

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Facultad de Química

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología



**MOVILIZACIÓN DE METALES PESADOS EN
RESIDUOS Y SUELOS INDUSTRIALES AFECTADOS
POR LA HIDROMETALURGIA DEL CINC**

Memoria presentada por la Licenciada

D^a Antonia María Solano Marín para optar al grado de

Doctora en Química

Murcia, Noviembre de 2005



UNIVERSIDAD
DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA AGRÍCOLA,
GEOLOGÍA Y EDAFOLOGÍA.
Facultad de Química

D. Roque Ortiz Silla, Catedrático de Universidad del Área de Edafología y Director del Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada "Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc", ha sido realizada por D^a Antonia María Solano Marín, bajo la inmediata dirección y supervisión de D^a. M^a José Martínez Sánchez y D^a Carmen Pérez Sirvent , y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

Murcia, a 2 de Noviembre de 2005



UNIVERSIDAD
DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA AGRÍCOLA,
GEOLOGÍA Y EDAFOLOGÍA.
Facultad de Química

D^a. M^a José Martínez Sánchez, Profesor Titular de Universidad del Área de Edafología en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc”, realizada por D^a. Antonia María Solano Marín, bajo mi inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 2 de Noviembre de 2005



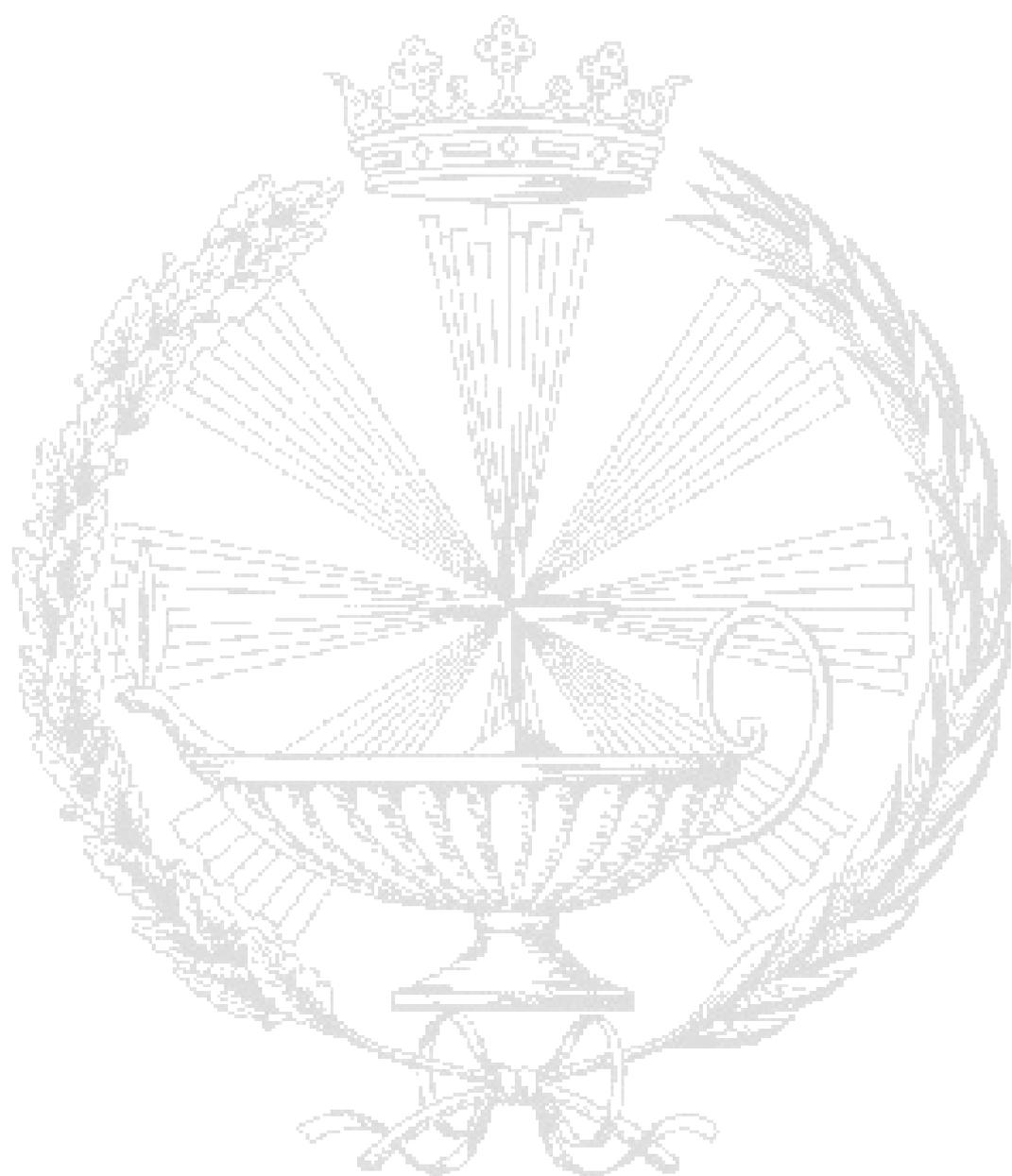
UNIVERSIDAD
DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA AGRÍCOLA,
GEOLOGÍA Y EDAFOLOGÍA.
Facultad de Química

