



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

REMOCIÓN DE COBRE Y AMONIO EN AGUA MEDIANTE
MATERIALES DE INTERCAMBIO IÓNICO PREPARADOS CON UN
JAL MINERO DE COBRE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

ALFONSO GAITÁN LASTRAS



México, D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Rodolfo Torres Barrera

VOCAL: Víctor Manuel Luna Pabello

SECRETARIO: Rosa María Ramírez Zamora

1^{er} SUPLENTE: Humberto Rangel Dávalos

2^{do} SUPLENTE: José Agustín García Reynoso

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:
Coordinación de Ingeniería Ambiental
Instituto de Ingeniería, UNAM
Circuito Escolar S/N, Ciudad Universitaria
Coyoacán, Distrito Federal, 04510
Tel. 5623 3600

ASESOR:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

SUSTENTANTE:

Alfonso Gaitán Lastras

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo a toda mi familia, principalmente a mis padres y hermanos.

Papá, por enseñarme tanto, por tu apoyo, por tu amor, por tu tenacidad y determinación para lograr lo que te propones, porque ser tu hijo y decirte “Papá” es un orgullo; ahora quiero decirte “Colega”.

Mamá, por impulsarme a lograr todas mis metas, por tu amor, confianza y apoyo incondicional, por enseñarme a ayudar y a valorar cada día.

Sofía y Carlos, por ser mis amigos antes que nada, por apoyarme en todo momento, por los momentos que hemos pasado juntos, porque los admiro demasiado y porque formar una familia con ustedes es muy especial.

A mis abuelos por darme los padres que tengo y por los lazos familiares formados.

A la memoria de un gran amigo, Isaac Roberto Luna Olea.

Esto es por y gracias a ustedes

AGRADECIMIENTOS

A todos mis primos y tíos por compartir momentos muy especiales en mi vida y el saber que cuento con su apoyo y cariño.

A la UNAM, por brindarme la oportunidad de mejorar nuestra sociedad mediante una carrera profesional, y por todo lo que aprendí dentro y fuera de sus aulas.

A la Facultad de Química de la UNAM por ser un centro de enseñanza de excelencia.

A mis profesores de licenciatura que me apoyaron en mi formación Profesional.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM, por el apoyo económico, y por facilitar sus instalaciones para la realización de este trabajo.

A mi directora de tesis, la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por su apoyo, confianza, tiempo y asesoría en el desarrollo de este trabajo, el cual representa un punto importante en mi vida académica, ya que es un trabajo que me forma de manera profesional como personal.

A Fabricio Espejel Ayala por la asesoría que me brindaste y por el apoyo en el desarrollo experimental.

A los “Chacales”, Chucho y mis amigos (as) de muchos años, por ser siempre incondicionales y poder recurrir a ustedes cuando los necesito.

Al “Escarcha” por ser un grupo muy valioso en mi vida, donde cada integrante tiene su propia personalidad lo que hace muy especial a cada uno.

A mis amigos (as) de carrera por su apoyo y amistad, además de alegrar cada clase, fiesta, viaje y evento que compartimos durante estos años, ojalá sean muchos más.

A Tania por estar conmigo desde el inicio de este trabajo, eres una niña muy especial.

A mis compañeros del Instituto por su apoyo, consejos y amistad.

Al Equipo de Béisbol de Química por las grandes experiencias que vivimos juntos cada partido.

“En lugar de ser un hombre de éxito, busca ser un hombre valioso: lo demás llegará naturalmente.”

Albert Einstein

CONTENIDO

RESUMEN.....	7
CAPITULO 1. INTRODUCCION.....	9
I. Introducción.....	9
II. Objetivo General.....	11
III. Objetivos Específicos.....	11
IV. Hipótesis.....	11
CAPITULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO.....	12
2.1 Jales Mineros de Cobre.....	12
2.1.1 Definición de Jal de cobre.....	12
2.1.2 Generación de Jales de cobre.....	12
2.1.3 Normatividad aplicable a Jales Mineros.....	19
2.1.4 Características fisicoquímicas de jales.....	22
2.1.5 Cifras de producción y acumulación de jales.....	26
2.1.6 Utilización de Jales Mineros.....	30
2.2 Intercambio Iónico.....	31
2.2.1 Definición.....	31
2.2.2 Parámetros de Influencia del intercambio iónico.....	32
2.2.3 Intercambiadores iónicos.....	33
2.2.3.1 Definición.....	33
2.2.3.2 Resinas sintéticas intercambiadoras de cationes y aniones.....	34
2.2.3.3 Zeolitas como principal intercambiador iónico.....	35
2.2.3.4 Síntesis de materiales de intercambio iónico.....	38
2.2.3.5 Aplicaciones de las zeolitas.....	46
CAPITULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	48
3.1 Materiales y Reactivos.....	48
3.1.1 Jal minero.....	48
3.1.2 Reactivos para la síntesis de materiales de intercambio.....	49
3.1.3 Reactivos para las pruebas de intercambio iónico.....	49
3.2 Sistemas y técnicas experimentales.....	50
3.2.1 Síntesis de materiales de intercambio iónico.....	50
3.2.1.1 Acondicionamiento del JAL II y JAL III para la síntesis.....	50
3.2.1.2 Preparación de materiales de intercambio iónico con proceso hidrotermal.....	51
3.2.2 Pruebas de intercambio iónico de NH_4^+ y de Cu^{2+}	52
3.2.2.1 Remoción de NH_4^+	52
3.2.2.2 Remoción de ión Cobre (II).....	53
3.2.2.3 Remoción de iones Cobre (II) y Hierro (II).....	53
3.3 Técnicas analíticas.....	54
3.3.1 Pruebas de caracterización de jales.....	54
3.3.1.1 Composición mineralógica - Difracción de Rayos X.....	55
3.3.1.2 Determinación del contenido de óxidos - Fluorescencia de Rayos X.....	55

3.3.1.3	Contenido total de metales analizados por ICP.....	55
3.3.1.4	Lixiviación de metales de los Jales por ICP.....	56
3.3.1.5	Generación de Drenaje Acido con los jales mineros.....	57
3.3.1.5.1	Determinación del Potencial de Neutralización (PN).....	58
3.3.1.5.2	Determinación del Potencial de Acidez (PA).....	59
3.3.2	Pruebas de remoción de metales y amonio.....	60
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION.....		61
4.1	Caracterización de los jales mineros de cobre.....	61
4.1.1	Composición mineralógica - Difracción de Rayos X.....	61
4.1.2	Determinación del contenido de óxidos - Fluorescencia de Rayos X... ..	63
4.1.3	Contenido total de metales analizados por ICP.....	64
4.1.4	Lixiviación de metales de los Jales por ICP.....	66
4.1.5	Generación de Drenaje Acido con los jales mineros.....	66
4.1.5.1	Determinación del Potencial de Neutralización (PN).....	67
4.1.5.2	Determinación del Potencial de Acidez (PA).....	67
4.2	Preparación de materiales de intercambio iónico.....	68
4.3	Pruebas de remoción de amonio, cobre y mezcla de cobre /hierro.....	71
4.3.1	Remoción de NH_4^+	71
4.3.2	Remoción de Cobre (II).....	78
4.3.3	Remoción de Cobre (II) y Hierro (II).....	85
4.3.4	Lixiviación de metales del material sintetizado JII MZ1.....	87
CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		89
REFERENCIAS.....		91
ANEXO A.....		97
A.1	Generalidades del cobre y amonio.....	97
A.2	Tablas A.1 y A.2 de la NOM-052-SEMARNAT-2005.....	98
ANEXO B.....		100
B.1	Prueba de Potencial de Neutralización.....	100
B.2	Determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal.....	101
B.3	Determinación de la concentración de cobre.....	102
B.4	Determinación de la concentración de hierro.....	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Clasificación de los intercambiadores iónicos.....	34
Figura 2.2 Estructura cristalina de una zeolita.....	36
Figura 2.3 Síntesis de una zeolita.....	40
Figura 2.4 Mecanismo de cristalización. Síntesis de una zeolita.....	40
Figura 2.5 Tipos de zeolitas sintetizadas según la proporción de óxidos.....	42
Figura 3.1 Metodología general del estudio experimental.....	48
Figura 3.2 Montaje experimental utilizado en la síntesis de materiales de intercambio iónico en el laboratorio.....	51
Figura 4.2 Difractograma del Jal III.....	62
Figura 4.3 Difractograma del Jal II y Jal III superpuestos.....	63
Figura 4.4 Difractograma del JAL II T- JAL III T.....	69
Figura 4.5 Difractograma del J II T con Al - J III T con Al.....	70
Figura 4.6 Difractograma del JII MZ1- JIII MZ1.....	70
Figura 4.7 Variación de la concentración del ión amonio en función del tiempo de contacto entre la fase líquida y los diferentes materiales de intercambio preparados y clinoptilolita (zeolita natural).....	73
Figura 4.8 Porcentaje de remoción del ión amonio para la zeolita natural (clinoptilolita) y para los materiales de intercambio iónico sintetizados a partir de un jal minero de cobre a un tiempo de contacto de 1.5 horas.....	75
Figura 4.9 Capacidad de intercambio (mg NH ₄ ⁺ /g de material) de la zeolita natural y de los materiales preparados con un jal minero de cobre para un tiempo de 1.5 horas.....	77
Figura 4.10 Variación del pH en función del tiempo de contacto en las pruebas de intercambio iónico de amonio con la zeolita natural y con los materiales preparados en este estudio.....	78
Figura 4.11 Variación de la concentración del ión cobre II en función del tiempo de contacto entre la fase líquida y los diferentes materiales de intercambio preparados y clinoptilolita.....	80
Figura 4.12 Porcentaje de remoción del ión cobre II para la zeolita natural (clinoptilolita) y para los materiales de intercambio iónico sintetizados a partir de un jal minero de cobre a un tiempo de contacto de 1 hora.....	82
Figura 4.13 Capacidad de Intercambio (mg Cu ²⁺ /g de material) de la zeolita natural y de los materiales preparados con un jal minero de cobre para un tiempo de 1 hora.....	84
Figura 4.14 Variación del pH en función del tiempo de contacto en las pruebas de intercambio ión cobre II con la zeolita natural y con los materiales preparados en este estudio.....	85
Figura 4.15 Concentración residual de Cobre (II) y Hierro (II) presentes simultáneamente en agua destilada tratada con tres materiales de intercambio sintetizados a partir de un jal minero.....	86
Figura 4.16 Remoción de Cobre (II) y hierro (II) presentes simultáneamente en agua destilada tratada con tres materiales de intercambio sintetizados a partir de un jal minero.....	87
Figura B.1 Esquema de uso de la técnica de determinación de concentración de cobre.....	103
Figura B.2. Esquema de uso de la técnica de determinación de concentración de hierro.....	104

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Minerales en que se encuentra el cobre.....	13
Tabla 2.2 Minerales comúnmente presentes en la ganga.....	15
Tabla 2.3 Reactivo de flotación en función del mineral presente en la solución.....	17
Tabla 2.4 Clasificación de los residuos peligrosos por el Giro No.9: Minería.....	21
Tabla 2.5 Características del lixiviado que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente.....	22
Tabla 2.6 Principales sustancias amortiguadoras de pH en depósito de jales.....	26
Tabla 2.7 Producción de Cobre fino en la mina "El Teniente", Chile.....	27
Tabla 2.8 Producción de cobre en el mundo año 2007 (Wikipedia) y producción de jales calculada con la relación reportada por López et al., (2003).....	28
Tabla 2.9 Producción de jales en toneladas por día en varias mineras de México.....	29
Tabla 2.10 Depósitos de jales mineros en toneladas acumuladas en varias mineras en México.....	29
Tabla 2.11 Clasificación estructural de las zeolitas.....	37
Tabla 2.12 Condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas.....	42
Tabla 2.13 Dependencia entre el tipo de zeolita obtenida y la temperatura de calcinación del caolín.....	43
Tabla 2.14a Estudios de síntesis de zeolitas producidas a partir de residuos industriales.....	44
Tabla 2.14b Estudios de síntesis de zeolitas producidas a partir de residuos industriales.....	45
Tabla 3.1 Características de los intercambiadores iónicos producidos en el proceso hidrotérmal.....	52
Tabla 3.2 Características de las técnicas analíticas en las pruebas de caracterización del jal minero.....	54
Tabla 3.3 Características de las técnicas experimentales en la generación de Drenaje Acido.....	58
Tabla 3.4 Características de las técnicas en las pruebas de intercambio iónico.....	60
Tabla 4.1 Contenido de óxidos de los jales: JAL II y JAL III.....	64
Tabla 4.2 Contenido total de metales analizados por ICP para las muestras JALI y JALIII.....	65
Tabla 4.3 Lixiviación de metales de las muestras de JAL II y JAL III.....	66
Tabla 4.4 Resultados del Potencial de Neutralización de los jales II y III.....	67
Tabla 4.5 Porcentaje de Sulfatos y Azufre Total en las muestras de Jal.....	67
Tabla 4.6 Imágenes de los materiales de intercambio iónico sintetizados a partir de los jales mineros de cobre.....	68
Tabla 4.7 Variación de la concentración del ión amonio (concentración inicial 46.4 mg/L) respecto al tiempo de contacto para una zeolita natural (clinoptilolita) y para los materiales de intercambio preparados con un jal minero de cobre.....	72
Tabla 4.8 Porcentaje de Remoción (%) del ión Amonio en función del tiempo de contacto para una zeolita natural (clinoptilolita) y para a los materiales preparados con un jal minero de cobre.....	74
Tabla 4.9 Capacidad de intercambio (mg NH ₄ ⁺ /g de material) de la zeolita natural y de los materiales preparados con un jal minero de cobre para diferentes tiempos de contacto.....	76
Tabla 4.10 Variación de la concentración del ión cobre II (concentración inicial 5.98mg/L) respecto al tiempo de contacto para una zeolita natural (clinoptilolita) y para los materiales de intercambio preparados con un jal minero de cobre.....	79
Tabla 4.11 Porcentaje de Remoción (%) del ión Cobre II en función del tiempo de contacto para una zeolita natural (clinoptilolita) y para a los materiales preparados con un jal minero de cobre.....	81
Tabla 4.12 Capacidad de intercambio (mg Cu ⁺⁺ /g de material) de la zeolita natural y de los materiales preparados con un jal minero de cobre para diferentes tiempos de contacto.....	83
Tabla 4.13 Concentración residual y % de remoción de hierro (II) y cobre (II) por materiales preparados con un jal minero de cobre (JII MZ1, JIII MZ2 y JII MZ2).....	86
Tabla 4.14 Lixiviación de metales de las muestras de JII MZ1.....	88

SIMBOLOGÍA

°C	Grados Centígrados
Al	Aluminio
<u>Al(OH)₃</u>	<u>Gibbsita</u>
<u>Al₂(SO₄)₃</u>	<u>Sulfato de Aluminio</u>
Al ₂ O ₃	Oxido de Aluminio
Al ₂ O ₃ · 2H ₂ O	Bauxita
As	Arsénico
Ba	Bario
Ca	Calcio
CaCO ₃	Calcita
<u>CaMg(CO₃)₂</u>	<u>Dolomita</u>
<u>CdS</u>	<u>Greenockita</u>
cm	Centímetro
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO ₂ Ca	Calcita
CO ₂ Fe	Siderita
CODELCO	Corporación Nacional del Cobre, Chile
<u>COVs</u>	<u>Compuestos Orgánicos Volátiles</u>
Cr	Cromo
Cu	Cobre
<u>CuCO₃·Cu(OH)₂</u>	<u>Azurita</u>
Cu ₂ O	Cuprita
Cu ₂ S	<u>Calcocita</u>
<u>CuCO₃·Cu(OH)₂</u>	<u>Malaquita</u>
CuFeS ₂	Calcopirita
<u>CuS</u>	<u>Covelita</u>
CuSO ₄	Sulfato de Cobre
DAM	Drenajes Ácidos de Mina
DRX	Difracción de rayos X
EPA	Agencia de Protección Ambiental
Fe	Hierro
<u>Fe(OH)₃</u>	<u>Hidróxido de Hierro (III). Ferrihidrita</u>
FeCO ₃	Siderita
<u>FeOOH</u>	<u>Goethita</u>
FeS ₂	Pirita
FeSO ₄	Sulfato ferroso
FRX	Fluorescencia de rayos X
g	Gramos
h	Horas
H ₂ O	Agua
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
Hg	Mercurio
INE	Instituto Nacional Ecología
K	Potasio
Kg	Kilogramos

Km	Kilómetros
KOH	Hidróxido de Potasio
L	Litros
M	Concentración Molar
m	Metros
mg	Miligramos
Mg	Magnesio
mm	Milímetro
Na ₂ O	Óxido de sodio
Na ₂ SiO ₃	Silicato de sodio
NaAl(OH) ₄	Aluminato de sodio
NaOH	Hidróxido de Sodio
NH ₄ ⁺	Amonio
Ni	Niquel
NiS	Millerita
NOM	Norma Oficial Mexicana
NO _x	Óxidos de nitrógeno
O ₂	Oxígeno
PA	Potencial de Acidez
Pb	Plomo
PbS	Galena
pH	Potencial de Hidrógeno
PN	Potencial de Neutralización
Rb	Rubidio
S	Azufre
S ₂ Cu ₂ S ₃ As ₂	Enargita
S ₄ Cu ₃ Fe	Bornita
Sb	Antimonio
SEMARNAT	Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales
Si	Silicio
Si/Al	Relación Silicio- Aluminio
SiO ₂	Cuarzo, Óxidos de silicio
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Relación de óxidos de silicio y óxidos de aluminio
SiO ₂ Cu ₂ H ₂ O	Crisocola
SiO ₂ Mn	Rodonita
Sn	Estaño
SO ₂	Dióxido de Azufre
SO ₄ Ba	Baritina
SO ₄ Ca+2H ₂ O	Yeso
SO ₄ Cu ₂ Cu(OH) ₂	Brocantita
Sr	Estroncio
Ti	Titanio
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamonio
Ton	Tonelada
TPAOH	Hidróxido de tetrapopilamonio
V	Vanadio
Zn	Zinc
ZnS	Esfalerita

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es evaluar la factibilidad técnica de la remoción de cobre y amonio en agua, mediante la aplicación de materiales de intercambio iónico elaborados a partir de un jal minero de cobre. La tesis se constituye de 5 capítulos, referencias y anexos; los cuales se enlistan a continuación: Capítulo 1 Introducción; Capítulo 2 Estudio Bibliográfico; Capítulo 3 Metodología Experimental; Capítulo 4 Resultados y Discusión; y Capítulo 5 Conclusiones y Recomendaciones.

