y desionizada, libre de interferencias. Todas las menciones a agua se refieren a este tipo.

## **6.0 Control de calidad.**

**6.1** Todos los datos de control de calidad deben mantenerse y estar disponibles para referencia o inspección por un periodo de tres años. Este método está restringido para ser usado por un analista experimentado o bajo supervisión del mismo.

**6.1.1** Incluir un blanco de método, preparado con agua y los ácidos utilizados por cada lote de muestras.

**6.1.2** Incluir un blanco adicionado con agua y los analitos de interés cada lote de muestras o cada 20 muestras.

**6.1.3** Incluir una muestra duplicada por lote de muestras o cada veinte muestras y preparar una muestra duplicada para cada tipo de matriz.

**6.1.4** Incluir una muestra adicionada por lote de muestras o cada veinte muestras y preparar una muestra adicionada para cada tipo de matriz.

**6.2** Verificar periódicamente la exactitud del sistema de medición de temperatura (consultar el instructivo del fabricante para el procedimiento específico de calibración del sensor de temperatura).

## **7.0 Calibración.**

**7.1** Calibrar el horno microondas de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

## **8.0 Procedimiento.**

**8.1** Lavado de material.

**8.1.1** Lavar todo el material utilizado con ácido diluido al 10% y enjuagar con agua reactivo. Cuando se hace un cambio entre muestras de alta concentración a muestras de baja concentración, limpiar los recipientes con ácido clorhídrico caliente (1:1) (a más de 80°C y un poco menos que la ebullición) por un mínimo de dos horas seguido por ácido nítrico caliente (1:1) (a más de 80°C y menor a la ebullición) por un mínimo de dos horas, enjuagar con agua reactivo y secar en un ambiente limpio. Aplicar este procedimiento de limpieza, antes de utilizar los recipientes de digestión, o cuando se sospecha de una contaminación cruzada. Podrán emplearse otros métodos, siempre que se asegure la limpieza de los recipientes.

**8.1.2** Para evitar la precipitación de la plata, verificar que durante el enjuague todo el HCl haya sido eliminado de los recipientes de digestión.

**8.2** Digestión de la muestra.

**8.2.1** Preparar la muestra de acuerdo a la NMX-AA-132-SCFI-2006.

**8.2.2** Pesar no más de 0,5 g de muestra bien homogeneizada con una precisión de 0,001 g, directamente en el recipiente de digestión. Para suelos contaminados con aceite pesar no más de 0,250 g de muestra.

**8.2.3** Agregar  $10 \pm 0,1$  mL de ácido nítrico o  $9 \pm 0,1$  mL de ácido nítrico y  $3 \pm 0,1$  mL de ácido clorhídrico, a los recipientes de digestión dentro de una campana de extracción. La adición de HCl puede limitar las técnicas de detección o incrementar los problemas del análisis en algunos sistemas de detección. Adicionar el HCl en forma concentrada y no en combinación premezclada de ácidos, ya que puede generar gas cloro u otros gases, resultantes de la solución ácida premezclada. Estos gases pueden reaccionar violentamente bajo calentamiento. Durante la digestión generalmente se producen óxidos de nitrógeno y vapores de cloro. Abrir los recipientes de digestión en una campana de extracción y utilizar equipo de seguridad apropiado.

**8.2.4** Cuidar que no haya una reacción violenta, especialmente con muestras que contienen volátiles o especies orgánicas fácilmente oxidables. Para una matriz de este tipo usar inicialmente no más de 0,100 g de muestra. Si ocurre una reacción violenta tras la adición del reactivo, dejar que la muestra se predigiera hasta que cese la reacción, sin cubrir el recipiente. Calentar en este paso por seguridad (por ejemplo, el desprendimiento de dióxido de carbono por descomposición de carbonatos, la fácil oxidación de la materia orgánica, etc.). Una vez que la reacción inicial ha cesado, continuar con el procedimiento de digestión. Sin embargo, si no hay una reacción apreciable, usar 0,500 g de muestra.