D^a. Carmen Perez Sirvent, Profesor Titular de Universidad del Área de Cristalografía y Mineralogía en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc”, realizada por D^a. Antonia María Solano Marín, bajo mi inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 2 de Noviembre de 2005



Quiero expresar mi más sincero agradecimiento y admiración a las Doctoras M^a José Martínez Sánchez y Carmen Pérez Sirvent, directoras de este trabajo, por haberme brindado la oportunidad de cumplir un sueño al adentrarme en el mundo de la investigación y realizar esta tesis, por la confianza que depositaron en mí desde el comienzo, por su preocupación, apoyo y orientación en todo momento y, sobre todo, por la excelente calidad humana y cariño que me han dispensado a lo largo de todo este tiempo.

A mis compañeros, Mari Luz, William, Inés, M^a José, Sonia, Abel y Ana; los que se incorporaron al mundo laboral o regresaron a su tierra, Pedro, Rosendo, Jorge, Jose, Cortes, Carmen, Chema, Pepe, Reme, Gregorio, M^a Ángeles, David, Fakher y Marilén y a los compañeros del departamento de Química Analítica. Muchas gracias a todos por vuestra actitud hacia a mí, por compartir de alguna manera este proyecto y por los momentos vividos.

A los miembros del Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología que han manifestado interés por este trabajo y me han hecho sentir una más entre ellos.

Al Doctor Ignacio López García por sus consejos, paciencia y buena disposición a resolver los problemas que planteó en ocasiones la determinación de metales.

A la Universidad de Murcia, que ha puesto a mi disposición sus servicios y a los miembros del SACE que han colaborado en la fase experimental.

A Sor Encarnación, que desde la infancia ha estado a mi lado dándome su cariño y ayudándome a crecer como persona. A mis tíos y primos, por el interés mostrado a lo largo de toda mi formación académica; a mis suegros, por tratarme como a otra hija y preocuparse por las cosas que hago; a mis cuñados Ana, Miguel, Gabi y Antonio, y a Juanma, Loli, Antonio, Rocío y Miguel, mis sobrinos.

A mis abuelos, doctores de la vida; a los que aún puedo abrazar y a los que se marcharon y gozan de la vida plena porque así lo merecen, por compartir conmigo sus vidas y las experiencias de una época en la que no tuvieron más oportunidad que trabajar y sacar con esfuerzo, dignidad y honradez a sus familias adelante, siendo para mí ejemplos de entrega y dedicación hacia los demás. A vosotros abuelos, mi reconocimiento y respeto; os quiero.