En el Capítulo 1 (Introducción) se presenta la información necesaria para determinar la problemática asociada a los residuos mineros de cobre específicamente a los jales, su producción y algunos accidentes que han ocurrido con estos residuos. También se plantea una opción de tratamiento, debido a que por las características fisicoquímicas de estos residuos, pueden servir para sintetizar materiales de intercambio y realizar la remoción de cobre y amonio en agua. En el capítulo también se plantea la hipótesis, el objetivo general y los objetivos específicos del trabajo realizado.

En el capítulo 2, se expone un análisis de la información relacionado con: definición de jal de cobre, procesos de generación de jales de cobre, cifras de producción de jales, características fisicoquímicas de los jales, normatividad aplicable a jales mineros y la reutilización de jales mineros. Además, se presenta la información más importante relacionada con el proceso de intercambio iónico: definición, mecanismo, parámetros de influencia, intercambiadores iónicos, síntesis de materiales de intercambio y aplicaciones.

En el capítulo 3 se describe la metodología experimental aplicada en este trabajo. Los incisos que constituyen este capítulo son: material y reactivos utilizados, sistemas y técnicas experimentales empleadas para la preparación de materiales de intercambio con jales mineros de cobre, pruebas de remoción de cobre y amonio con los materiales sintetizados, y las técnicas analíticas empleadas en las pruebas de caracterización. Las principales etapas del estudio experimental de este trabajo son tres: I. Caracterización del jal minero de cobre, II. Preparación de materiales de intercambio iónico con un jal minero de cobre y III. Realización de pruebas de remoción de metales y amonio en agua con el material de intercambio iónico preparado. En la primera etapa se aplicaron las siguientes técnicas analíticas para caracterizar dos tipos de jales: difracción de rayos X (DRX) para detectar las fases mineralógicas presentes en el jal minero; Fluorescencia de Rayos X (FRX) para determinar el contenido de óxidos; espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) para detectar el contenido total de metales analizados y la lixiviación de metales de los jales. En la segunda etapa se realizó la síntesis de varios materiales de intercambio a partir de dos jales mineros de cobre, empleando el proceso hidrotermal a diferentes concentraciones de NaOH. En la tercera etapa, se realizaron pruebas de remoción de cobre y amonio con los materiales preparados a partir de los jales mineros de cobre.

El capítulo 4 presenta la discusión de los resultados obtenidos en las tres etapas experimentales de este estudio. Dentro de los principales resultados de la caracterización fisicoquímica de los jales mineros de cobre empleados, se tienen los siguientes: las fases principales identificadas en ambos jales, aplicando la técnica de DRX, fueron cuarzo (SiO_2), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e hidroxilatos de potasio, magnesio y aluminio. Estas fases son las que comúnmente se encuentran presentes en las materias primas utilizadas para elaborar materiales de intercambio iónico. En el estudio de FRX, los óxidos más abundantes para los dos jales fueron: SiO_2 (67.3%), Al_2O_3 (20.1 %) y K_2O (4.1%). La relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 6.15, valor adecuado para sintetizar una zeolita (material de intercambio iónico) tipo Faujasita. Con base en los resultados anteriores se estimó que los dos jales mineros presentaban un alto potencial para ser utilizados como materia prima para la síntesis de materiales de intercambio iónico. El contenido de metales en los jales se hizo para determinar los metales que pueden interferir en la formación de materiales de intercambio y los que representan un riesgo de contaminación para el ambiente. Los metales que determinaron en mayor cantidad fueron el Fe, Cu y Al, pero no representarían interferencia en el proceso de síntesis de zeolitas. Los contenidos de los metales tóxicos (As, Ba, Cd, Pb y Se) en los jales fueron inferiores a las concentraciones límites establecidas en la NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación y los listados de los residuos peligrosos.

Por último se presentan los resultados de las pruebas de remoción de cobre y amonio con todos los materiales de intercambio preparados y se comparan los resultados con los obtenidos con una zeolita natural. El más eficiente material de intercambio sintetizado (JIII MZ1) alcanzó un porcentaje de remoción de amonio de 80.4 % en un tiempo de 1.5 horas. Este valor fue similar al obtenido con una zeolita natural (82.3 %). Para la remoción del cobre el mejor material sintetizado (JIII MZ2) removió 97.99% del metal, superando a la zeolita natural que removió 87.79%. Los materiales JIIMZ1 y JIIMZ2 presentaron en su composición mineralógica a la zeolita tipo faujasita.

Finalmente, en el Capítulo 5 con base en estos resultados, se concluyó que los jales mineros de cobre se pueden utilizar en la elaboración de materiales de intercambio iónico para la remoción de amonio y cobre en agua.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

I. Introducción

La actividad minera ha sido un factor muy importante del desarrollo económico de muchos países en el Mundo, sin embargo, el desarrollo de la minería ha estado aunado a la producción de diferentes tipos de residuos que en su mayoría fueron depositados en presas hasta la primera mitad del siglo pasado, sin considerar sus posibles afectaciones ambientales. Del total de mineral extraído en una mina metálica, sólo el 2% corresponde al metal deseado, el resto es descartado como desechos: 50% estéril, 44% jales y 4% escorias (López et al., 2003).

Los jales mineros son un subproducto de la extracción de metales de la industria minera y contienen un gran número de metales que algunos se encuentran en forma de sulfuros que en presencia de oxígeno y agua, están expuestos en un continuo proceso de oxidación, liberando especies iónicas y generando disoluciones conocidas como Drenajes Ácidos de Mina (DAM) que son contaminantes de mantos freáticos y suelos. En los jales también existe la presencia de elementos tóxicos como el arsénico, plomo, cadmio, mercurio y cobre que si se presentan en altas concentraciones representarán un riesgo potencial de contaminación.

En varias partes del mundo han ocurrido importantes accidentes con este tipo de residuos, en Papúa Nueva Guinea en el año de 1989 la mina de oro y cobre lanzó cerca de 80,000 ton /día de desechos estériles y jales a ríos cercanos, en las Filipinas en la Mina Marcopper, en el año de 1995 se produjo un derrame de la presa de jales de 15 millones de toneladas, así como en Bolivia en la mina El Porco se produjo un accidente en el que 400,000 toneladas de jales contenidos en la presa fueron a parar a los ríos cercanos de la región (Yupari, 2002).

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En México desde la época colonial la industria minera ha sido muy relevante, en el año 2000 nuestro país se situó entre los 13 primeros productores mundiales de 18 minerales.

En nuestro país se reporta que existen aproximadamente 500 mineras que generan aproximadamente entre 300,000 y 500,000 toneladas de jales por día (Instituto Nacional Ecología (INE), 1995).

Los jales son considerados residuos peligrosos por las normas mexicanas NOM-052-SEMARNAT-2005 y NOM-141-SEMARNAT-2003, por lo que la búsqueda para determinar opciones viables de destino final de estos residuos para reducir el riesgo que presentan es de vital importancia.

Debido a que estos residuos presentan altos contenidos de silicio en forma de cuarzo y aluminio en forma de óxidos, se utilizan en la fabricación de cerámicas, en materiales de construcción (tabique, block, teja), ladrillos refractarios, para la elaboración de cemento, en pavimentación de caminos y, adicionalmente, pueden ser explotados para obtener algunos elementos metálicos como son el oro, la plata y el cobre (Sarzynska K., 1995) (Hernández J. et. al., 2006).

Por las características del material en estudio, el trabajo de esta tesis considera que los jales pueden presentar un alto potencial para realizar materiales de intercambio iónico. Una de las aplicaciones de los materiales de intercambio iónico es la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el tratamiento de agua residuales, por lo que esta tesis da alternativas al uso de los residuos mineros, preocupándose en el cuidado del ambiente.

En este estudio se evaluará la factibilidad técnica de utilizar los jales de una minera de cobre en la elaboración de materiales de intercambio iónico, determinando las mejores condiciones de síntesis en pruebas de laboratorio y evaluando el desempeño de estos materiales en la remoción de cobre y amonio en agua.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Con base en lo expuesto en esta introducción, los objetivos e hipótesis que se plantearon para este estudio se presentan a continuación.

II. Objetivo General

Evaluar la factibilidad técnica de utilizar jales mineros como materia prima para la síntesis de materiales de intercambio iónico eficientes para la remoción de cobre y amonio en agua.

III. Objetivos Específicos

- Determinar las mejores condiciones de síntesis de un material de intercambio iónico a partir de un jal minero de cobre, mediante pruebas de laboratorio.
- Evaluar el desempeño del mejor material sintetizado en la remoción del de amonio y de cobre presentes en agua.

IV. Hipótesis

Debido a las características fisicoquímicas de los jales mineros, éstos presentan un alto potencial para ser utilizados como materia prima para la síntesis de materiales de intercambio iónico, con características fisicoquímicas tales que permitirán la remoción eficiente de cobre y amonio presentes en agua.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

2.1 Jales Mineros de Cobre

2.1.1 Definición de Jal de cobre

La palabra jal tiene su origen en el náhuatl *xalli*, arena fina (González, 2006) y la Norma Oficial Mexicana NOM141-SEMARNAT-2003 lo define como un “residuo sólido generado en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales”. Por lo que un jal de cobre es un residuo sólido generado en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales que provienen del proceso de extracción de un yacimiento de cobre.

2.1.2 Generación de Jales de cobre

Los jales mineros son un residuo de la extracción de metales de la industria minera, en la naturaleza el cobre se encuentra como un mineral compuesto, es decir que el metal está mezclado con otros elementos tales como el azufre y oxígeno, teniendo sulfuros y óxidos de cobre. Por lo que las rocas de mineral tienen que ser procesadas en un proceso denominado “concentración de minerales” cuyo objetivo es separar selectivamente los minerales de interés económico, produciendo un concentrado de mineral y generando residuos conocidos como jales (Pacheco, 2006).

La producción del cobre se inicia con una exploración, trabajo realizado por geólogos, que consiste en buscar yacimientos que puedan ser explotables. El trabajo de exploración se realiza en tres etapas: exploración básica, exploración intermedia y exploración avanzada (CODELCO, 2007).

Exploración básica: su objetivo es definir un área de interés donde se podría encontrar un yacimiento, utilizando como herramienta mapas geológicos,

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

elementos de geofísica para determinar áreas extensas, así como imágenes de satélite.

Exploración intermedia: una vez establecida el área de interés, se realizan los trabajos geoquímicos con mayor detalle, analizando muestras de la superficie. Se determina si el área determinada contiene al mineral que se desea explotar. En el caso de una mina de cobre, nuestro metal de interés se encuentra en muchos minerales, algunos están referidos en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Minerales en que se encuentra el cobre.

Mineral	Composición	% de cobre
Bornita	S_4Cu_5Fe	63
Brocantita	$SO_4Cu_3Cu(OH)_2$	62
Calcocita	SCu_2	80
Calcopirita	S_2CuFe	34
Covelina	SCu	66
Cuprita	Cu_2O	89
Enargita	$S_3Cu_2S_5As_2$	48
Malaquita	$CO_3CuCu(OH)_2$	57
Azurita	$2CO_3CuCu(OH)_2$	55
Crisocola	$SiO_3Cu_2H_2O$	36

Fuente: Santos Martínez (2006).

Como se observa en la tabla anterior, el cobre se puede encontrar en altos porcentajes en varias fases mineralógicas como en la cuprita y en la calcocita, cuando el yacimiento presenta altos contenidos de estos minerales se puede continuar con una exploración avanzada.

Exploración Avanzada: consiste en determinar con exactitud la forma y extensión del yacimiento, así como la calidad del mineral que se puede explotar.

Una vez realizada la exploración se realiza la extracción, que consiste en la siguiente secuencia de actividades: perforación, tronadura, carguío y transporte.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

La perforación se realiza con equipos eléctricos de perforación rotatoria (taladros), obteniendo, como resultado, orificios de cierto diámetro en el material que se quiere extraer, en dichos orificios se introducen explosivos, los cuales se hacen explotar para fragmentar el material, a este proceso se le conoce como tronadura. Ya que se tienen la roca mineralizada fragmentada (en tamaño menor a un metro de diámetro), se realiza el carguío del material. Con la ayuda de palas mecánicas se pone el material en un transporte especial, el cual llevará las rocas a otra etapa del proceso.

Las rocas que provienen de la extracción tienen una granulometría variable, con diámetros de 1mm hasta de un 1m. Por lo que las rocas pasan por un proceso llamado triturado cuyo objetivo es reducir todas las rocas fragmentadas en un tamaño uniforme máximo de 1.30 cm.

Después del triturado continúa la molienda que consiste en reducir el tamaño de las partículas del mineral hasta un máximo de 0.18 mm. Este tamaño de partícula permite liberar fácilmente, en su mayoría, los minerales del cobre en forma de partículas individuales.

El material procesado se pone en contacto con agua para formar una pulpa, liberando todo el material económico presente en la ganga (ganga: minerales que no presentan interés económico en el momento de la explotación, por lo regular son materias no metálicas asociadas a un yacimiento). En la Tabla 2.2 se muestran los minerales que trae una ganga siendo principalmente óxidos, carbonatos, sulfatos y silicatos.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Tabla 2.2 Minerales comúnmente presentes en la ganga.

Clase	Nombre	Composición
Óxidos	Cuarzo	SiO ₂
Óxidos	Otros Sílices	SiO ₂
Óxidos	Bauxita	Al ₂ O ₃ 2H ₂ O
Carbonatos	Calcita	CO ₃ Ca
Carbonatos	Dolomita	CO ₃ (Ca, Mg)
Carbonatos	Siderita	Co ₃ Fe
Sulfatos	Baritina	SO ₄ Ba
Sulfatos	Yeso	SO ₄ Ca+2H ₂ O
Silicatos	Feldespasto	-
Silicatos	Rodonita	SiO ₃ Mn

Fuente: Santos Martínez (2006).

Al finalizar la extracción de los minerales se lleva a cabo la concentración de minerales que es el proceso donde se separa uno o varios de los minerales de interés económico y es en esta parte del proceso es donde se generan los jales. La industria minera de cobre ha desarrollado varios procesos de concentración para la separación del metal de interés. Los métodos de concentración en los que se producen los jales de cobre se separan en químicos y fisicoquímicos.