**8.2.5** Tapar el recipiente de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Colocar los recipientes en la unidad de microondas conforme al instructivo del equipo y cuando aplique, conectar los monitores de presión y temperatura a los recipientes de acuerdo con las especificaciones del proveedor.

**8.2.6** El tiempo de digestión para cada grupo de muestras es de 10 minutos. La temperatura de cada muestra se puede elevar hasta  $175 \pm 5^\circ\text{C}$  en aproximadamente  $5,5 \pm 0,25$  minutos y mantenerse a  $175 \pm 5^\circ\text{C}$  por 4,5 minutos. Cuando se utilice el sistema de retroalimentación, el número de muestras que pueden ser simultáneamente digeridas puede variar, de acuerdo con el perfil de calentamiento previamente especificado en esta sección (el número depende de la potencia de la unidad, el número de recipientes y las pérdidas de calor de los recipientes).

La presión llegará a su punto máximo entre 5 y 10 minutos para muchas muestras. Si la presión excede el límite de presión de los recipientes, la presión debe reducirse en forma segura utilizando los mecanismos de alivio de los recipientes.

**8.2.7** Al final del programa de microondas, dejar enfriar los recipientes por un mínimo de 5 minutos antes de sacarlos de la unidad de microondas. Enfriar los recipientes a temperatura ambiente, verificar que los sellos de cada vaso o recipiente no estén rotos, en este caso se debe repetir la digestión de esa muestra.

**8.2.8** Ventear cada vaso o recipiente y destapar con cuidado en una campana de extracción.

**8.2.9** Si las muestras digeridas tienen partículas que pueden obstruir el nebulizador o interferir en la inyección de la muestra al equipo, centrifugar, filtrar o dejar sedimentar cada muestra.

**8.2.9.1** Centrifugación: Centrifugar a 2 000-3 000 r.p.m. por 10 minutos.

**8.2.9.2** Sedimentación: Si hay material insoluble como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> u otros óxidos refractarios, dejar que las muestras permanezcan en reposo hasta que la solución sobrenadante se vea clara, generalmente con dejar toda la noche es suficiente.

**8.2.9.3** Filtración: Enjuagar previamente el aparato de filtración con ácido nítrico diluido (aproximadamente 10% V/V). Filtrar la muestra a través de papel filtro cualitativo a un recipiente previamente lavado con ácido.

**8.2.10** Transferir o decantar la muestra a un matraz volumétrico y diluir a un volumen conocido. La muestra está lista para el análisis de metales utilizando el o los métodos adecuados.

## **9.0 Seguridad.**

**9.1** La cavidad de la unidad de microondas debe resistir la corrosión y estar bien ventilada. Todos los componentes electrónicos deben estar protegidos contra la corrosión para una operación segura.

**9.2** El método requiere esencialmente materiales resistentes y transparentes a las microondas (polímeros fluorocarbonados como el PFA o TFM), para contener los ácidos y las muestras. El volumen interno del recipiente debe de ser de por lo menos de 45 mL, y debe resistir una presión mínima de 3 040 Kpa, adicionalmente debe tener capacidad para aliviar la presión. Es necesaria la inspección de rutina de los recipientes para su uso seguro.

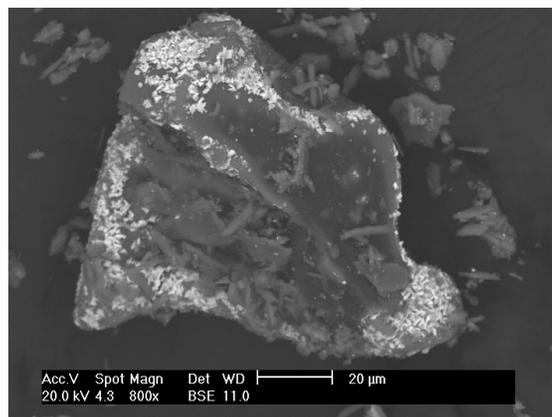
**9.3** La combinación de reactivos (ácido nítrico-ácido clorhídrico) genera una presión más alta, que al utilizar sólo ácido nítrico.