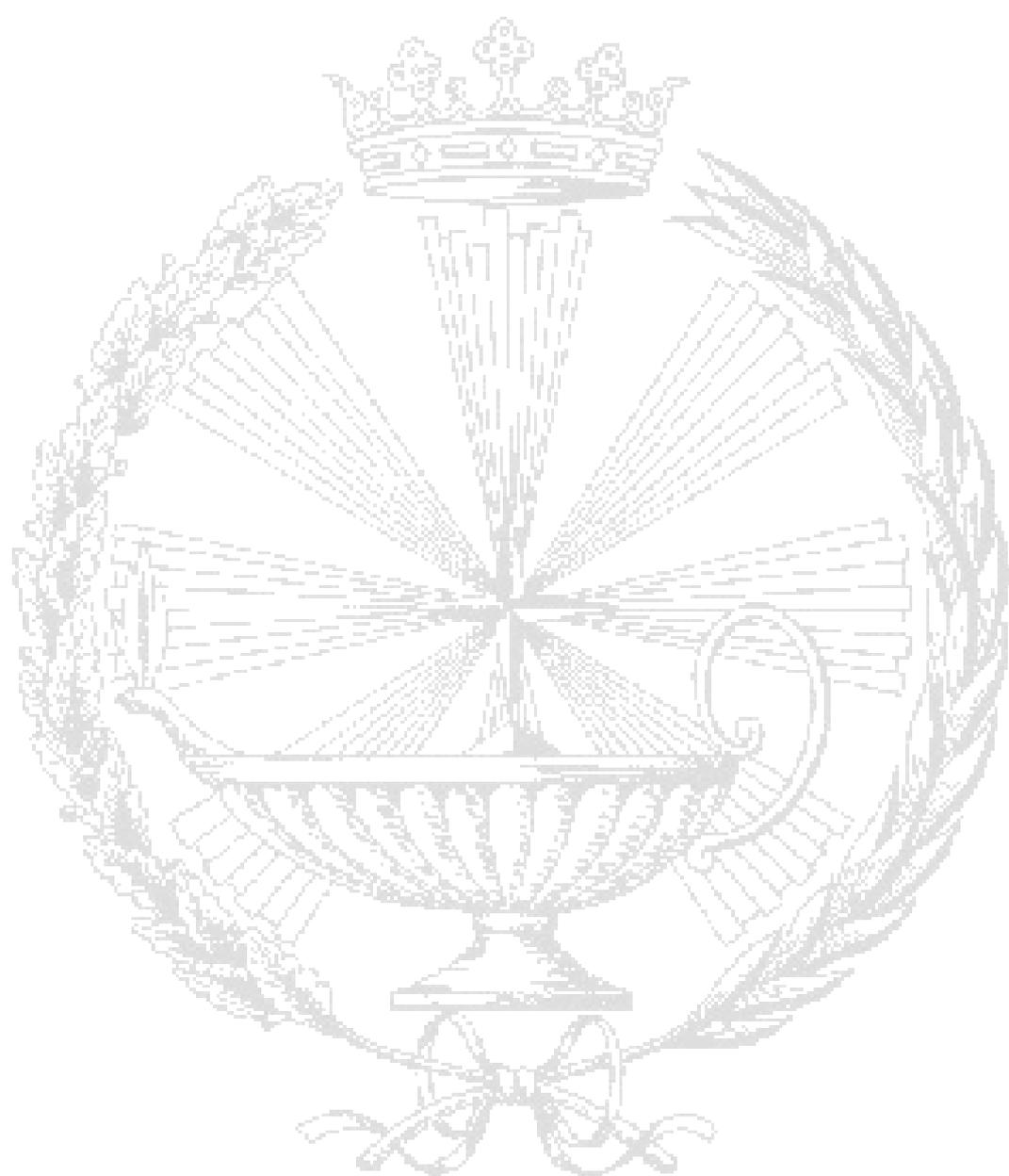
A mis hermanas Cari y Cristina por estar siempre junto a mí demostrándome la complicidad y el inmenso cariño que nos une, porque sé lo felices que se sienten, ahora más que nunca, al verme feliz. A mi cuñado Juan Carlos, casi un hermano, por compartir la ilusión de esta tesis doctoral, por la alta estima y consideración que me tiene, y a Dani por su buen hacer.

A mis queridísimos padres, Gaspar y Antonia, entre mucho más, por hacer de mí la persona que soy a través de la educación recibida y acertados consejos, respetando siempre mi libertad y confiando plenamente en mi criterio. Por poner a mi alcance todos los medios necesarios para mi desarrollo intelectual sin tener que preocuparme de ninguna otra cosa, compartiendo mis inquietudes y desvelos. Por haber estado junto a mí alentando y guiando mis pasos cuando más lo he necesitado y por poder contar con ellos para todo incondicionalmente. Muchas gracias.