Los métodos químicos utilizan compuestos para disolver los minerales de interés y recuperarlos en forma iónica dentro de una solución llamada lixiviado, este método se conoce como lixiviación. Mientras que los métodos fisicoquímicos utilizan reactivos que modifican las características superficiales de las partículas del mineral para lograr la separación de los materiales de interés siendo un proceso que involucra tres fases, este método es conocido con el nombre de flotación y es el más utilizado en la recuperación de los minerales de cobre.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Método de Lixiviación

La lixiviación es el ataque químico a una materia prima para disolver algún metal valioso utilizando reacciones del tipo ácidas o básicas, oxidantes o reductoras, complejantes o combinaciones de ellas. (Ballester et. al., 2000). En este método de extracción de metales se utilizan productos químicos para disolver los minerales presentes. Dentro de los disolventes que se emplean se encuentran soluciones ácidas, soluciones alcalinas y algunas sales. El disolvente más empleado es el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Se agregan otros reactivos que sin ser el disolvente principal activan las reacciones de disolución, por ejemplo el sulfato ferroso actúa como un agente que despolariza la electrólisis del cobre y el sulfato férrico ayuda a disolver algunos sulfuros de cobre.

Método de Flotación

La flotación es el proceso de separación en el que las especies minerales son suspendidas en una solución acuosa, con aire y con reactivos químicos que producen reacciones fisicoquímicas en el mineral.

Este proceso lo forman tres fases:

- Fase sólida, es representada por los minerales a separar.
- Fase líquida, es representada por el medio acuoso donde se lleva a cabo la separación.
- Fase gaseosa, es representada por el aire inyectado en el medio acuoso para formar burbujas donde se adhieren las partículas del mineral que se quiere separar.

El proceso de flotación depende de fenómenos complejos que ocurren en la superficie de las partículas de mineral y en las burbujas de aire formadas en el agua, para que de esta forma el mineral de interés pueda separarse de los minerales de ganga.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

La capacidad para formar una unión estable entre la partícula mineral y la burbuja no se da de manera natural por lo que es necesario cambiar las propiedades superficiales de hidrofílicas a hidrofóbicas, mediante la aplicación de reactivos químicos que se concentran en la interfase mineral / agua, denominados: colectores.

Algunos colectores son los siguientes:

- Ácidos orgánicos: ácido oleico y oleato de sodio, Alquil sulfato de sodio y Alquil fosfato de sodio
- Tio compuestos: mercaptanos, xantatos, ditiocarbonatos, ditioposfatos.
- Derivados de Amoniac: Aminas, sales de amonio, sales de piridina, etanol-aminas.
- Aceites: keroseno, petróleo

En la Tabla 2.3 se presenta una relación sobre el colector a usar en función de los minerales presentes en solución.

Tabla 2.3 Reactivo de flotación en función del mineral presente en la solución.

Mineral en solución	Reactivo que permite la Flotación (Colector)
Sulfuros (Cu, Pb, Zn, Ni, Hg, Sb) y metales nativos	Flotan con xantatos
Minerales no metálicos no polares: Grafito, azufre, carbón.	Flotan con colectores muy débiles y a veces con sólo espumantes
Minerales oxidados(Cu, Pb, Zn)	Flotan con xantatos y ácidos grasos
Minerales polares tipo Sales de Ca, Mg y Ba.	Flotan con ácidos grasos
Óxidos, silicatos y alumino-silicatos:	Flotan con colectores aniónicos o catiónicos
Sales solubles	Flotan con ácidos grasos

Fuente. Vidalón Gálvez (2004).

Cuando se hace circular aire por la pulpa es posible generar burbujas para la flotación: sin embargo la tensión superficial entre el aire y el agua es elevada ($7.2 \times 10^{-4} \text{ Nm}^{-1}$) por lo que después de ascender a la superficie las burbujas se rompen y no son capaces de atrapar a las partículas. Por lo que se adicionan agentes “tensoactivos” a la pulpa, éstos forman una capa mineralizada de espuma estable, que tiempo después es fácilmente removible. A estos agentes se les conoce como espumantes (Pacheco, 2006).

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Algunas de las variables de mayor importancia en el proceso de flotación (Pacheco, 2006) son:

Granulometría: debido a que la flotación requiere que las especies minerales útiles tengan un grado de liberación adecuado para su concentración y exista mayor contacto entre los reactivos y el mineral.

Tipo de reactivos: la eficiencia del proceso dependerá de la selección de la mejor fórmula de reactivos, con colectores, espumantes y modificadores.

Dosis de reactivo: la cantidad de reactivo requerida en el proceso dependerá de las pruebas metalúrgicas preliminares, así como del balance económico desprendido de la evaluación de los consumos.

Densidad de pulpa: existe un porcentaje de sólidos óptimo para el proceso que tienen influencia en el tiempo de residencia del mineral.

Aireación: este factor permite aumentar o retardar la flotación en beneficio de la recuperación.

Regulación del pH: este proceso es sensible al pH. Cada fórmula de reactivos tiene un pH óptimo ambiente en el cual se obtendrá el mejor resultado operacional.

Tiempo de residencia: dependerá de la cinética de flotación de los minerales en la adicción de reactivos.

Calidad del agua: en las plantas normalmente se utiliza agua de recirculación que contiene cantidades residuales de reactivos y sólidos en suspensión que afectan el proceso de extracción del metal deseado.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

2.1.3 Normatividad aplicable a Jales Mineros

Los problemas ambientales de la minería en México son una herencia del pasado. Un gran porcentaje de residuos mineros fueron generados antes de este siglo (en algunos distritos a lo largo de más de 450 años) cuando no existía ningún tipo de legislación y control ambiental. Hace pocos años en septiembre de 2004 fue aprobada por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) una norma para la adecuada disposición de jales.

La norma oficial mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, es la que establece los requisitos para la caracterización del sitio y caracterización del jal, proyecto, construcción, operación y post-operación de presas de jales.

La norma menciona lo siguiente: “Los jales mineros, por sus características tóxicas, determinadas por su composición u oxidación y por su forma de manejo, pueden representar un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud de la población en general, por lo que es necesario establecer los criterios y procedimientos para su correcta disposición. Que conforme a los avances científicos y tecnológicos se puede lograr la máxima seguridad ambiental de las actividades mineras, a partir de almacenamiento y la disposición de los jales en presas”.

Dentro de la norma se menciona el almacenamiento de los jales mineros, diciendo que pueden almacenarse en el lugar donde se generan siempre y cuando se apliquen los criterios de protección ambiental especificados en la norma. A continuación se dan algunos puntos importantes que considera la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 sobre jales mineros:

- Se debe realizar la caracterización del jal para determinar su peligrosidad. Se aplicarán las pruebas de extracción de constituyentes tóxicos así como pruebas de determinación de potenciales de ácido (Prueba balance ácido-base).

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

- Se realizará la caracterización del sitio donde se dispongan poner los jales mineros, resaltando lo siguiente:

*Es recomendable una zona seca para la ubicación de los jales mineros. (Zona seca: aquella con precipitaciones pluviales escasas o nulas)

* Chequeo de la velocidad, dirección y frecuencia de los vientos, para evitar el enriquecimiento de partículas sólidas en la atmósfera que afecten diversos ecosistemas.

*Revisión de niveles de lluvia en la zona.

*El suelo que se contempla para la ubicación de jales debe de ser analizado en los siguientes parámetros: textura, conductividad eléctrica, pH, porcentaje de carbono orgánico y capacidad de intercambio iónico.

*Se deben considerar factores hidrológicos, para determinar que los jales no representan riesgo para los cuerpos de agua superficiales y subterráneos.

*Cuidar el contacto con zonas de mantos acuíferos y si estos están cerca, mantenerlos en estudio continuo, así como cuidar la biodiversidad que rodea el depósito.

*Realizar una estimación del volumen de almacenamiento para evitar sobrecupo en las presas y tener un control en las mismas.

De acuerdo a las regulaciones nacionales, la peligrosidad de los jales está en función de:

- a) Su capacidad de generación de acidez
- b) Su contenido de constituyentes tóxicos fácilmente solubles o disponibles.

La NOM-052-SEMARNAT-2005 establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Un residuo se considera peligroso por su toxicidad al medio ambiente cuando se somete a la prueba de extracción para toxicidad conforme a la norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, y el lixiviado de la muestra representativo contiene concentraciones mayores a los límites señalados en la Tabla 2.5 y en las Tablas A.1 y A.2 del ANEXO A.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Esta norma clasifica los residuos peligrosos por su giro industrial y su proceso. Los residuos mineros señalando a los jales como los principales actores, se encuentran en el Giro No. 9 “Minería”. En la Tabla 2.4 se presenta la clasificación de los residuos peligrosos por el Giro de Minería.

Tabla 2.4 Clasificación de los residuos peligrosos por el Giro No.9: Minería.

No. de giro	Giro industrial y proceso	Clave CRETIB	Residuo Peligroso	No.
9.1	Extracción de antimonio	(T)	Jales y colas provenientes de las concentración del mineral.	RP9.1/01
9.2	Extracción de óxidos de cobre	(T)	Residuos provenientes de la concentración del mineral a través de lixiviación por cementación de fierro seguido por precipitación del hierro.	RP9.2/01
		(T)	Residuos provenientes de la concentración del mineral por el proceso de lixiviación por vertido seguido por precipitación del hierro.	RP9.2/02
		(T)	Residuos provenientes del proceso de lixiviación <i>in situ</i> seguida por precipitación del hierro.	RP9.2/03
9.3	Extracción de Pirita de cobre	(T)	Jales de la concentración del mineral por las técnicas de flotación y lixiviado en tina.	RP9.3/01
		(T)	Residuos provenientes de la concentración del mineral mezclados con óxidos de cobre usando la técnica de precipitación del hierro.	RP9.3/02
9.4	Extracción del Plomo Zinc	(T)	Jales provenientes de la concentración de los sólidos por flotación.	RP9.4/01

Fuente: NOM-052-SEMARNAT-1993

En la tabla anterior se muestra que los residuos generados en la Minería presentan un peligro de toxicidad sin importar su proceso de extracción. Siendo los procesos de extracción de óxidos de cobre y extracción de pirita de cobre, los que contienen mayor información de generación de residuos peligrosos.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

2.1.4 Características fisicoquímicas de jales

La mayoría de los jales se encuentran en forma de lodos y el principal problema que éstos presentan es la subsecuente oxidación por su alto contenido de sulfuro ferroso FeS_2 , comúnmente conocido como pirita. La oxidación natural de los sulfuros se da por la presencia de oxígeno, agua y bacterias capaces de oxidar el hierro y al sulfuro convirtiéndolos en sulfato férrico y ácido sulfúrico que provocan la liberación de cationes metálicos y metales pesados generando disoluciones conocidas como Drenajes Ácidos de Mina (DAM) que son contaminantes de mantos freáticos y suelos. La liberación de ácidos y metales tóxicos como el arsénico, plomo, cromo, mercurio, plata, níquel, selenio, representan un riesgo potencial de contaminación en los cuerpos de agua cercanos ya que pueden lixiviarse, en la Tabla 2.5 extraída de la NOM-052-SEMARAT-1993 se presentan las concentraciones máximas permitidas por un lixiviado. (Pérez Martínez, 2005).

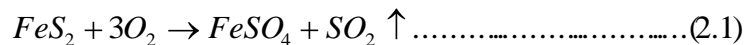
Tabla 2.5 Características del lixiviado que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente.

NO.	Constituyentes inorgánicos	Concentración máxima permitida (mg/L)
C.1.01	Arsénico	5.0
C.1.02	Bario	100.00
C.1.03	Cadmio	1.0
C.1.04	Cromo Hexavalente	5.0
C.1.05	Níquel	5.0
C.1.06	Mercurio	0.2
C.1.07	Plata	5.0
C.1.08	Plomo	5.0
C.1.09	Selenio	1.0

Fuente: NOM-052-SEMARNAT-1993

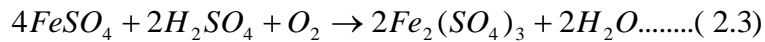
La oxidación de los sulfuros se presenta en tres etapas (Juárez García, 2007):

Primera etapa: La oxidación de la pirita, el sulfuro más común, se realiza en presencia de aire o agua.

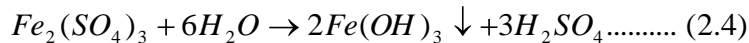


CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

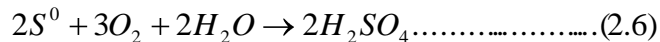
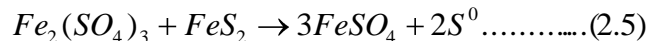
Segunda etapa: Es la oxidación del Fe (II). El sulfato ferroso, en presencia de ácido sulfúrico y oxígeno, se puede oxidar y producir sulfato férrico (soluble en agua). Cuando el pH se reduce en el microambiente en torno de los minerales sulfurados, la población de la bacteria *Acidibacillus ferrooxidans* comienza a crecer.



Tercera etapa: es la precipitación del hierro. El ión férrico se combina con el radical hidroxilo, produciendo hidróxido férrico que es insoluble en ácido y precipita:



El sulfato férrico también puede reaccionar con la pirita y producir más ácido:

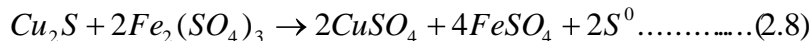


El ión férrico es un oxidante fuerte capaz de disolver una amplia variedad de minerales sulfurados.

Calcopirita

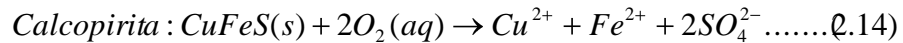
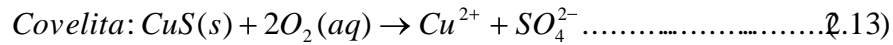
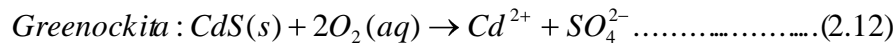
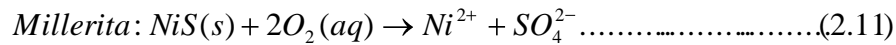
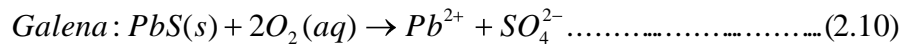
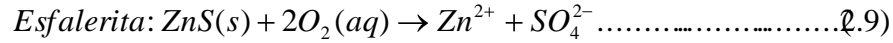


Calcocita



Existen otros sulfuros metálicos que no necesariamente producen acidez pero que si liberan otros iones metálicos solubles. Algunos ejemplos (González Sandoval, 2006) son:

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO



Dentro de las principales características de los jales sulfurados se puede mencionar que:

- Tienen altos contenidos de sulfatos.
- Su tamaño de partícula puede ser menor a 0.1 mm.
- El proceso de oxidación generalmente comienza después de que su deposición termina.
- Presentan un pH ácido. (Valor entre 2-3)
- La filtración de oxígeno es lenta y uniforme.
- Son Tóxicos por sus altas concentraciones de metales y la generación de DAM.

En el estudio realizado por (Romero *et al.*, 2006) llamado “Evaluación de la peligrosidad potencial de jales mineros” sobre jales de Taxco, Gro. y Zimapán, Hgo., se determinaron las siguientes características:

- Los jales activos (inalterados) se caracterizan por: A) pH cercanos al neutro; B) Bajas concentraciones de sulfatos; C) Bajos valores de conductividad eléctrica; D) En su mineralogía destacan minerales primarios: minerales sulfurosos capaces de generar DA (pirita, galena, esfalerita, pirrotita), y minerales capaces de neutralizar la posible acidez generada (calcita y arcillas). Los resultados de los experimentos de extracción en muestras de estos jales indican que los Elementos Potencialmente Tóxicos estudiados son poco o nada “solubles”, por lo que

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

actualmente no representan un peligro para el entorno. Sin embargo, la cantidad de minerales sulfurosos que contienen hace necesario que su peligrosidad se evalúe.

- Los jales inactivos (oxidados) se caracterizan por: A) pH bajos (son capaces de producir drenaje ácido); B) Altas concentraciones de sulfatos; C) Altos valores de conductividad eléctrica; D) En su mineralogía es característica la presencia de minerales secundarios (goetita, ferrihidrita, yeso, óxidos y sulfatos de Pb). Además de los minerales secundarios se reportan algunos minerales sulfurosos como la pirita, calcopirita, argentopirita y galena. Los resultados de los experimentos de extracción en muestras de jales inactivos (oxidados) indican que la “solubilidad” de los Elementos Potencialmente Tóxicos estudiados es relativamente alta.

La Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 indica el procedimiento para realizar pruebas que permiten estimar la capacidad de generar ácido de los jales, ya que no todos los compuestos que contienen azufre pueden formar ácido sulfúrico: mientras que la prueba modificada solamente toma en cuenta los sulfuros que son los que pueden oxidarse y generar drenaje ácido.

La norma indica los siguientes valores:

- Cuando el $PN/PA \leq 1.2$; los jales son potenciales generadores de Drenaje Ácido.
- Cuando el $PN/PA > 1.2$; los jales no son potenciales generadores de Drenaje Ácido.