**9.4** No utilizar recipientes sellados sin aliviadores de presión. La temperatura es la variable más importante de control en la reacción. Para obtener temperaturas elevadas se requiere de presión, y sólo los recipientes de fluorocarbono (PFA y TFM) o cuarzo con mecanismos aliviadores de presión.

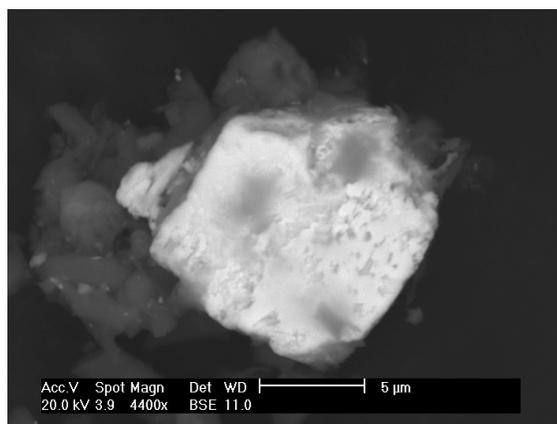
**9.5** Utilizar bata, guantes y lentes de seguridad.

**Anexo 8.** Resultados de MEB (microscopía electrónica de barrido)

*a) Muestra 2 sin tratar con fosfatos.*

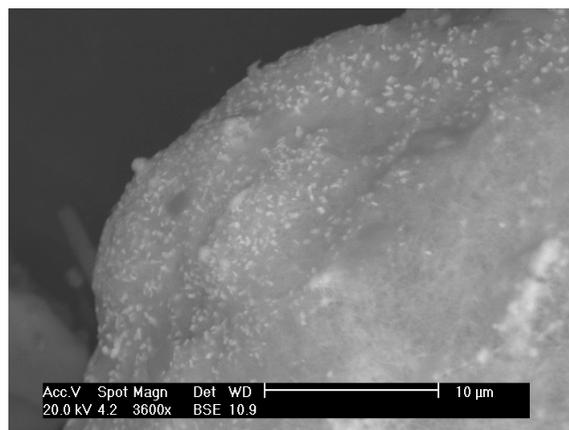


**Figura 64.** Sulfuro de Plomo, partículas de PbS sobre la superficie y orilla de partícula de silicoaluminatos



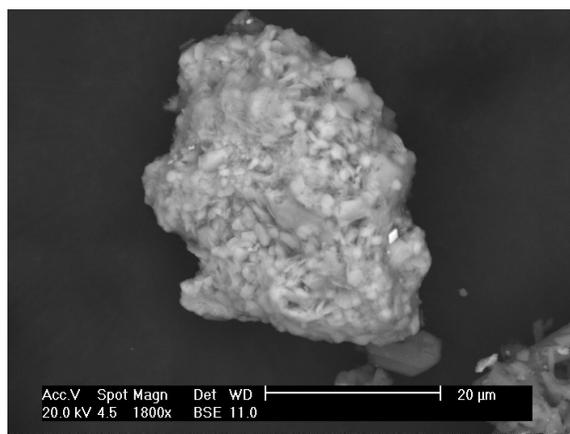
**Figura 65.** Sulfuro de Plomo, formación regular.

*b) Muestra 2 tratada con fosfato de calcio dibásico.*

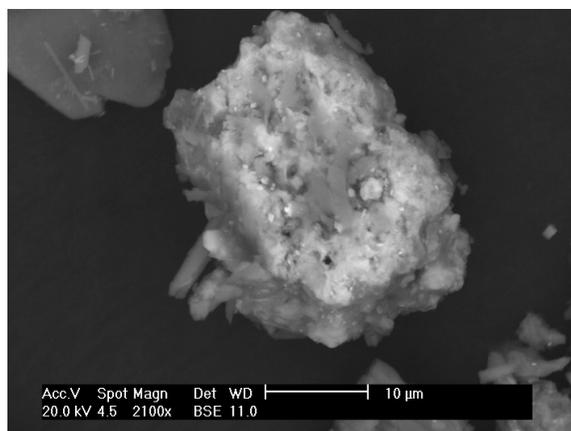


**Figura 66.** Óxido de Manganeso (pirolusita),

Se encontraron incrustadas partículas de arseniatos de plomo ultrafinos.