A Vicen, mi marido, la persona que me respeta y comprende como nadie, que sólo con mirarme sabe lo que pienso y cómo me siento y a quien amo con todo mi corazón por llenarme de vida y alegría, por demostrar hasta la saciedad la confianza que tiene en mí, porque sin su apoyo incondicional y generosidad esta tesis no sería una realidad, por estar a mi lado con infinita paciencia y dedicación sin límite; en definitiva, por quererme como soy y haber unido su vida a la mía, sobre todo ahora que esperamos nuestro primer hijo.

A todas aquellas personas que de alguna manera han contribuido a la elaboración de este trabajo.

A mi querido Vicen y a nuestro pequeño



ÍNDICE

Capítulo I.- Justificación.....	1
Capítulo II.- La Contaminación del Suelo.....	7
2.1.- Tipos de contaminación: contaminación local y contaminación difusa.....	14
2.1.1.- Contaminación local.....	14
2.1.2.- Contaminación difusa.....	17
2.2.- Contaminación por metales pesados.....	20
2.2.1.- Introducción.....	20
2.2.2.- Síntesis de la biogeoquímica de As, Cd, Pb y Zn.....	22
2.2.2.1.- Arsénico.....	22
2.2.2.2.- Cadmio.....	24
2.2.2.3.- Plomo.....	26
2.2.2.4.- Cinc.....	27
2.2.3.- Fuentes de contaminación por metales pesados.....	29
2.2.3.1.- Minería y fundición metalífera.....	29
2.2.3.2.- Materiales agrícolas y hortícolas.....	30
2.2.3.3.- Deposición atmosférica.....	31
2.2.3.4.- Combustión de fuel fósil.....	31

2.2.3.5.- Industrias metalúrgicas.....	32
2.2.3.6.- Industria microelectrónica.....	32
2.2.3.7.- Industrias químicas.....	33
2.2.3.8.- Eliminación de residuos.....	33
2.2.3.9.- Actividades deportivas, guerras y entrenamientos militares...34	
Capítulo III.- El cinc y su metalurgia.....	37
3.1.- El cinc.....	39
3.1.1.- Antecedentes históricos del cinc.....	40
3.2.- La metalurgia del cinc.....	43
3.2.1.- Introducción a la metalurgia.....	43
3.2.2.- El proceso electrolítico de obtención del cinc.....	45
3.3.- Usos del cinc.....	55
3.4.- Distribución de las producciones y consumos de cinc.....	56
3.5.- Residuos de la metalurgia del cinc.....	60
Capítulo IV.- Objetivos y plan de trabajo.....	61
4.1.- Objetivos.....	63
4.2.- Plan de trabajo.....	65

Capítulo V.- Metodología	67
5.1.- Descripción de las muestras.....	69
5.2.- Determinaciones analíticas generales.....	70
5.3.- Análisis químico total.....	71
5.4.- Estudio de la composición mineralógica de las muestras mediante Difracción de Rayos X.....	72
5.4.1.- Análisis mineralógico cualitativo.....	73
5.4.2.- Análisis semicuantitativo.....	73
5.5.- Análisis termogravimétrico.....	76
5.6.- Determinación de iones solubles.....	78
5.7.- Determinación de metales pesados.....	78
5.7.1.- Contenidos totales.....	79
5.7.1.1.- Fracción menor de 2 mm.....	79
5.7.1.2.- Fracción menor de 5 micras.....	80
5.7.1.3.- Aguas de escorrentía.....	81
5.7.2.- Extracciones selectivas.....	81
5.7.2.1.- Extraíbles en agua.....	81
5.7.2.2.- Extraíbles en medio ácido.....	82
5.7.2.3.- Extraíbles en medio complejante-reductor.....	82

5.7.2.4.- Extraíbles en medio oxidante.....	83
5.7.3.- Métodos analíticos de determinación de metales y condiciones de medida.....	83
5.8.- Caracterización química de las aguas de escorrentía.....	87
5.9.- Análisis estadístico.....	88
5.9.1.- Estadística descriptiva.....	88
5.9.2.- Análisis clasificadorio.....	88
5.9.3.- Estadística multivariante.....	89
Capítulo VI.- Material.....	91
6.1.- Residuos de la hidrometalurgia del cinc.....	94
6.2.- Suelos industriales contaminados.....	98
6.3.- Aguas de escorrentía.....	107
Capítulo VII.- Caracterización química y mineralógica de los materiales.....	113
7.1.- Residuos de la hidrometalurgia del cinc.....	115
7.1.1.- Características generales de las muestras.....	116
7.1.2.- Composición química.....	117
7.1.3.- Composición mineralógica.....	119