PN = Potencial de Neutralización

PA= Potencial de Acidez

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Para controlar la oxidación de los jales mineros se llevan a cabo procesos de neutralización, que son reacciones amortiguadoras basadas en carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos que amortiguan el pH de los iones H^+ liberados por la oxidación de sulfuros. La Tabla 2.6 muestra las sustancias amortiguadoras comúnmente usadas en dichos procesos de neutralización. Las reacciones de neutralización incrementan el pH lo que genera la precipitación de hidróxidos e hidroxisulfatos metálicos (Pérez Martínez, 2005).

Tabla 2.6 Principales sustancias amortiguadoras de pH en depósito de jales

Mineral	Fórmula
Carbonatos: <ul style="list-style-type: none">• Calcita• Dolomita• Siderita	CaCO ₃ CaMg(CO ₃) ₂ FeCO ₃
Hidróxidos: <ul style="list-style-type: none">• Gibbsita• Ferrihidrita• Goethita• k-Jarosita	Al(OH) ₃ Fe(OH) ₃ FeOOH KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Aluminosilicatos: <ul style="list-style-type: none">• Clorita• Muscovita• K-feldspatos• Plagioclasas	(Mg, Al, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ K Al ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂ (K,Na)AlSi ₃ O ₈ NaAlSi ₃ O ₈ -CaAl ₂ Si ₂ O ₈

Fuente: Pérez Martínez (2005).

2.1.5 Cifras de producción y acumulación de jales

Del total de mineral extraído en una mina metálica, sólo el 2% corresponde al metal deseado. El resto es descartado como diferentes desechos: 50% estéril, 44% jales y 4% escorias (López et al., 2003).

En Chile, país principal en la producción de cobre en el mundo, el 40 % de los residuos corresponde a la industria minera (Navia et al., 2008).

En ese país se generan 10 kilogramos de cobre fino por cada tonelada de mena y los 990 kilogramos restantes son desechos. La cantidad unitaria de desechos que deben extraerse para conseguir una cantidad unitaria de mena o mineral varía dependiendo del tipo de mina, dicha variación va entre 6 a 1 y 40 a 1. (López et al., 2003)

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

La mina subterránea de cobre más grande del mundo es la mina El Teniente ubicada en Chile, se compone de casi 2.400 km de galerías subterráneas de este mineral. En el año 2006 la mina producía 418, 332 toneladas finas de cobre. En la tabla 2.7 se puede observar la producción de cobre fino en la mina el Teniente desde el año de 1965 (Minas de Chile, CODELCO, 2007).

Tabla 2.7 Producción de Cobre fino en la mina “El Teniente”, Chile.

Producción			
Año	Cobre fino	Año	Cobre fino
1965	90,000 ton	1995	322,800 ton
1985	319,100 ton	2000	355,700 ton
1990	300,500 ton	2005	437,400 ton

Fuente. Codelco, Minera “El Teniente”, Chile, 2007.

Con el dato de que por cada tonelada se producen 10 Kg de cobre fino y 990 Kg de desechos (siendo el 44% jales), en el año 2005 en la mina “El Teniente” se produjeron 1, 732,104 toneladas de jales.

Todos los países que desarrollan la actividad de la minería generan grandes cantidades de jales por lo que estos residuos son un problema mundial.

En Ecuador existen alrededor de 270, 000 toneladas de jales acumulados en la región de Portovelo-Zaruma. (Yupari, 2002).

En Papúa Nueva Guinea en el año de 1989 la mina de oro y cobre lanzo cerca de 80, 000 ton /día de desechos estériles y jales al río Ok Tedi, uno de los ríos más importantes de este país. (Yupari, 2002).

En las Filipinas, en la Mina Marcopper, en el año de 1995 se produjo un derrame de la presa de jales de 15 millones de toneladas de residuos impactando los ríos Makulpnit y Boac, y las áreas costeras. (Yupari, 2002)

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

En Bolivia en la Mina El Porco a 50 km de la ciudad de Potosí, en el año de 1996 se produjo un accidente en el que 400,000 toneladas de jales contenidas en la presa fueron a parar a los ríos Pilaya y Pilcomayo. (Yupari, 2002)

Con las cifras de producción mundial de cobre en el año 2007 y la relación de que por cada tonelada de mena, sólo 10 kilogramos son cobre fino y los 990 kilogramos restantes son desechos y el 44% de los desechos son jales se puede construir la Tabla 2.8 (López et al., 2003).

Tabla 2.8 Producción de cobre en el mundo año 2007 (Wikipedia) y producción de jales calculada con la relación reportada por López et al., (2003).

Ranking mundial	País	Producción de Cobre en 2007 (ton/ año)	Producción de Jales de cobre en 2007 (ton/ año)
1	Chile	5,700,000	22,572,000
2	Perú	1,200,000	4,752,000
3	Estados Unidos	1,190,000	4,712,400
4	China	889,000	3,520,440
5	Australia	858,800	3,400,848
-	México	635,000	2,514,600

Fuente. Wikipedia, (2007).

La generación de jales de cobre es una problemática a nivel mundial, las cantidades que se generan son sorprendentes, superan los 40 millones de toneladas al año entre los principales países productores de este metal. El principal país productor es Chile, con más de un tercio del total.

En nuestro país existen una gran cantidad de regiones mineras productoras y siendo la minería una actividad que data desde de la colonia. Las cifras de producción y acumulación de estos residuos son impresionantes, la Tabla 2.9 muestra la producción de jales por día en varias mineras de México.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Tabla 2.9 Producción de jales en toneladas por día en varias mineras de México.

Sitio	Ton / día	Referencia
En el año de 1995 se reporta que en México existen aproximadamente 500 mineras.	Entre 300,000 y 500,000	INE http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/36/cap3.html
Producción de jales mineros de cobre en la empresa Minera México de Cananea, SA de CV.	75,000	Revista: <i>Construcción y Tecnología</i> del Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C. (Marzo 1999) http://www.imcyc.com/revista/1999/marzo/jales.html
En el Distrito Minero de Guanajuato México, las mineras La Asunción y Las Torres producen jales mineros de cuarzo	2,000	Mendoza-Amézquita <i>et. al.</i> , (2006)

Con la información de la Tabla anterior se puede calcular que en México se producen más de 182 millones de toneladas de jales al año. La Tabla 2.10 muestra la cantidad de toneladas acumuladas a lo largo de los años de producción de varias mineras mexicanas.

Tabla 2.10 Depósitos de jales mineros en toneladas acumuladas en varias mineras en México.

Características	Toneladas acumuladas	Referencia
Existen depósitos en Taxco que contienen grandes cantidades de jales de plata.	5.5×10^6	Armienta <i>et. al.</i> , 2006
Acumulación de jales mineros de cobre en la empresa Minera México de Cananea, SA de CV. Empresa fundada en 1986.	1.5×10^6	Revista: <i>Construcción y Tecnología</i> del Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C. (Marzo 1999)
En el Distrito de Guanajuato existen 31 depósitos de jales de cianuración y flotación.	4.03×10^7	Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, (2006)

Los jales son depositados en las presas ocupando espacios muy amplios, una vez depositados se deberá supervisar que no generen drenaje ácido y almacenar

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

durante años. Por lo que la utilización o aprovechamiento de estos residuos puede ser una solución factible.

2.1.6 Utilización de Jales Mineros

Un estudio realizado en el Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. (*Hernández J. et. al., 2006*) muestra la posible aplicación de los jales como un material industrial alternativo, ya que se caracterizan por presentar altos contenidos de cuarzo.

En base a las propiedades físicas y químicas de algunos jales mineros estudiados, existen reportes como el de Hernández J. et. al., 2006, que mencionan que éstos pueden ser utilizados para la fabricación de cerámicos, de materiales de construcción (tabique, block, teja), ladrillos refractarios, para la elaboración de cemento y, adicionalmente, pueden ser explotados para obtener algunos elementos metálicos como son el oro, la plata, el cobre y el aluminio. A continuación se resumen algunos estudios relacionados con el aprovechamiento de jales.

Los jales mineros producidos en las minas de carbón también han sido estudiados para su posible utilización en la Ingeniería Civil, varios países como Inglaterra, Francia, Alemania, Bélgica, Holanda y Polonia han desarrollado investigaciones para la utilización de las millones de toneladas de residuos en la construcción de caminos, presas, diques, así como en la producción de cemento y ladrillos (*Sarzynska K., 1995*).

Existe un estudio realizado en Francia en el que utilizan un jal minero proveniente de una mina de carbón para la preparación de zeolitas. En este estudio elaboran mezclas con soluciones inorgánicas (KOH, NaOH) y orgánicas (hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), hidróxido de tetrapopilamonio (TPAOH), quinuclidine (C₇H₁₃N)), obteniendo diez estructuras diferentes de zeolitas. Los experimentos se realizaron en condiciones de temperatura que van de 100 a 200°C, concentraciones de las soluciones de 0.1 a 10 M, y en tiempos de 1 a 15 días.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Este residuo minero presenta la composición mineralógica de las estructuras siguientes: muscovita, actinolita, caolinita, mulita, cuarzo, cristobalita, hematita. Su composición elemental en el análisis químico tiene 18.8 % masa de Si, 12.4 % masa de Al, 9.7 % de masa Fe, 2.8 % de masa de K, 0.60 % masa de Mg, 0.45 % de masa de Ti, 0.43 % de masa de Ca, 0.34 % de masa de S, otros elementos como Sr, Rb, Ce, Zr, As, V, Cr se encuentran en porcentajes entre 0.01 y 0.02%. (Gilbert y Mosset, 1998)

Son varios los usos que se buscan al aplicar hoy en día a los jales mineros, el interés por el cuidado del ambiente, impone establecer tratamientos eficaces que eviten el deterioro de la calidad de las aguas y mejoramiento de procesos industriales, por lo que entre todos los tratamientos posibles a los jales mineros y por las características que presentan éstos residuos la síntesis de materiales de intercambio iónico preparados con un jal minero de cobre es una buena alternativa.

2.2 Intercambio Iónico

2.2.1 Definición

El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase líquida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-líquido y de la velocidad de transferencia de materia.

El intercambio iónico puede describirse como una reacción reversible implicando cantidades químicamente equivalentes. Un ejemplo común del intercambio catiónico es la reacción para el ablandamiento del agua:



Donde R representa un lugar estacionario aniónico.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

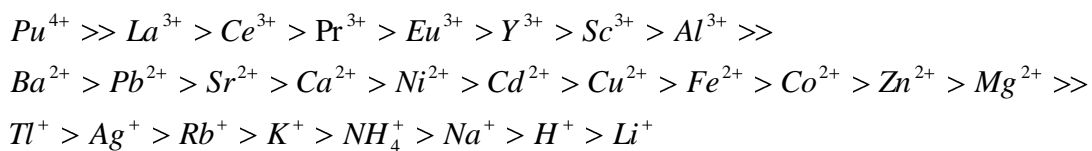
El intercambio iónico es un proceso que tiene lugar constantemente en la naturaleza, tanto en la materia inorgánica como en las células vivas (Perry, 1992).

El intercambio iónico es generalmente utilizado para suavizar aguas duras al intercambiar iones de calcio y magnesio por iones de sodio, también es utilizado ampliamente para remover metales de efluentes industriales. El componente básico de cualquier sistema de intercambio iónico es el sólido insoluble, usualmente referido como la resina de intercambio iónico (Wachinski y Etzel, 1997).

2.2.2 Parámetros de Influencia del intercambio iónico

El intercambio de iones puede depender de diferentes factores (Barrón-Mateo, 2003):

*Naturaleza de los cationes: los intercambiadores iónicos fijan preferentemente los iones de mayor carga, menor radio hidratado y mayor polarizabilidad. (*polarizabilidad*: es la facilidad con que la nube electrónica de un ión se puede deformar por cargas vecinas). La deformación de la nube electrónica induce un dipolo en el ión. La atracción entre el dipolo inducido y la carga próxima aumenta la fuerza del enlace del ión con la resina. Un orden bastante general de selectividad es el siguiente: (Harris D., 2001)



*Temperatura: a mayor temperatura el intercambio iónico se llevará con mayor eficiencia ya que las partículas a intercambiar encuentran más movimiento, pero se debe verificar que el material de intercambio no presente cambios en su estructura con la influencia de la temperatura.

*Concentración de los cationes en solución: los cationes se intercambiarán con el material sólido hasta que el proceso llega a un equilibrio.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

*Solvente-Agua, Solventes orgánicos: la mayor parte de los intercambios se lleva a cabo en solución acuosa. Lo que facilita a que exista mayor área de contacto.

*Características estructurales del material de intercambio: depende de la estructura interior del material, su forma, y tamaño. Así como las características del ión a intercambiar, su carga y el total de iones a intercambiar.

2.2.3 Intercambiadores iónicos

2.2.3.1 Definición

Los intercambiadores iónicos son los principales actores en el proceso de intercambio iónico y permiten que un ión de una solución se intercambie por otro ión de igual signo que se encuentra en una partícula sólida inmóvil.

Los intercambiadores iónicos forman un grupo de materiales muy heterogéneo, cuya única característica común es que contienen una carga eléctrica fija capaz de enlazar a iones. Se clasifican en dos grandes grupos: intercambiadores orgánicos e intercambiadores inorgánicos. Ambos grupos incluyen materiales sintéticos y naturales (Figura 2.1).

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

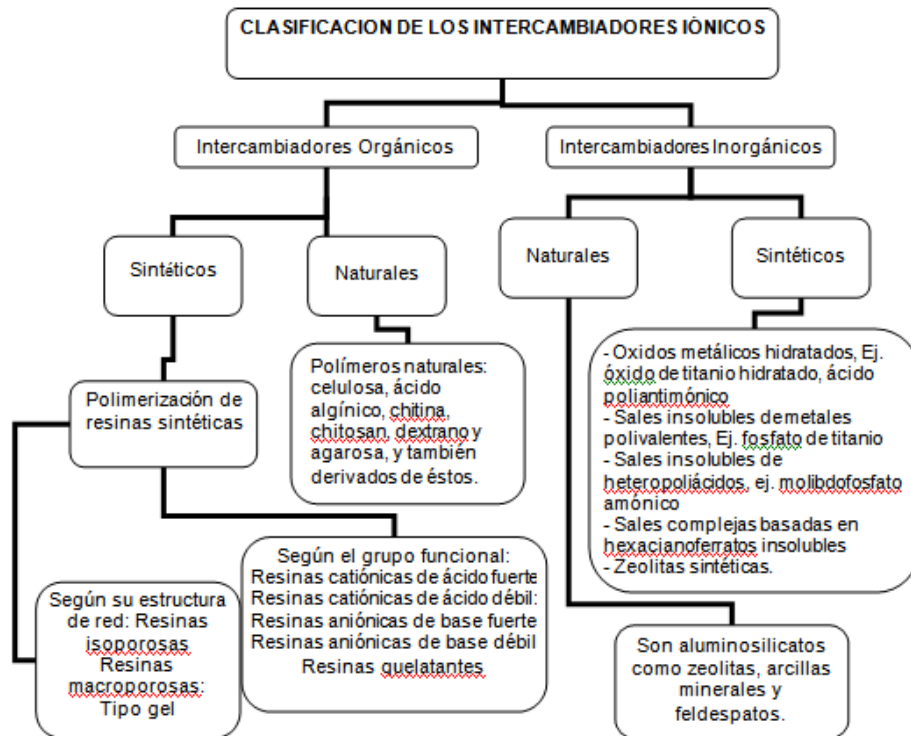


Figura 2.1 Clasificación de los intercambiadores iónicos.

Fuente: Tecnociencia. Clasificación de Intercambiadores Iónicos, 2001.

Dentro de los intercambiadores iónicos, los de tipo inorgánico destacan por su bajo costo y alta disponibilidad.

2.2.3.2 Resinas sintéticas intercambiadoras de cationes y aniones

Las resinas sintéticas intercambiadoras de cationes existen con numerosos grupos iónicos exhibiendo propiedades distintas y fuerzas ácidas. Las más comunes son las resinas de ácido fuerte con grupos sulfonados (SO_3) y las resinas de ácido débil con grupos carboxílicos. Los intercambiadores de cationes de ácido fuerte sustituyen un catión por otro dependiendo de la selectividad de la resina, pero trabajando a todos los valores de pH.

Las resinas sintéticas intercambiadoras de aniones contienen numerosos grupos iónicos compuestos. Las más comunes son de tipo base fuerte con grupos de amoníaco operando en todos los valores de pH, pero siendo su capacidad de

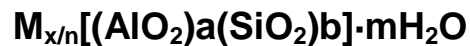
CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

intercambio menor que las resinas de base débil que operan en intervalos limitados de pH y se tienen grupos amino terciarios (Halbinger, 2004).