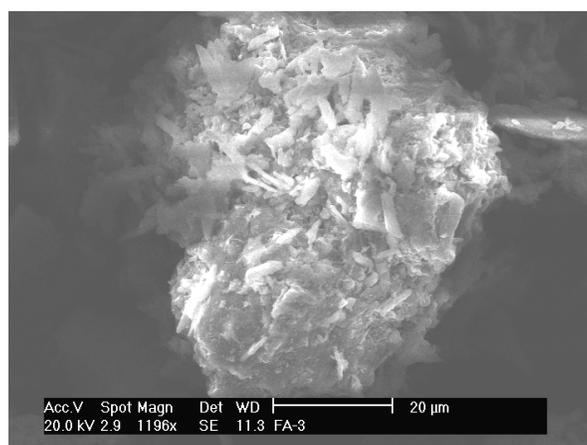
**Figura 67.** Sulfato de Hierro, aglomerados de partículas finas de pirita con asociación a P, Si y Al.



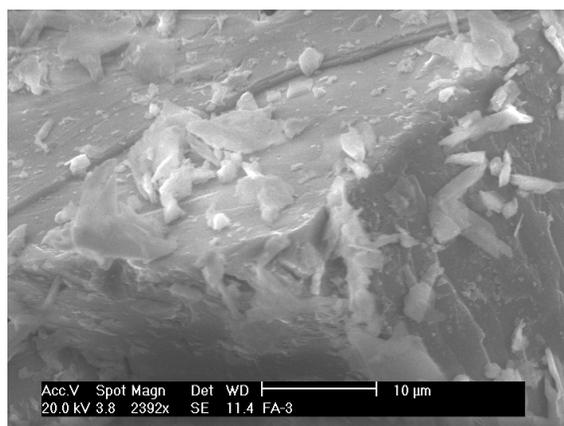
**Figura 68.** Sulfato de Plomo, asociado a P, Si, Al

Se puede observar que la muestra 2 original sufrió cambios ya que en la muestra sin tratar ocurre el predominio de sulfuros y en la tratada el predominio de sulfatos y óxidos. No se encontró evidencia de formación de piromorfita, posiblemente debido a la poca duración de la prueba (30 días), es probable que se requiera de más tiempo hasta la formación de hidróxipiromorfita de Pb. En el estudio de MEB (microscopía electrónica de barrido) ya se observa la presencia de P en las partículas de forma incrustada.

**c) Muestra 25 sin tratar con fosfatos.**



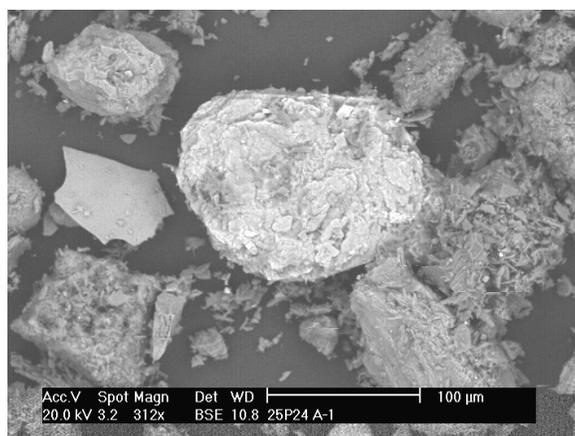
**Figura 69.** Conglomerado de partículas con predominio de Si, Ca y Fe.