7.1.4.- Contenidos totales de metales pesados.....	124
7.1.5.- Relación entre el contenido total en metales pesados, granulometría y composición mineralógica.....	125
7.2.- Suelos industriales contaminados.....	127
7.2.1.- Características generales de las muestras.....	127
7.2.2.- Composición química.....	129
7.2.3.- Composición mineralógica.....	131
7.2.4.- Contenidos totales de metales pesados.....	134
7.2.5.- Relación entre el contenido total en metales pesados, granulometría y composición mineralógica.....	136
Capítulo VIII.- Estudio de la movilización de metales pesados.....	139
8.1.- Movilización de metales pesados en el suelo.....	141
8.2.- Movilización natural de metales pesados.....	148
8.2.1.- Movilización de metales pesados por acción del agua.....	150
8.2.1.1.- Residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc.....	150
8.2.1.1.1.- Sales solubles en los extractos (1:5).....	150
8.2.1.1.2.- Metales en los extractos (1:5).....	152
8.2.1.1.3.- Composición mineralógica tras la extracción en agua..	156
8.2.1.2.- Suelos industriales contaminados.....	159

8.2.1.2.1.- Sales solubles en los extractos suelo:agua (1:5).....	159
8.2.1.2.2.- Metales en los extractos suelo:agua (1:5).....	160
8.2.1.2.3.- Composición mineralógica tras la extracción en agua...	165
8.2.1.3.- Aguas de escorrentía.....	167
8.2.1.3.1.- Sales solubles en las aguas de escorrentía.....	168
8.2.1.3.2.- Metales solubles en las aguas de escorrentía.....	172
8.3.- Movilización natural de material particulado por acción del viento.....	174
8.3.1.- Material particulado heredado menor de cinco micras de residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc.....	177
8.3.1.1.- Mineralogía de la fracción menor de cinco micras.....	177
8.3.1.2.- Metales pesados en la fracción menor de cinco micras	180
8.3.2.- Material particulado heredado menor de cinco micras de suelos industriales contaminados.....	181
8.3.2.1.- Mineralogía de la fracción menor de cinco micras.....	181
8.3.2.2.- Metales pesados en la fracción menor de cinco micras ...	183
8.3.3.- Partículas de origen secundario formadas por precipitación de sales solubles en residuos.....	185
8.3.4.- Partículas de origen secundario formadas por precipitación de sales solubles en suelos industriales contaminados.....	191
8.4.- Movilización potencial de metales pesados.....	201
8.4.1.- Movilización en medio ácido.....	202

8.4.1.1.- Residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc.....	202
8.4.1.1.1.- Composición mineralógica tras la extracción en medio ácido.....	202
8.4.1.1.2.- Movilización de metales pesados en medio ácido....	204
8.4.1.2.- Suelos industriales contaminados.....	207
8.4.1.2.1.- Composición mineralógica tras la extracción en medio ácido.....	207
8.4.1.2.2.- Movilización de metales pesados en medio ácido....	210
8.4.2.- Movilización en medio complejante-reductor.....	214
8.4.2.1.- Residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc.....	214
8.4.2.1.1.- Composición mineralógica tras la extracción en medio complejante-reductor.....	214
8.4.2.1.2.- Movilización de metales pesados en medio complejante-reductor.....	217
8.4.2.2.- Suelos industriales contaminados.....	220
8.4.2.2.1.- Composición mineralógica tras la extracción en medio complejante-reductor.....	220
8.4.2.2.2.- Movilización de metales pesados en medio complejante-reductor.....	222
8.4.3.- Movilización en medio oxidante.....	226
8.4.3.1.- Residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc.....	226