2.2.3.3 Zeolitas como principal intercambiador iónico

Las zeolitas son minerales que pertenecen a la familia de aluminosilicatos debido a que sus componentes principales son Aluminio y Silicio. Las zeolitas son cristalinas y presentan una estructura porosa con diámetros de poro mínimo de 3 a 10 angstroms. La palabra zeolita viene de dos palabras griegas, Zeos = hervir y lithos = piedra, es decir “piedra hirviente” (Barrer, 1982).

La fórmula química de una zeolita por celda unitaria se representa como:



Donde M es un catión de valencia n, m es el número de moléculas de agua y la suma de a y b indica el número de tetraedros por celda unitaria.

Las unidades de construcción primaria de las zeolitas son los tetraedros de $[SiO_4]^{4+}$ y $[AlO_4]^{5-}$ (Figura 1.2), los cuales están unidos por vértices de los átomos de oxígeno. La sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en tal estructura crea un desequilibrio eléctrico y para preservar la neutralidad total es necesario equilibrar cada tetraedro de $[AlO_4]^{5-}$, con una carga positiva. Esta es proporcionada por un catión de un metal alcalino o alcalinotérreo como puede ser magnesio, calcio, potasio o sodio, que sostiene electrostáticamente la zeolita (Breck, 1974).

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

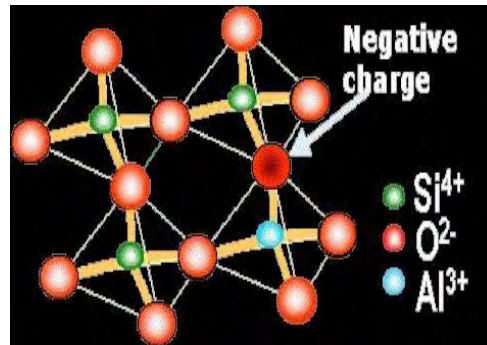


Figura 2.2 Estructura cristalina de una zeolita. El silicio presenta típicamente valencia 4 (Si^{4+}) y el aluminio valencia 3 (Al^{3+}). Las zeolitas se encuentran “*descompensadas eléctricamente*” por lo que necesitan incorporar cationes para mantener la neutralidad (de ahí sus propiedades de intercambio).

El encadenamiento de estos tetraedros forma poliedros que se ordenan según una simetría determinada para formar el cristal de zeolita. La característica estructural importante de las zeolitas es el retículo de cavidades o poros vinculados para formar un sistema de canales por toda la estructura que permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea.

La relación Si/Al es el factor principal que da la composición y la estructura de una zeolita, la capacidad de intercambio iónico de una zeolita está directamente relacionada con la cantidad de aluminio presente en su red cristalina y depende directamente de su composición química: una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a las zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cuanto menos átomos de aluminio haya, habrá menos cationes intercambiables (Olguín Gutiérrez, 2002).

Hoy en día se tiene un gran número de zeolitas reportado en revistas y artículos científicos, cerca de 60 zeolitas naturales y más de 150 sintéticas. Los aluminosilicatos con alto contenido de aluminio, como las zeolitas A y X (Tabla 2.11), son usadas como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de las aguas domésticas e industriales, remoción de Mg^{2+} y Ca^{2+} .

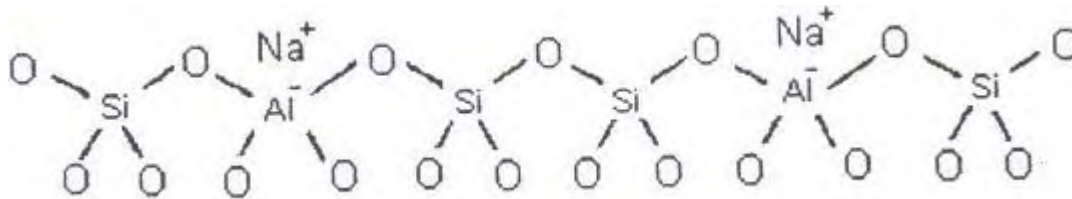
CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Tabla 2.11 Clasificación estructural de las zeolitas.

Grupo C4 (Grupo de la Filipsita)			Grupo C8-T1 (Grupo de la mordenita)			Grupo C6-C6 (Grupo de la Faujasita)		
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al
Li-ABW	8		Bikitaíta	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							
Grupo C4-C4 (Grupo de la Analcita)	Grupo C6 (Grupo de la Chabazita)	Grupo C4-C4- T1 (Grupo de la Heulandita)						
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5-5
Wairakita	48		Ofrenita	18		Stilbita	72	
A	48		Losod	24	2.5-4	Stellerita	72	
Grupo C4- T1 (Grupo de la Natrolita)			Gmelinita	24		Bametita	72	
Edingtonita	10		Liotita	36		Grupo C8 (Grupo de la laumontita)		
Gonardita	20		Chabazita	36		Laumontita	24	1-2
Thompsonita	40	1-2	Mazzita	36				
Natrolita	40		Erionita	36				
Scolecita	40		Aghanita	48				
Mesolita	120		Levynita	54				

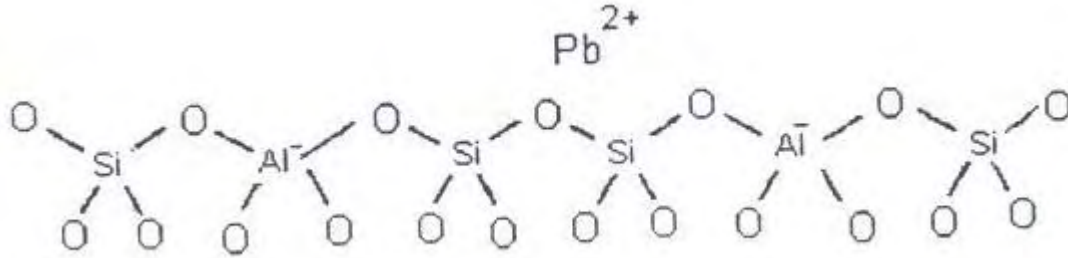
***TO₄: Número de tetraedros por celda unitaria ***Si/Al: relación Si/Al en el grupo estructural
Fuente. Olguín Gutiérrez, 2002

La capacidad de intercambio catiónico es la propiedad que tienen las zeolitas para retener y sustituir cationes. De manera esquemática se puede representar la superficie de las zeolitas en forma sódica.

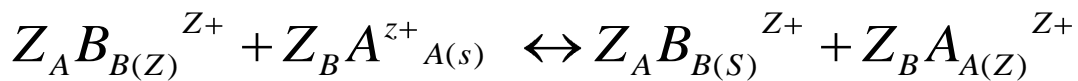


CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Que al sustituir el Na^+ por Pb^{2+} , la estructura de la zeolita se transforma en:



El proceso de intercambio catiónico, en zeolitas se representa a través de la siguiente ecuación:



Donde Z_A y Z_B son las cargas de los cationes intercambiados A y B, los subíndices (z) y (s) se refieren a la zeolita y a la solución respectivamente.

2.2.3.4 Síntesis de materiales de intercambio iónico

La aplicación de las zeolitas como intercambiadores iónicos comienza en 1950, esta aplicación ha impulsado el estudio de síntesis de zeolitas de una manera sorprendente, ya que hoy en día se conocen más de 10,000 patentes relacionadas con la síntesis de estos materiales (Giannetto *et al.*, 2000)

En un gran número de estudios se indica que el mecanismo de formación de sus estructuras depende de muchos factores, destacando la temperatura y la presión, la composición del gel de síntesis, la naturaleza de los cationes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio reaccionante y varios otros.

En Inglaterra Barrer *et al.* (1940) son los pioneros en el tema de síntesis de zeolitas. En 1950 la división Linde de la Union Carbide Corporation empezó el estudio sistemático de la síntesis de zeolitas a partir de reactivos inorgánicos, con dichas investigaciones se lograron sintetizar nuevas zeolitas entre las que se encuentran las zeolitas A de Breck (Si/Al =1).

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

En 1961 G.T.Kerr reportó la síntesis de la zeolita que designó como ZK-4 la cual es una isoestructura de la zeolita A con relación Si/ Al de 3.4. El mismo Kerr en 1967 sintetiza una nueva zeolita llamada zeolita beta; esta zeolita tiene una relación Si / Al entre 10 y 200 conteniendo iones sodio y tetraetil amonio.

En 1972 Argauer y Landolt reportaron la zeolita ZSM-5 la cual fue preparada a partir de mezclas de reacción con alta relación de Si/Al que contenía iones sodio y tetrapropil amonio a temperaturas cercanas a 100°C. En la actualidad la zeolita ZSM-5 es básicamente SiO_2 con una estructura tipo zeolita.

La elaboración de zeolitas involucra la cristalización de una mezcla en solución acuosa de aluminosilicatos metálicos (gel) a temperaturas que varían desde la temperatura ambiente hasta temperaturas cercanas a los 600° C.

La síntesis (Bosch *et al.*, año 2000) se inicia a partir de tres soluciones acuosas (Figura 2.3): sosa (NaOH), aluminato de sodio ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$) y silicato de sodio (Na_2SiO_3). Son soluciones típicas, transparentes y fluidas. Las partículas de soluto están distribuidas homogéneamente en el disolvente, por lo que se mezcla sin problema, el NaOH con el aluminato de sodio, agregando poco a poco (goteo) la solución de silicato. Se nota que la solución resultante se vuelve turbia, ahora el líquido es gelatinoso y viscoso, poco a poco se va formado un *gel*.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

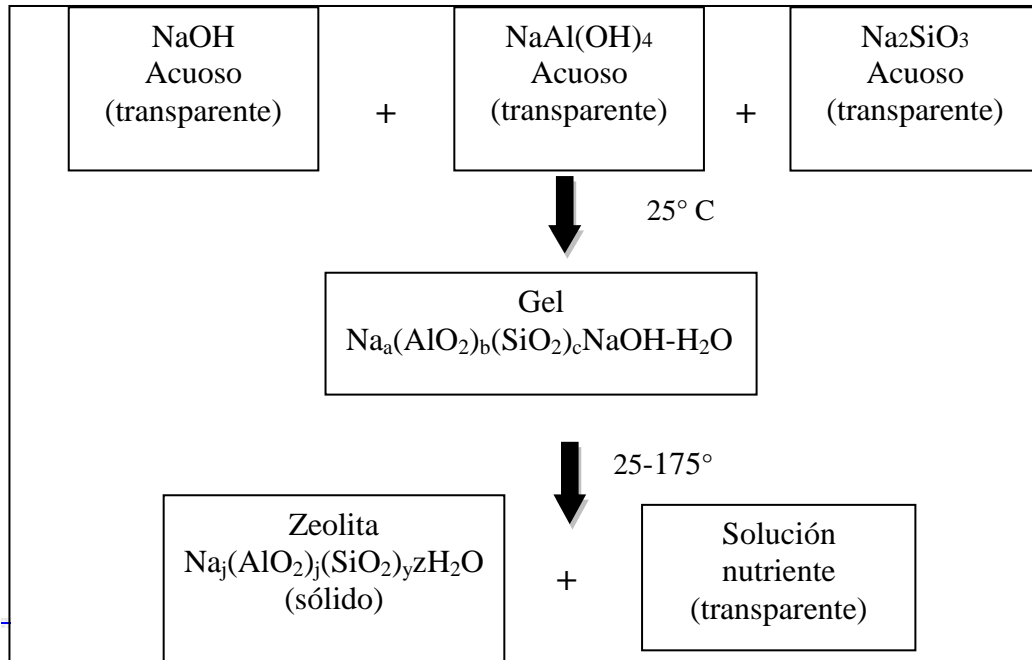


Figura 2.3 Síntesis de una zeolita (Bosch *et al.*,2000).

La estructura del gel (Figura 2.4) se debe a una reacción en la cual se forman moléculas grandes a partir de muchas moléculas pequeñas (*polimerización*).



Figura 2.4 Mecanismo de cristalización. Síntesis de una zeolita (Bosch *et al.*,2000).

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

La composición y la estructura del gel polimerizado hidratado están controladas por el tamaño y la estructura de las especies que se polimerizan. Diferencias en la composición química y el peso molecular de las especies iniciales en las soluciones silicato conducen a diferencias en las estructuras del gel y, por lo tanto, a diferencias mayores en las fases zeolíticas producidas.

Los geles típicos se preparan a partir de aluminato de sodio, silicato de sodio e hidróxido de sodio porque todos son solubles. Durante la cristalización del gel, los iones de sodio y los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a la estructura ordenada de un cristal, lo cual se debe a la *depolimerización* del gel debido a los iones hidroxilos (OH) presentes en la mezcla reactiva.

Después se presenta la formación de núcleos, que son pequeños cristales que a su vez sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita. Estos núcleos, como en cualquier proceso de este tipo, crecen durante el periodo de cristalización. Como en los geles supersaturados se forma un gran número de núcleos cristalinos, el producto final consiste en un polvo finamente dividido en pequeños cristales usualmente de sólo unas cuantas micras.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, o sea las concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura y la naturaleza, y la concentración de los promotores que se introduzcan. Muchas de las fases formadas no son fases en equilibrio, son metaestables, que con el tiempo se convierten en otras fases más estables, así se trate de zeolitas o minerales.

La zeolita resultante se debe separar cumplidas las condiciones de síntesis establecidas y lavar cuidadosamente hasta eliminar de la estructura porosa los productos que no hayan reaccionado. En la tabla 2.12 se resumen las condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas importantes. En la figura 2.5, dependiendo

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

de la razón de molaridad inicial $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se predice el tipo de zeolita que se obtiene. Estos resultados son válidos siempre y cuando se trabaje con sales solubles e intervalos de temperatura de cristalización entre 85 y 100°C, lo cual no siempre es el caso.

Tabla 2.12 Condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas (Bosch et al.,2000).

Tipo de Zeolita	Composición de la mezcla reactiva (Moles)				Temperatura °C	Tiempo Horas	Razón de Molaridad $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O			
A	2	1	2	35	100	2-4	2
X	3.6	1	3	144	100	7	2.5-3
Y	8	1	20	320	100	7	3-6
Mordenita	6.3	1	27	61	150	168	9-12

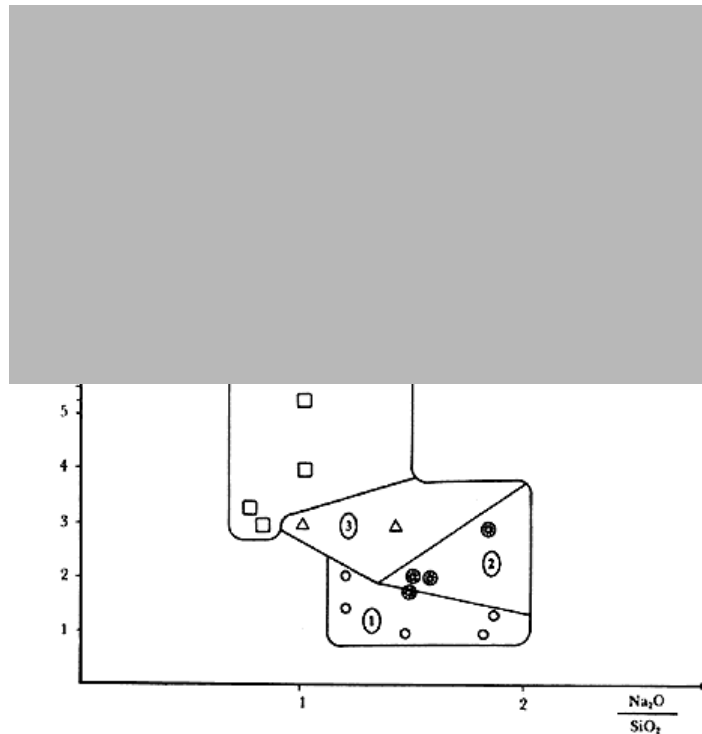


Figura 2.5 Tipos de zeolitas sintetizadas según la proporción de óxidos (Bosch et al.,2000).

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Más aún, también se pueden sintetizar zeolitas a partir de minerales, los caolines en particular, cuya composición de contenido de Si y Al, es muy próxima a la de algunas zeolitas. Esta alternativa de obtención resulta interesante para nuestro país ya que las sales de aluminio se tienen que importar. Para que la síntesis sea eficaz hay que destruir por completo la red del caolín antes de preparar el gel. De allí que todas las patentes o artículos que tratan el tema propongan un tratamiento térmico extremo, preliminar a la disolución del caolín. Por ejemplo, si se desea obtener zeolita A o faujasita a partir de caolín proveniente de la región de Huayacocotla, Veracruz, hay que calcinarlo entre 750 y 1000 °C. En la tabla 2.13 se reportan resultados bibliográficos obtenidos: se comprueba que dependiendo de la temperatura de calcinación se obtiene una u otra zeolita y que las relaciones de la figura 2.5 no son válidas en este estudio que se reporta.