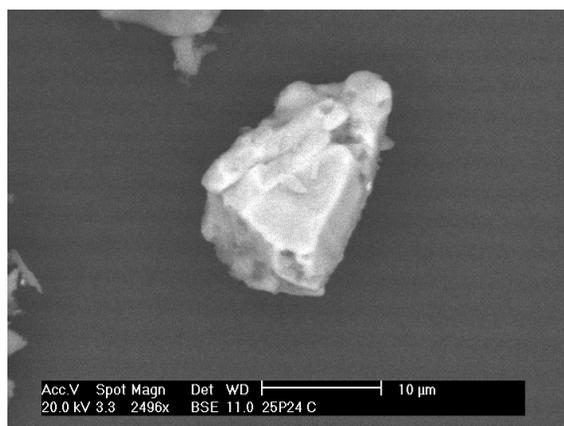
**Figura 70.** Conglomerado de partículas con predominio de S, Ca y F, probablemente  $\text{CaSiO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$ .

En esta muestra se observan principalmente estructuras grandes compuestas de cristales más pequeños de composición química similar. Lo relevante es:  $\text{FeS}_2$ , poco de  $\text{CaO}$  y probablemente  $\text{CaSO}_4$ .

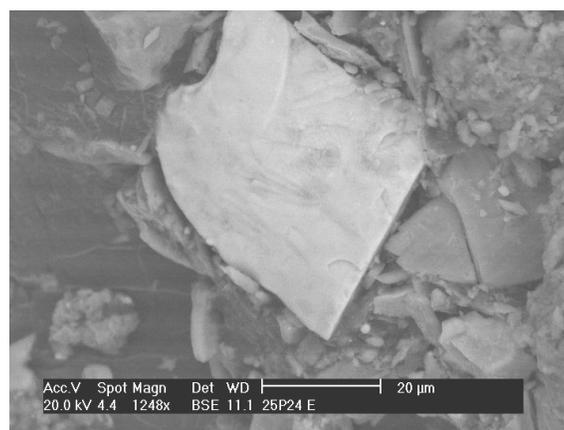
*d) Muestra 25 tratada con fosfatos.*



**Figura 71.** Partícula primordialmente de Fe y  $\text{FeSi}$ .



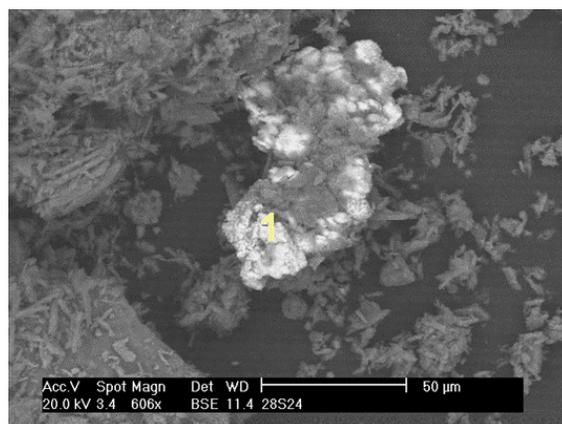
**Figura 72.** Partícula de FeS<sub>2</sub>.



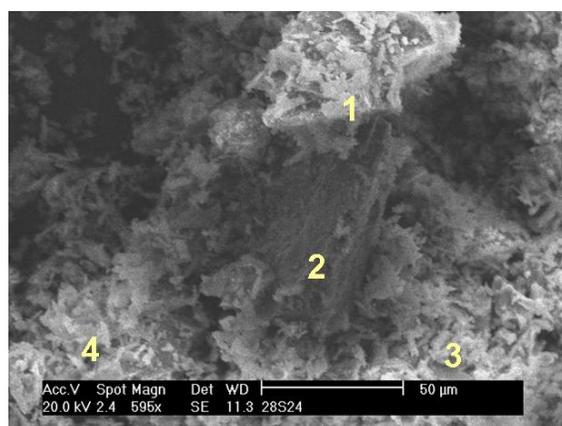
**Figura 73.** Partícula de FeAsS.

No se observa formación de piromorfita en la muestra 25 tratada con fosfatos. Se encontraron partículas de pirita y arsenopirita en la muestra tratada sin embargo estas no presentan ningún cambio en la composición química.