8.4.3.1.1.- Composición mineralógica tras la extracción en medio oxidante.....	226
8.4.3.1.2.- Movilización de metales pesados en medio oxidante...	228
8.4.3.2.- Suelos industriales contaminados.....	231
8.4.3.2.1.- Composición mineralógica tras la extracción en medio oxidante.....	231
8.4.3.2.2.- Movilización de metales pesados en medio oxidante...	233
Capítulo IX.- Bioensayo de toxicidad por Microtox®.....	237
9.1.- El bioensayo Microtox®.....	242
9.1.1- Fundamento del método Microtox®.....	243
9.1.2.- Aplicaciones del método.....	247
9.2.- Metodología aplicada.....	248
9.3.- Resultados y discusión.....	250
9.3.1.- Residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc.....	250
9.3.2.- Suelos industriales contaminados.....	252
9.3.3.- Aguas de escorrentía.....	254
Capítulo X.- Conclusiones.....	257
Capítulo XI.- Bibliografía.....	267

INDEX

Chapter I.- Justification.....	1
Chapter II.- Soil Contamination.....	7
2.1.- Types of contamination: local and diffuse.....	14
2.1.1.- Local contamination.....	14
2.1.2.- Diffuse contamination.....	17
2.2.- Heavy metal contamination.....	20
2.2.1.- Introduction.....	20
2.2.2.- Biogeochemical synthesis of As, Cd, Pb y Zn.....	22
2.2.2.1.- Arsenic.....	22
2.2.2.2.- Cadmium.....	24
2.2.2.3.- Lead.....	26
2.2.2.4.- Zinc.....	27
2.2.3.- Sources of heavy metal contamination.....	29
2.2.3.1.- Mining and Smelting.....	29
2.2.3.2.- Agricultural and horticultural materials.....	30
2.2.3.3.- Atmospheric.....	31
2.2.3.4.- Fossil fuels.....	31

2.2.3.5.- Metallurgical industries.....	32
2.2.3.6.- Microelectronic industry.....	32
2.2.3.7.- Chemical industries.....	33
2.2.3.8.- Treatment of wastes.....	33
2.2.3.9.- Sports activities, war and military exercises.....	34
Chapter III.- Zinc and its metallurgy.....	37
3.1.- Zinc.....	39
3.1.1.- Historical antecedents.....	40
3.2.- Metallurgy of zinc.....	43
3.2.1.- Introduction to metallurgy.....	43
3.2.2.- Electrolytic process for obtaining zinc	45
3.3.- Uses of zinc.....	55
3.4.- Distribution of zinc production and uses.....	56
3.5.- Waste products of zinc metallurgy.....	60
Chapter IV.- Objectives and work plan	61
4.1.- Objectives.....	63
4.2.- Work plan.....	65

Chapter V.- Methods.....	67
5.1.- Sample description.....	69
5.2.- General analytical determinations.....	70
5.3.- Chemical analysis.....	71
5.4.- Study of the mineralogical composition of samples by X-Ray Diffraction.....	72
5.4.1.- Qualitative mineralogical analysis.....	73
5.4.2.- Semi-quantitative mineralogical analysis.....	73
5.5.- Thermogravimetric analysis.....	76
5.6.- Determination of Soluble ions	78
5.7.- Determination Heavy metals.....	78
5.7.1.- Total heavy metal content.....	79
5.7.1.1.- < 2 mm Fraction.....	79
5.7.1.2.- < 5 µm fraction	80
5.7.1.3.- Run-off waters.....	81
5.7.2.- Selective extractions.....	81
5.7.2.1.- Water extraction.....	81
5.7.2.2.- Nitric acid (pH 1) extraction.....	82
5.7.2.3.- Citrate-dithionite extraction.....	82
5.7.2.4.- Extraction in oxidant conditions	83

5.7.3.- Analytical methods of metal determination and measurement conditions.....	83
5.8.- Run-off waters chemical characterization.....	87
5.9.- Statistical analysis.....	88
5.9.1.- Descriptive statistics.....	88
5.9.2.- Classification analysis.....	88
5.9.3.- Multivariate statistics.....	89
Chapter VI.- Material.....	91
6.1.- Wastes from hydrometallurgical zinc production	94
6.2.- Contaminated industrial soils.....	98
6.3.- Run-off waters.....	107
Chapter VII.- Chemical and mineralogical characterization of materials.....	113
7.1.- Wastes from hydrometallurgical zinc production	115
7.1.1.- General characteristics of samples.....	116
7.1.2.- Chemical composition.....	117
7.1.3.- Mineralogical composition.....	119
7.1.4.- Total heavy metal content.....	124