Tabla 2.13 Dependencia entre el tipo de zeolita obtenida y la temperatura de calcinación del caolín (Bosch et al.2000).

<i>Calcinación</i>		<i>Zeolita</i>
<i>Temperatura</i>	<i>Tiempo</i>	
750 °C	1 hora	A
900 °C	1 hora	A
950 °C	1 hora	X
1 000 °C	1 hora	Y
1 100 °C	1 hora	no se forma

Existen estudios sobre la síntesis de zeolitas a partir de residuos industriales, en las Tablas 2.14a y 2.14b se resumen las características principales de dichos estudios.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Tabla 2.14a Estudios de síntesis de zeolitas producidas a partir de residuos industriales

RESIDUO	PROCESO DE SÍNTESIS	PRODUCTO OBTENIDO	OBSERVACIONES	REF.
Cenizas de lodos producidos en la elaboración de papel +diatomita (fuente de sílice)	<p>Reactor: matraz de Erlen Meyer de polimetilpentano</p> <p>Variación de la cantidad de Si.</p> <p>Temperatura: 90° C</p> <p>Tiempo de reacción: 24 h.</p> <p>Concentración álcali: 1L-3M NaOH/kg ceniza</p> <p>Separación: filtración a temperatura ambiente.</p>	<p>Hidroxisodalita, Zeolita NaP1</p> <p>Caracterización: DRX,</p>	<p>Posible aplicación en tratamiento de aguas residuales. Remoción del 93% de NH₄⁺</p>	Wajima T. et al., (2005)
Cenizas volantes	<p>Temperatura: 600° C</p> <p>Tiempo de reacción: 1-2 h.</p> <p>Concentración álcali: NaOH 2M, relación 1:1.2</p> <p>Cristalización: 100° C/ 24 h.</p> <p>Separación: filtración y secado a 70° C.</p>	<p>Faujasita, Sodalita y Zeolita A</p> <p>Caracterización: DRX, FRX, CII</p>	<p>Na⁺: 71.55 meq/100g</p> <p>Remoción Pb²⁺: 88.23%</p> <p>Remoción Hg²⁺: 63.82%</p>	Somerset V., et al., (2003)
Cenizas volantes	<p>Temperatura: 85-120° C</p> <p>Tiempo de reacción: 4-72 h.</p> <p>Concentración álcali: NaOH 2-6 M, (10-40g/100mL)</p> <p>Separación: filtración y secado a 105° C.</p>	<p>Zeolita FA1 (4 M NaOH, 24h, 0.1g/mL, 105° C)</p> <p>Caracterización: DRX, CII</p>	<p>Evaluaron efecto de la Temperatura y tiempo de reacción.</p> <p>CIC: 280-350meq/100g</p>	Poole C., et al., (2000)
DRX: difracción de rayos X; FRX: fluorescencia de rayos X; CII: capacidad de intercambio iónico.				

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Tabla 2.14b Estudios de síntesis de zeolitas producidas a partir de residuos industriales

RESIDUO	PROCESO DE SÍNTESIS	PRODUCTO OBTENIDO	OBSERVACIONES	REF.
Cenizas volantes	<p>Reactor batch de acero inoxidable 304.</p> <p>Temperatura: 150° C</p> <p>Tiempo de reacción: 24 h.</p> <p>Concentración álcali: 2L-2M NaOH/kg ceniza</p> <p>Separación: filtración con filtros neumáticos a 90° C/ 1 hr.</p> <p>Secado: temperatura ambiente</p>	<p>Zeolita NaP1, X, KM, chabazita, y faujasita</p> <p>Caracterización: DRX,</p>	<p>Utilización de zeolitas como remediadores de suelo: remueven de 95-99% Cd, Co, Cu, Ni, Zn (dosis 25 Ton/Ha).</p>	<p>Querol X. et al., (2005)</p>
DAM y cenizas volantes	<p>Neutralización del DAM con cenizas volantes. Síntesis: Temperatura: 100 y 600° C</p> <p>Tiempo de reacción: 2 y 24 h.</p> <p>Concentración álcali: NaOH 2M.</p> <p>Separación: centrifugación y secado a 100° C.</p>	<p>600° C: Faujasita Y</p> <p>Sodalita</p> <p>100° C: ZeolitaP</p> <p>Caracterización: DRX, MEB, área superficial.</p>	<p>Alta concentración de Na⁺ (134.8 y 107.4 meq/100g).</p> <p>Zeolita P: 99.4% Be, 89.3% V, 79.2 Co, 43.7% Cd, 65% Fe, 38% Al 95% Mn.</p> <p>Faujasita Y (5g/100mL): eficiencia de remoción del 99% (Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn).</p>	<p>Surender. D. et al., (2007)</p>

DRX: difracción de rayos X; **MEB:** microscopio electrónico de barrido; **DAM:** drenaje ácido de minas.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Las cenizas volantes tienen altos contenidos de óxidos de silicio como de aluminio por lo que la caracterización de la materia prima es comparable a la composición de los jales mineros.

En todos los estudios que se observan en las tablas 2.14.a y 2.14.b se logran sintetizar materiales zeolíticos a diversas condiciones.

Los estudios muestran que la síntesis se realiza en temperaturas de 100 y 600 °C, en tiempos de 2 a 72 horas y con concentraciones de hidróxido de sodio que van de 2 a 6 M.

En todos los estudios se obtiene un tipo de zeolita que muestra excelentes resultados en la remoción de contaminantes, 93% para al remoción de Amonio en aguas residuales, una remoción de Pb^{2+} del 88.23% y remoción de Hg^{2+} de 63.82%, así como una remoción del 95 al 99% de Cd, Co, Cu, Ni, Zn en suelos.

2.2.3.5 Aplicaciones de las zeolitas

- Agricultura como acondicionador y fertilizante de suelos (pH, olor).
- Nutrición de animales. (eficiencia en el desarrollo del ganado haciendo decrecer el agua amoniacal en el sistema digestivo (la clinoptilolita)).
- Acuicultura.
- Catálisis y refinado del petróleo. (el propósito del refinado del petróleo es fundamental para la producción de combustibles, lubricantes y productos básicos para la petroquímica a partir del crudo. Para ello se emplean procesos de separación (destilaciones y extracciones) y procesos de transformación química. Existe la necesidad de convertir productos pesados en gasolinas y destilados medios además, con una cierta calidad de acuerdo al número de octano, contenido de azufre, viscosidad, entre otros. Es en este campo, donde las zeolitas por su propiedad de pH y su selectividad a productos de interés comercial juegan un papel fundamental. En la isomerización de parafinas ligeras en la corriente denominada “nafta ligera” el uso de zeolitas (mordenita) como catalizadores es muy útil ya que son más robustas y toleran mayor cantidad de azufre y agua de alimentación que las aluminas cloradas,

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

aunque dicha zeolita necesita trabajar a una temperatura de 250°C , 70°C por arriba que las alúminas. Las zeolitas cumplen una función hidrogenante/ deshidrogenante debido a su relación Si/Al y previenen la formación de coque. Las zeolitas también se usan emplean en el craqueo catalítico, hidrocrqueo, desparafinado de lubricantes, isomerización).

- Recuperación de petróleo. (uso como adsorbentes de petróleo en derrames, teniendo como capacidad adsorber 0.97 g de petróleo /g de zeolita).
- Aprovechamiento de energía solar (uso de zeolitas para absorber y liberar calor a partir de la radiación solar en sistemas de aire acondicionado y calentamiento de agua).
- Elaboración de cementos. (se emplean como aditivos por lo que los cementos mejoran sus características).
- Gasificación del carbón.
- Separación de gases (extracción de SO_2 y otros contaminantes producidos por la combustión del petróleo y carbón).
- Intercambio iónico.
- Purificación de gases (remoción de CO_2 y H_2S , se emplean en la recuperación de metano proveniente de los gases de ventilación de minas de carbón).
- La substitución de fosfatos como ablandadores del agua (captación de Ca^{2+}).
- La remoción de óxidos de nitrógeno (NO_x).
- Contención en las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo principal del estudio experimental fue la preparación de materiales de intercambio iónico con un jal minero de cobre y utilizar estos materiales en la remoción de amonio y cobre en agua.

El estudio experimental se divide en tres partes principales: 1) Caracterización del jal minero de cobre, 2) preparación de materiales de intercambio iónico con un jal minero de cobre y 3) realización de pruebas de remoción de cobre y amonio en agua con el material de intercambio iónico preparado. Una descripción más detallada de la metodología del estudio experimental se representa en la figura siguiente.

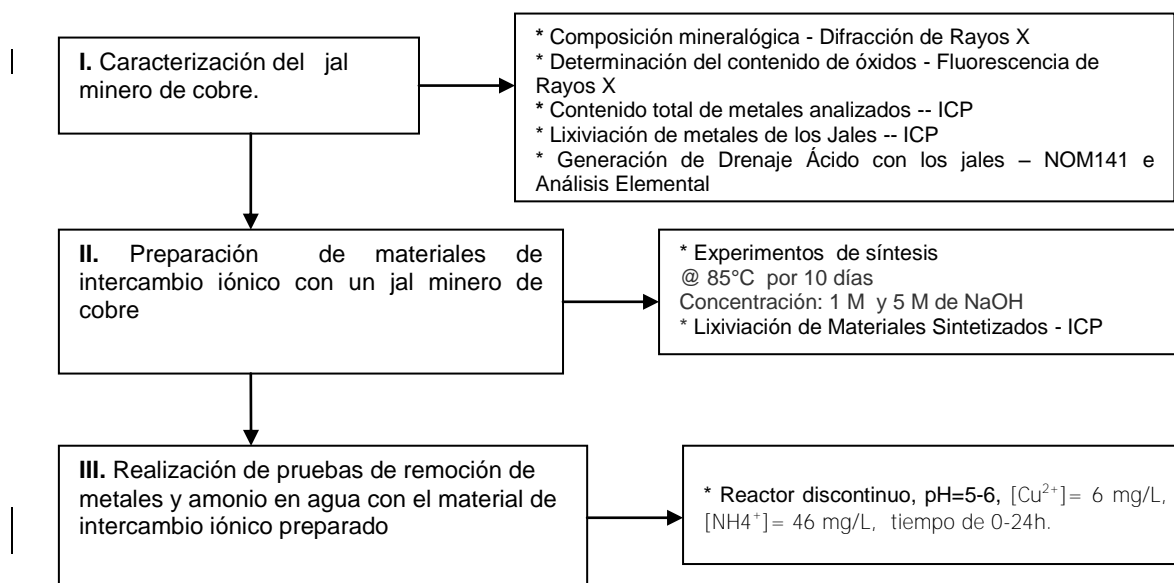


Figura 3.1 Metodología general del estudio experimental

3.1 Materiales y Reactivos

3.1.1 Jal minero

Se colectaron dos muestras de jal: uno que no presentaba formación de drenaje ácido pH = 10.7 (Jal II) y otro que si presentaba pH = 5.4 (Jal III) de un

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

complejo minero localizado en un estado del norte de México. Por cuestiones de confidencialidad del proyecto no se puede mencionar el sitio exacto y el nombre de la empresa minera que proporcionó las muestras de jal.

3.1.2 Reactivos para la síntesis de materiales de intercambio

Para realizar la síntesis de materiales de intercambio a partir de las muestras de Jal II y Jal III. Se utilizaron los siguientes reactivos sólidos: hidróxido de sodio, (NaOH) marca J.T.Baker con una pureza de 98.2% y sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) marca J.T.Baker con una pureza de 99.9%. En el tratamiento hidrotermal se emplearon dos soluciones de NaOH marca J.T.Baker con una pureza de 98.2%, a concentraciones 1 M y 5M.

3.1.3 Reactivos para las pruebas de intercambio iónico

Para las pruebas de intercambio iónico se prepararon 3 soluciones diferentes: una solución de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) marca J.T. Baker con una pureza de 99.99% a una concentración inicial de 6 mg/L de Cu^{2+} (pH =5.40), una solución de cloruro de amonio (NH_4Cl) marca J.T. Baker con una pureza de 99.99% a una concentración inicial de 46.4 mg/L de NH_4^+ (pH = 4.77) y una solución combinada de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) marca J.T. Baker con una pureza de 99% a una concentración de 5 mg /L.

Para las pruebas de intercambio iónico, fue necesario el ajuste de pH y por lo reportando en la literatura el ajuste del pH se llevó en valores entre 5 y 6 al inicio de las pruebas de remoción. Se utilizó una solución 1N de ácido clorhídrico grado analítico marca J. T. Baker al 36.5-38 % para disminuir el pH de la mezcla y una solución de NaOH 0.1 M marca J.T.Baker con una pureza de 98.2% para aumentar el pH de la mezcla.

Se emplearon los materiales de intercambio preparados en la síntesis de materiales a partir de los jales mineros de cobre (JII T, JIII T, JII T con Al, JIII T con Al, JII MZ1, JII MZ2, JIII MZ1 y JIII MZ2) y una zeolita natural de tipo clinoptilolita, la cual fue acondicionada con cloruro de sodio para transformarla

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

a su forma homo iónica de sodio, con el objetivo de incrementar su capacidad de intercambio iónico (Halbinger, 2004).

3.2 Sistemas y técnicas experimentales

3.2.1 Síntesis de materiales de intercambio iónico

3.2.1.1 Acondicionamiento del JAL II y JAL III para la síntesis

Se realizaron 2 acondicionamientos diferentes para cada muestra de jal.

JAL II

1.- Se mezcla en cápsulas de porcelana 50 g de JAL II + 56.35 g de NaOH (agregados por relación estequiométrica del análisis de óxidos, para formar silicatos de sodio). La mezcla se somete a 900°C en una Mufla marca Lindberg con programa 847 por 72 horas. Cada prueba se realizó por triplicado. El producto obtenido se clasificó como J II T.

2.- Se mezclan en cápsulas de porcelana 50 g de JAL II + 56.35 g de NaOH + 52.78 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (agregados por relación estequiométrica del análisis de óxidos, para formar silicatos de sodio y aluminosilicatos). La mezcla se somete a 900°C en una Mufla marca Lindberg con programa 847 por 72 horas. Cada prueba se realizó por triplicado. El producto obtenido se clasificó como J II T con Al.

JAL III

1.- Se mezclan en cápsulas de porcelana 50 g de JAL III + 55.59 g de NaOH (agregados por relación estequiométrica del análisis de óxidos, para formar silicatos de sodio). La mezcla se somete a 900°C en una Mufla marca Lindberg con programa 847 por 72 horas. Cada prueba se realizó por triplicado. El producto obtenido se clasificó como J III T.

2.- Se mezclan en cápsulas de porcelana 50 g de JAL III + 55.59 g de NaOH + 45.54 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (agregados por relación estequiométrica del análisis de óxidos, para formar silicatos de sodio y aluminosilicatos). La mezcla se somete a 900°C en una Mufla marca Lindberg con programa 847 por 72

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

horas. Cada prueba se realizó por triplicado. El producto obtenido se clasificó como J III T con Al.

3.2.1.2 Preparación de materiales de intercambio iónico con proceso hidrotermal

Para la preparación de materiales de intercambio iónico por medio del proceso hidrotermal se utilizó una parrilla de calentamiento con agitación, un vaso de precipitado de 1L marca Pirex, un matraz de polimetilpentano de 250 mL (para evitar materiales de cuarzo en la reacción), un refrigerante de vidrio de dos bocas Kimax, mangueras de conexión para el refrigerante, un termómetro, un soporte universal y una pinza de tres dedos. Se utilizó NaOH en concentraciones 1 M y 5 M en la reacción, aceite comercial para calentar en un baño maría. La figura 3.2 muestra el dispositivo experimental utilizado en las pruebas de síntesis de materiales de intercambio iónico.