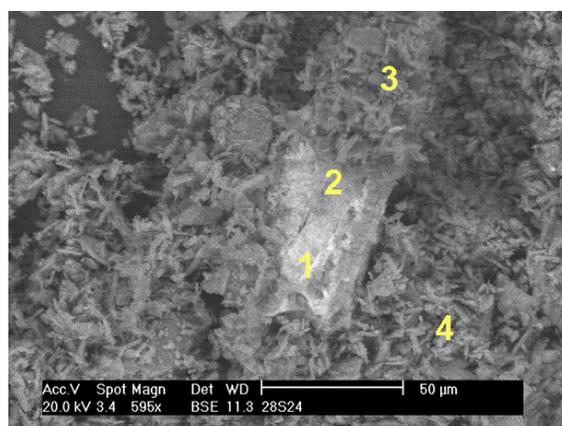
e) *Muestra 28 sin tratar con fosfatos.*



**Figura 74.** Partícula de  $\text{CuFeS}_2$ .

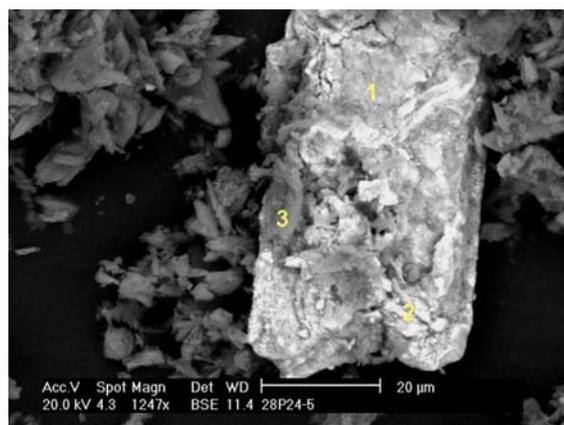


**Figura 75.** Partículas de  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{SiO}_2$  en 1,2 y 3, en 4)  $\text{SiO}_2$

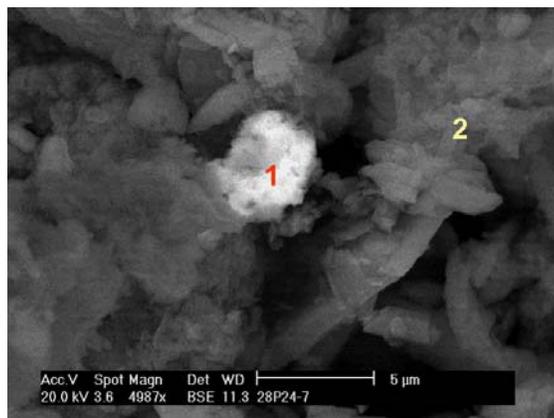


**Figura 76.** Partículas de 1)  $\text{SiO}_2$  y Fe, 2) Fe, 3) Si y 4)  $\text{CaSO}_4$ , Fe y  $\text{AlO}_x$

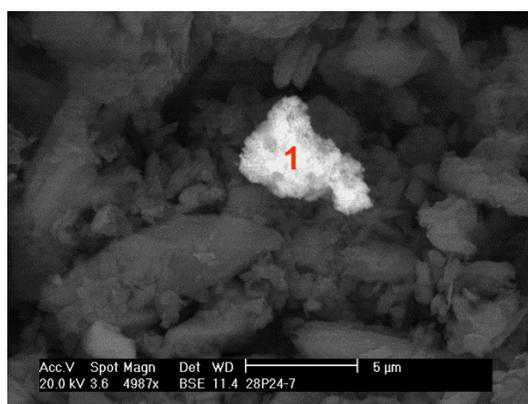
*f) Muestra 28 tratada con fosfatos.*



**Figura 77.** Partículas de 1) Fe, 2) FeS<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> 3) FeS<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y PbO



**Figura 78.** Partículas de 1) CaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> y BaO, 2) CaSO<sub>4</sub> y SiO<sub>2</sub>



**Figura 79.** Partícula de PbMn(PO<sub>4</sub>)Cl