7.1.5.- Relation between total heavy metal content, granulometric analysis and mineralogical composition.....	125
7.2.- Contaminated industrial soils.....	127
7.2.1.- General characteristics of samples	127
7.2.2.- Chemical composition	129
7.2.3.- Mineralogical composition	131
7.2.4.- Total heavy metal content	134
7.2.5.- Relation between total heavy metals contents, granulometric analysis and mineralogical composition	136
Chapter VIII.- Study of heavy metal mobilization.....	139
8.1.- Heavy metal mobilization in soil.....	141
8.2.- Natural mobilization of heavy metals.....	148
8.2.1.- Heavy metal mobilization by effect of water.....	150
8.2.1.1.- Wastes from hydrometallurgical zinc production	150
8.2.1.1.1.- Soluble salts in (1:5) extracts.....	150
8.2.1.1.2.- Metals in (1:5) extracts	152
8.2.1.1.3.- Mineralogical composition after water extraction.....	156
8.2.1.2.- Contaminated industrial soils.....	159
8.2.1.2.1.- Soluble salts in (1:5) soil:water extracts	159

8.2.1.2.2.- Metals in (1:5) soil:water extracts.....	160
8.2.1.2.3.- Mineralogical composition after water extraction.....	165
8.2.1.3.- Run-off waters	167
8.2.1.3.1.- Soluble salts in run-off waters.....	168
8.2.1.3.2.- Soluble metals in run-off waters	172
8.3.- Natural mobilization of particulate matter by action of wind.....	174
8.3.1.- Particulate matter of less than 5 micra inherited from wastes from the zinc hydrometallurgy	177
8.3.1.1.- Mineralogy in soil fraction < 5 µm.....	177
8.3.1.2.- Heavy metals in soil fraction < 5 µm.....	180
8.3.2.- Particulate matter of less than 5 micra inherited from contaminated industrial soils.....	181
8.3.2.1.- Mineralogy in < 5 µm soil fraction.....	181
8.3.2.2.- Heavy metals in < 5 µm soil fraction.....	183
8.3.3.- Particulates of secondary origin formed by precipitation of soluble salts in <u>wastes</u>	185
8.3.4.- Particulates of secondary origin formed by precipitation of soluble salts in contaminated industrial soils.....	191
8.4.- Potential mobilization of heavy metals.....	201
8.4.1.- Mobilization in acid conditions.....	202
8.4.1.1.- Wastes from hydrometallurgical zinc production	202

8.4.1.1.1.- Mineralogical composition after acid extraction.....	202
8.4.1.1.2.- Heavy metal mobilization in acid extraction.....	204
8.4.1.2.- Contaminated industrial soils.....	207
8.4.1.2.1.- Mineralogical composition after acid extraction	207
8.4.1.2.2.- Heavy metal mobilization in acid extraction	210
8.4.2.- Mobilization in complexing-reducing conditions.....	214
8.4.2.1.- Wastes from hydrometallurgical zinc production	214
8.4.2.1.1.- Mineralogical composition after citrate-dithionite extraction	214
8.4.2.1.2.- Heavy metal mobilization in citrate-dithionite extraction	217
8.4.2.2.- Contaminated industrial soils.....	220
8.4.2.2.1.- Mineralogical composition after citrate-dithionite extraction.....	220
8.4.2.2.2.- Heavy metal mobilization in citrate-dithionite extraction	222
8.4.3.- Mobilization in oxidant conditions.....	226
8.4.3.1.- Wastes from hydrometallurgical zinc production	226
8.4.3.1.1.- Mineralogical composition after oxidant extraction....	226
8.4.3.1.2.- Heavy metal mobilization in oxidant extraction	228
8.4.3.2.- Contaminated industrial soils	231

8.4.3.2.1.- Mineralogical composition after oxidant extraction....	231
8.4.3.2.2.- Heavy metal mobilization in oxidant extraction	233
Chapter IX.- Microtox® toxicity bioassay.....	237
9.1.- The Microtox® bioassay.....	242
9.1.1- Theoretical basis of Microtox® bioassay.....	243
9.1.2.- Applications of the method.....	247
9.2.- Methods.....	248
9.3.- Results and discussion.....	250
9.3.1.- Wastes from hydrometallurgical zinc production	250
9.3.2.- Contaminated industrial soils.....	252
9.3.3.- Run-off waters.....	254
Chapter X.- Conclusions.....	257
Chapter XI.- References.....	267