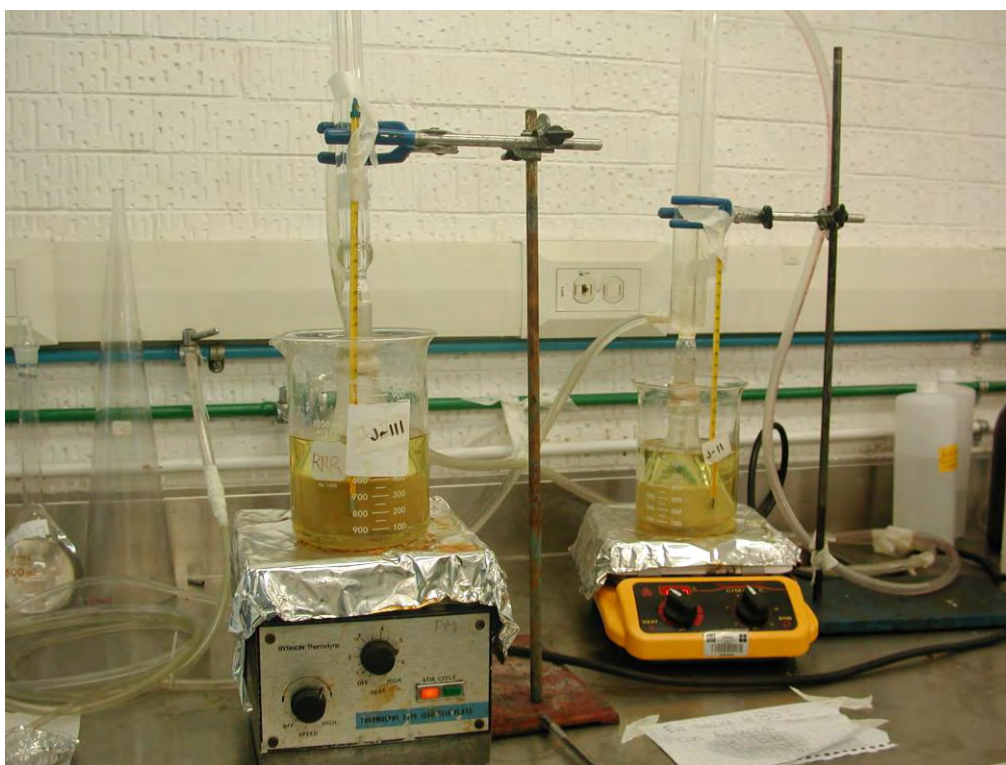


Figura 3.2. Montaje experimental utilizado en la síntesis de materiales de intercambio iónico en el laboratorio.

Se realizaron 4 síntesis por el proceso hidrotermal que en la Tabla 3.1 se pueden observar las características de cada una de ellas.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tabla 3.1 Características de los intercambiadores iónicos producidos en el proceso hidrotermal.

Nombre	Características de Síntesis
JII MZ1	50 g de J II T + 200 mL de NaOH 1M en reacción por 10 días @ 90° C
JII MZ2	50 g de J II T + 200 mL de NaOH 5M en reacción por 10 días @ 90° C
JII MZ1	50 g de J III T + 200 mL de NaOH 1M en reacción por 10 días @ 90° C
JIII MZ2	50 g de J III T + 200 mL de NaOH 5M en reacción por 10 días @ 90° C

Después de la reacción se filtra el material de intercambio iónico preparado con membranas de filtración de un diámetro de 55mm marca Whatman GF/A, con la ayuda de un embudo y un matraz kitazato, el material preparado se deja secar.

3.2.2 Pruebas de intercambio iónico de NH_4^+ y de Cu^{2+}

3.2.2.1 Remoción de NH_4^+

Se preparó una solución de NH_4Cl (marca J.T. Baker con una pureza de 99.99%) en agua destilada, a una concentración inicial de 46.4 mg/L de NH_4^+ (pH = 4.77). La solución de NH_4Cl se mezcló, en diferentes tubos cónicos de 50 mL para centrifugadora, con el material de intercambio iónico preparado (JII T, JIII T, JII T con Al, JIII T con Al, JII MZ1, JII MZ2, JIII MZ1 y JIII MZ2), a una dosis de 10 g/L, así como con los dos jales sin tratar (JAL II y JAL III) y con Clinoptilolita, una zeolita natural acondicionada (Halbinger, 2004).

El proceso de intercambio se realizó por duplicado en una parrilla de agitación oscilatoria a tiempos de contacto de: 0.5, 1.5, 3 y 24 horas (en tubos cónicos diferentes) bajo agitación a 250 rpm, controlando el pH inicial entre 5 y 6 con soluciones de HCl 1 N y NaOH 0.1 M con ayuda de un equipo de medición de pH Thermo Orion 3-Star. Al terminar cada tiempo de agitación señalado, los tubos se colocaron en la centrifugadora marca SOL-BAT modelo C-600 a 3500 rpm. Por último, se separaron las fases, y al sobrenadante, se le cuantificó el amonio residual mediante un método colorimétrico del reactivo de Nessler con

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

un espectrofotómetro de la marca Hanna Instruments modelo HI93733. Ver Anexo B.2 para la descripción de la técnica analítica correspondiente.

3.2.2.2 Remoción de ión Cobre (II)

Se preparó una solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (marca J.T. Baker con una pureza de 99.99%) con agua destilada, a una concentración inicial de 6 mg/L de Cu (pH 5.40). La solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se mezcló con cada material de intercambio iónico preparado (JII T, JIII T, JII T con Al, JIII T con Al, JII MZ1, JII MZ2, JIII MZ1 y JIII MZ2) con una relación 10 g/L, así como con la materia prima JAL II y JAL III y con Clinoptilolita una zeolita natural acondicionada (Halbinger, 2004).

El proceso de intercambio se realizó por duplicado utilizando una parrilla de agitación oscilatoria y tubos cónicos. Los tiempos de contacto fueron: 0.5, 1, 2, 3 y 24 horas, bajo agitación a 250 rpm y controlando el pH inicial entre 5 y 6 con soluciones de HCl 1 N y NaOH 0.1 M con ayuda de un equipo de medición de pH Thermo Orion 3-Star. Al terminar cada tiempo de agitación señalado, los tubos se colocaron en la centrifugadora marca SOL-BAT modelo C-600 a 3500 rpm. Por último, se separaron las fases y al sobrenadante se le cuantificó la cantidad de cobre, con ayuda del equipo Spectroquant NOVA 60 marca Merck y el Kit de determinación de Cobre Spectroquant marca Merck con un intervalo de medición de 0.02-6.00 mg/L Cu. Ver Anexo B.3

3.2.2.3 Remoción de iones Cobre (II) y Hierro (II)

Se preparó una solución equimolar de sulfatos de cobre y hierro en agua destilada, a una concentración inicial de 5.0 mg/L de Cu y Fe (pH= 4.83). La solución preparada de ambos iones se mezcló con los materiales de intercambio iónico (dosis de 10 g/L) que presentaron los mejores resultados en la remoción de Cobre (II) y NH_4^+ (JII MZ1, JII MZ2, JIII MZ1 y JIII MZ2).

El proceso de intercambio se realizó por duplicado utilizando una parrilla de agitación oscilatoria y tubos cónicos. Los tiempos de contacto fueron: 0.5, 1, 2, 3 y 24 horas, bajo agitación a 250 rpm y controlando el pH inicial entre 5.9 y 6 con una solución de HCl 1 N y con la ayuda del equipo Thermo Orion 3-Star para la de medición del pH. Al terminar la agitación los tubos se colocaron en

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

la centrifugadora marca SOL-BAT modelo C-600 a 3500 rpm. Por último, se separaron las fases y al sobrenadante se le cuantificó la concentración residual de hierro y cobre en solución, con ayuda del equipo Spectroquant NOVA 60 marca Merck y los Kits de determinación de Cobre y Hierro, Spectroquant marca Merck. El intervalo de medición del kit de cobre es de 0.02 - 6.00 mg/L Cu y para hierro 0.005 - 5.00 mg/L Fe. Ver Anexo B.4

3.3 Técnicas analíticas

3.3.1 Pruebas de caracterización de jales

La Tabla 3.2 resume las características de las técnicas analíticas empleadas en las pruebas de caracterización del jal minero

Tabla 3.2 Características de las técnicas analíticas en las pruebas de caracterización del jal minero

Técnica	Método	Equipo
Composición mineralógica	Difracción de Rayos X	Difractómetro doble SIEMENS (D5000).
Contenido de óxidos	Fluorescencia de Rayos X	Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X SRS3000.
Contenido total de metales	ICP	Espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).
Lixiviación de metales de los Jales	ICP	Parilla de agitación oscilatoria con velocidad de 29 rpm. Espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).
Determinación de Drenaje ácido	Análisis Elemental	Espectrómetro de emisión

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.3.1.1 Composición mineralógica - Difracción de Rayos X

Para determinar la composición mineralógica de los jales estudiados se hizo un estudio de difracción de rayos X para las muestras JAL II y JAL III.

La difracción de rayos X permite la identificación de los compuestos químicos presentes en una muestra policristalina. De manera específica este método permite:

- Determinar la estructura de compuestos puros tales como minerales, compuestos orgánicos, inorgánicos, (cristalinos) organometálicos etc.
- Identificar y determinar las fases presentes en las mezclas, esta aplicación se utiliza de manera frecuente en campos como mineralogía, metalurgia, geología.(Harris, 2001)

El equipo que se utilizó fue un Difractómetro doble SIEMENS (D5000). Los análisis fueron realizados en la USAI, Facultad de Química UNAM.

3.3.1.2 Determinación del contenido de óxidos - Fluorescencia de Rayos X

La determinación del % óxidos en las muestras de JAL II y JAL III se realizó por la técnica de Fluorescencia de Rayos X. El análisis se llevó a cabo con un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X SRS3000. El método de preparación fue el de perlas preparadas con una mezcla 50:50 de Tretaborato de litio/ Metaborato de litio, con el programa analítico RUIZFDILL. El estudio se realizó en la USAI, Facultad de Química UNAM.

La determinación de óxidos se realizó para determinar si en el jal se encontraban presentes y en qué proporción los principales componentes (contenido de óxidos de silicio y aluminio y relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) para sintetizar el material de intercambio iónico seleccionado.

3.3.1.3 Contenido total de metales analizados por ICP

La determinación del contenido total de metales en las muestras de JAL II y JAL III, se realizó mediante una previa digestión ácida de las muestras, que consiste en pesar 0.5 g del material en base seco, agregando 1 mL de HCl, 5 mL de HNO_3 , 4 mL de HF y 10 mL de agua des-ionizada, después la solución

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

se filtra y se lleva a un volumen de 50 mL. El método que se emplea es el CEM OS-14 en microondas con las condiciones de 100% poder, 120 psi de presión y un tiempo de 30 minutos. La muestra digerida se analiza en un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), marca: Thermo Electron Corporation, modelo: IRIS INTREPID II XSP Duo, ubicado en el Instituto de Geografía de la UNAM.

Con la identificación de los metales presentes en el jal se pudo determinar los metales cuyos contenidos pueden interferir en la formación de materiales de intercambio (zeolitas) y los que representan un riesgo de contaminación para el ambiente. Los metales cuantificados fueron:

- a) As, Ba, Cd, Ag, Pb, Se, Ni por las características del lixiviado que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente (NOM-052-SEMARNAT-1993).
- b) Cu, Co, Fe, Zn, Al, Sb por sus altas concentraciones en los depósitos de jales. (Romero et al., 2006; Talavera et al., 2006)

Las ventajas principales de esta técnica (ICP) radican en la alta precisión, en los bajos límites de detección y un bajo costo económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en menos de dos minutos. Es una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos, suelos, etc.

3.3.1.4 Lixiviación de metales de los Jales por ICP

La obtención de los lixiviados se realizó con base en la técnica indicada en el anexo normativo 5, Pruebas para realizar la extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO₂ de la NOM141-SEMARNAT-2003, la técnica consiste en preparar una solución extractante (agua- CO₂ a pH 5.5) burbujeando aire en el agua destilada, la solución se puede ajustar con HCl 0.01 N pero si la solución tiene un pH < 5.5 no se requiere el ajuste. La solución se agrega a la muestra de jal con una relación equivalente en mL de solución de 20 veces el peso en gramos del contenido de sólidos. Por ejemplo

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

70 g de sólidos requieren 1 400 mL de solución, la muestra se agita por 18 horas a una velocidad de 29 rpm. Al terminar la agitación la solución se filtra al vacío con una membrana de 0.45 μm . Los extractos se preservan en refrigeración a 4° C y se recomienda realizar la cuantificación de metales lo antes posible.

En esta prueba se determinó el contenido de los siguientes metales: As, Ba, Cd, Cr, Ag, Pb, Se, Fe y Cu; en los lixiviados de JAL II y JAL III. El estudio se realizó con un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), marca: Thermo Electron Corporation, modelo: IRIS INTREPID II XSP Duo, ubicado en el Instituto de Geografía de la UNAM.

La lixiviación de metales peligrosos indicados por la NOM-052-SEMARNAT-2005 también se realizó al material de síntesis que presentó mejores resultados en la remoción de Amonio y Cobre.

3.3.1.5 Generación de Drenaje Ácido con los jales mineros

La peligrosidad de los jales debida a su reactividad está determinada por la oxidación de los sulfuros, que ocurre cuando los jales que contienen sulfuros metálicos son expuestos al aire y agua. El producto de la oxidación de los sulfuros metálicos es ácido sulfúrico, que si no es neutralizado por minerales con reacción básica, produce drenaje ácido (DA) que contiene disueltos metales y metaloides potencialmente tóxicos.

Por lo que se necesita la relación de dos valores: el Potencial de Neutralización (PN) y el Potencial de Acidez (PA), que permiten evaluar si los jales contienen o no suficientes carbonatos de calcio para neutralizar a los sulfuros que son los potenciales generadores de ácido.

La NOM – 141 – SEMARNAT – 2003 establece lo siguiente:

Cuando $\text{PN/PA} \leq 1.2$; los jales son potenciales generadores de Drenaje Ácido.

Cuando $\text{PN/PA} > 1.2$; los jales no son potenciales generadores de Drenaje Ácido.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La Tabla 3.3 muestra las características de las técnicas experimentales empleadas para la determinación de la generación de drenaje ácido con los jales mineros.

Tabla 3.3 Características de las técnicas experimentales en la generación de Drenaje Ácido.

Técnica	Método	Equipo
Determinación del Potencial de Neutralización (PN)	Anexo normativo 5 de la Norma Oficial Mexicana (NOM- 141 – SEMARNAT – 2003). Ver Anexo B.1	Laboratorio
Determinación del Potencial de Acidez (PA)	Anexo normativo 5 de la Norma Oficial Mexicana (NOM- 141 – SEMARNAT – 2003)	<p>$\% S_{total}$ → Análisis elemental en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM, con equipo Fisons Instrument.</p> <p>$\% S_{sulfatos}$ → Cromatógrafo de Líquidos de Alta Eficiencia marca Agilent, modelo 1100.</p>

3.3.1.5.1 Determinación del Potencial de Neutralización (PN)

De acuerdo con el Anexo normativo 5 de la Norma Oficial Mexicana (NOM- 141 – SEMARNAT – 2003) se aplicó el método establecido por esta norma para la determinación del Potencial de Neutralización (PN). La técnica consiste en pesar 1 gramo de muestra sobre papel aluminio y se agregan unas gotas de HCl al 25 % clasificando el grado de efervescencia. Por otra parte en un matraz de 250 mL se pesan 2g de Jal y se agregan 90 mL de agua destilada, al tiempo cero se agrega un volumen de HCl 1N de acuerdo al grado de efervescencia el vol. añadido (V_a) se registra. La mezcla se agita por dos horas a temperatura ambiente y se vuelve agregar la cantidad indicada en la tabla de efervescencia de HCl 1N (V_b).

La mezcla se vuelve a poner en agitación por 22h y al término se mide el pH, si es mayor a 2.5 se añade HCl 1N indicado en la tabla de efervescencia para disminuirlo a un valor de 2-2.5, el volumen añadido (V_c) se registra.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se calculan los mL gastados de HCl 1N: $V_f = V_a + V_b + V_c$. Al matraz se adiciona agua destilada hasta un volumen de 125mL y se titula con NaOH 0.1N hasta un pH final de 8.3, se registra el volumen de NaOH utilizado. Ver Anexo B.1

El potencial de neutralización (PN) expresado como $\text{Kg}_{\text{CaCO}_3}/\text{ton}$ de jales, se calcula con: $PN = \frac{(V_f \text{ en mL de HCl}) - (0.1 * \text{Vol. en mL de NaOH})}{\text{Peso de la muestra en g.}} * 50$

Donde:

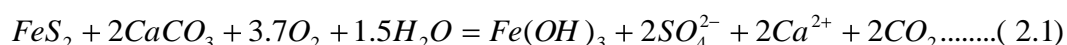
V_f : son los mL gastados de HCl

$\text{Vol. en mL de NaOH}$: son los mL gastados en la titulación para alcanzar un pH de 8.3

3.3.1.5.2 Determinación del Potencial de Acidez (PA)

De acuerdo con el Anexo normativo 5 de la Norma Oficial Mexicana (NOM-141 – SEMARNAT – 2003) se aplicó el método establecido por esta norma para la determinación del Potencial de Acidez (PA).

Se calcula el Potencial de Acidez como la diferencia entre el azufre total (S_{Total}) y el azufre como sulfatos ($S_{\text{SO}_4^{2-}}$) y se multiplica por 31.25; valor que se obtiene de la siguiente reacción de neutralización de los sulfuros (Skoulsen et al., 2002)



De acuerdo a la estequiometria de la reacción, 1 ton de jales que contienen 10 kg de S (1%) requiere 31.25 kg de CaCO_3 para no producir acidez.

Por lo anterior, el Potencial de Acidez (PA) expresado como kg requeridos de CaCO_3/ton de jales, se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$PA = \% S^{2-} \times 31.25$$
$$\% S^{2-} = (\% S_{\text{total}} - \% S_{\text{sulfatos}})$$

El $\% S_{\text{total}}$ se determinó con un estudio de análisis elemental en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Mientras que la técnica empleada para

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

la cuantificación del % $S_{sulfatos}$ fue poner en contacto 2 g de jal en 50 mL de agua destilada, permitiendo que los sulfatos se disuelvan, las disoluciones son tratadas por la técnica de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC).

El equipo empleado es un cromatógrafo de Líquidos de Alta Eficiencia marca Agilent, modelo 1100. El método de detección consiste en espectroscopia ultravioleta – visible, empleando como detector un arreglo de diodos.

Las condiciones de operación del equipo son las siguientes:

Fase móvil: Biftalato de Potasio 0.02 M, pH= 5

Flujo de fase móvil: 1 mL/min

Temperatura=: 30 °C.

Volumen de muestra inyectado: 40 μ L.

Columna empleada: núcleo-Si II Anión.

Longitud de onda para la cuantificación: 302 nm.

3.3.2 Pruebas de remoción de metales y amonio

La Tabla 3.4 resume las técnicas analíticas empleadas en las pruebas de intercambio iónico.

Tabla 3.4 Características de las técnicas en las pruebas de intercambio iónico

Técnica	Método	Equipo
Remoción de NH_4^+	Colorimétrico del reactivo de Nessler. Anexo B.2	Espectrofotómetro de la marca Hanna Instruments modelo HI93733.
Remoción de Cobre	Kit de determinación de Cobre Spectroquant marca Merck con un intervalo de medición de 0.02-6.00 mg/L Cu. Ver Anexo B.3	Spectroquant NOVA 60 marca Merck.
Remoción de Hierro y Cobre	Kit de determinación de Cobre Spectroquant marca Merck con un intervalo de medición de 0.02-6.00 mg/L Cu. Ver Anexo B.3 Kit de determinación de Hierro Spectroquant marca Merck con un intervalo de medición de 0.005 - 5.00 mg/L Fe. Ver Anexo B.4	Spectroquant NOVA 60 marca Merck.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan todos los resultados experimentales obtenidos, así como el análisis de los mismos. En primer lugar se presentan los resultados obtenidos para la caracterización fisicoquímica de los jales mineros de cobre. Posteriormente, se exponen los datos obtenidos de las pruebas de síntesis de los materiales de intercambio elaborados a partir de jales mineros. Finalmente, se analizan los resultados obtenidos mediante las pruebas de remoción de cobre y amonio con los materiales sintetizados.

4.1 Caracterización de los jales mineros de cobre

A continuación se discuten lo siguiente: en el inciso 4.1.1 los difractogramas de rayos X, en el inciso 4.1.2 los resultados de fluorescencia de rayos X, en el inciso 4.1.3 los contenidos totales de metales analizados por ICP, en el inciso 4.1.4 los datos de lixiviación de metales que generan los jales y por último en el inciso 4.1.5 los resultados de contenidos de azufre, sulfatos y sulfuros para determinar si los jales mineros de cobre en estudio son potencialmente generadores de drenaje ácido.

4.1.1 Composición mineralógica - Difracción de Rayos X

Este estudio se realizó para determinar la composición mineralógica del jal. La realización de este estudio nos permitió determinar si los dos jales evaluados presentaban las fases mineralógicas utilizadas comúnmente para la síntesis de materiales de intercambio iónico.

Los difractogramas de las muestras de jal clasificadas con los nombres: JAL II y JAL III se ilustran en las siguientes figuras 4.1 y 4.2.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

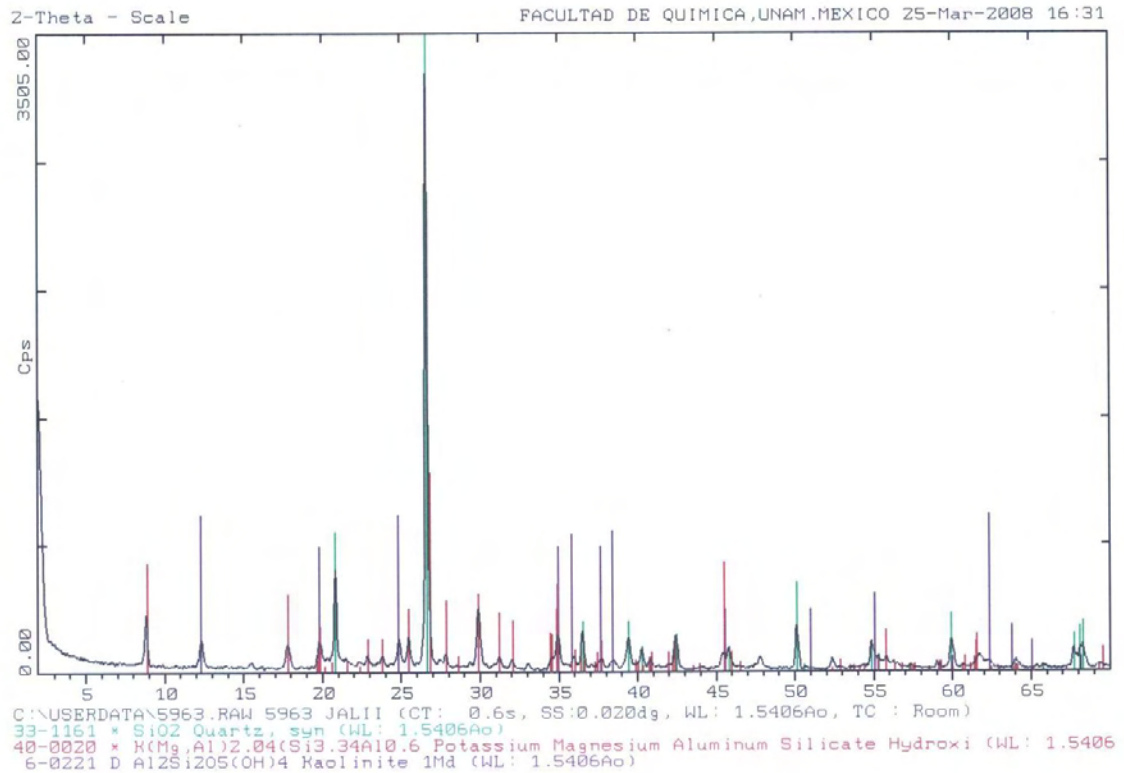


Figura 4.1 Difractograma del Jal II.

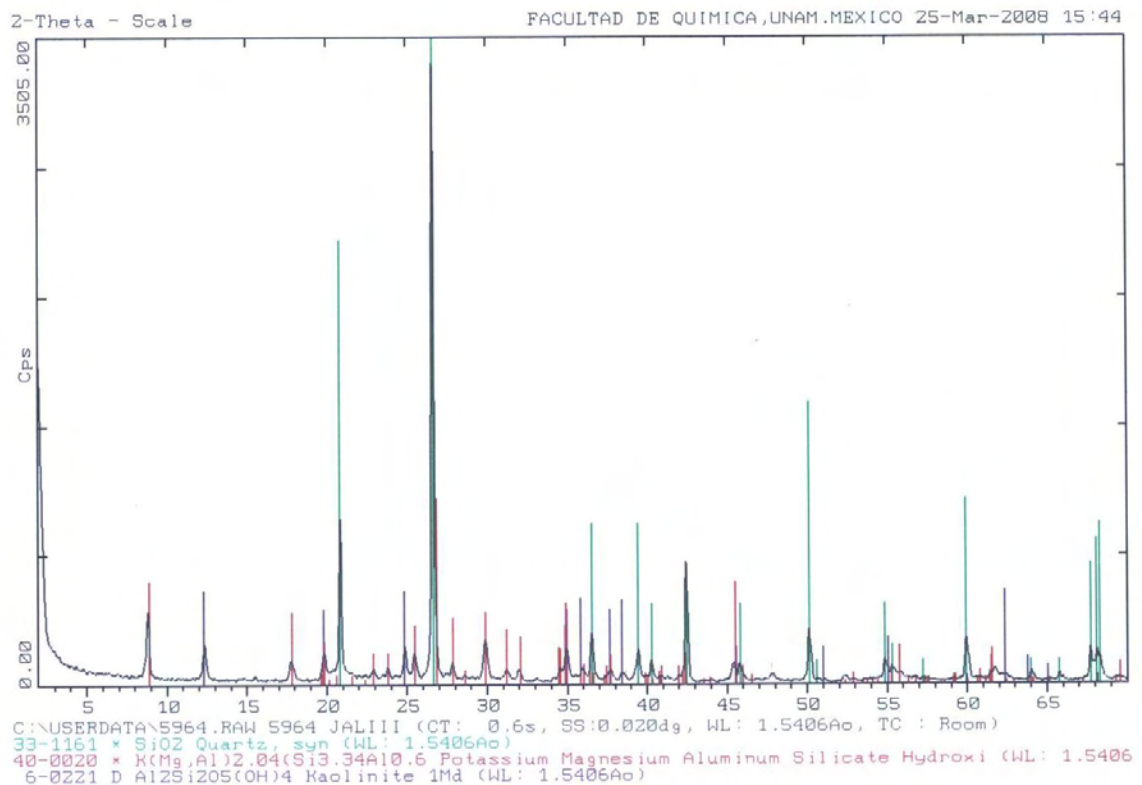


Figura 4.2 Difractograma del Jal III.

En ambos difractogramas se observa que el JAL II y el JAL III presentaron la misma composición mineralógica; esto se observa mejor en la figura 4.3 donde

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ambos difractogramas están superpuestos. Solamente se observó una ligera diferencia en la intensidad de dos picos correspondientes al cuarzo (2- Theta= 21 y 42.5).

Las fases de Si y Al fueron las que predominaron en el material. Las más abundantes de manera específica fueron: cuarzo (SiO_2), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y la composición de hidroxilatos de potasio, magnesio y aluminio. Estas fases mineralógicas son las que se encuentran presentes en las materias primas que sirven para realizar la síntesis de material de intercambio iónico (zeolitas).

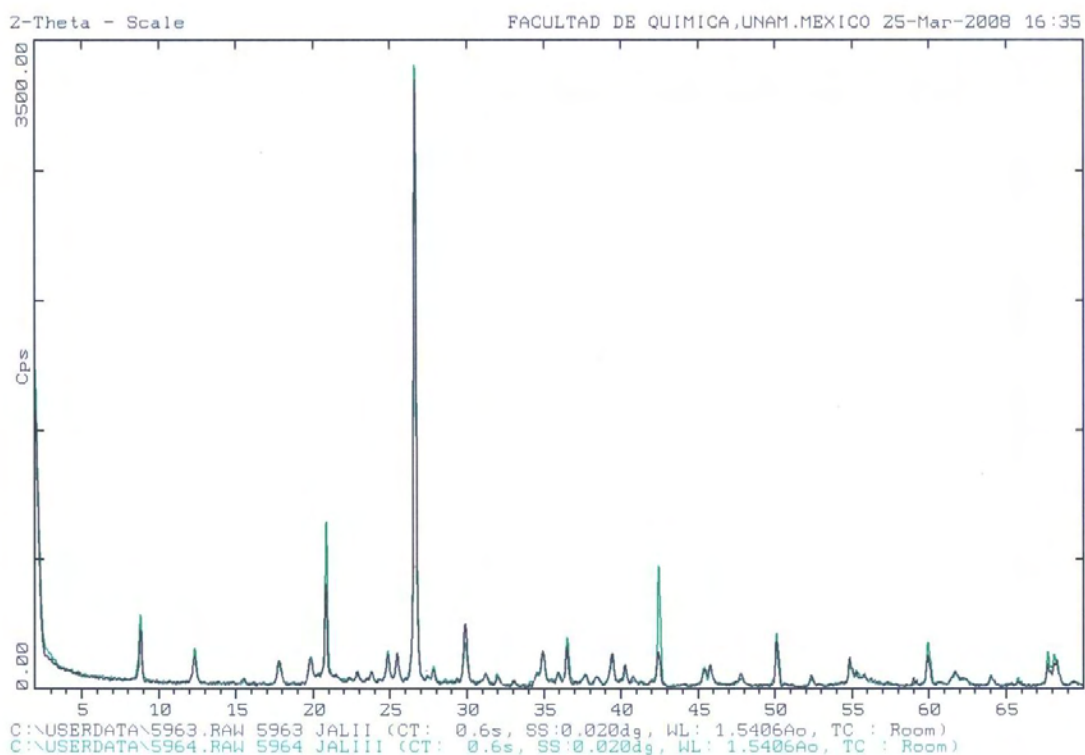


Figura 4.3 Difractograma del Jal II y Jall III superpuestos.

4.1.2 Determinación del contenido de óxidos - Fluorescencia de Rayos X

Este estudio se realizó para determinar el % de óxidos y la relación molar de Si y Al en el jal; estos elementos son los principales elementos precursores de la síntesis de materiales de intercambio iónico.

Las tablas que a continuación se presentan muestran los resultados de la determinación del contenido de óxidos en ambos jales.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1 Contenido de óxidos de los jales: JAL II y JAL III.

JAL II		JAL III	
Compuesto	%	Compuesto	%
SiO ₂	67.301	SiO ₂	67.351
TiO ₂	0.733	TiO ₂	0.737
Fe ₂ O ₃	2.785	Fe ₂ O ₃	3.589
Al ₂ O ₃	20.449	Al ₂ O ₃	19.938
MnO	0.034	MnO	0.09
MgO	0.592	MgO	0.998
CaO	0.611	CaO	0.511
Na ₂ O	0.008	Na ₂ O	0.039
K ₂ O	4.206	K ₂ O	4.138
P ₂ O ₅	0.272	P ₂ O ₅	0.252
Suma	96.991	Suma	97.643

Ambos jales presentan una composición muy similar, siendo los óxidos de mayor presencia los de: SiO₂ (67.3%), Al₂O₃ (20.1 %) y K₂O (4.1%) en promedio. Las sumas no dan 100% ya que existen pérdidas por calcinación del material. La relación molar SiO₂/ Al₂O₃ para el JAL II es 5.58 y para el JAL III es 5.73, relaciones que están dentro de los límites para realizar síntesis de zeolitas, por ejemplo: zeolita tipo Y, faujasita, y mordenita (Bosch et al., 2000) .

4.1.3 Contenido total de metales analizados por ICP

La determinación del contenido total de metales en las muestras de JAL II y JAL III, se realizó en un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Mediante la cuantificación de los metales presentes en el jal se pudieron determinar los metales cuyos contenidos pudieran interferir en la síntesis de materiales de intercambio (zeolitas) y los que representan un riesgo de contaminación para el ambiente. Los metales cuantificados se muestran en la tabla siguiente:

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.2 Contenido *total de metales analizados por ICP* para las muestras JALII y JALIII.

Elemento(Muestra)	JAL II	JAL III
Ag [mg/L]	<LD	<LD
Al [mg/L]	30.08	25.56
As [mg/L]	<LD	0.10
Ba [mg/L]	0.03	<LD
Cd [mg/L]	0.08	0.07
Co [mg/L]	<LD	<LD
Cu [mg/L]	10.64	16.26
Fe [mg/L]	190.80	259.60
Ni [mg/L]	<LD	<LD
Pb [mg/L]	0.045	0.155
Sb [mg/L]	<LD	0.01
Se [mg/L]	0.01	<LD
Zn [mg/L]	<LD	0.11

< LD: Contenido inferior al límite de detección.

Los metales que se cuantificaron en el jal en mayor cantidad fueron el Hierro, Cobre y Aluminio, los cuales también se han reportado como de los más abundantes en otros estudios de jales (Romero et al., 2006; Talavera et al., 2006). Aunque estos metales no se encuentran en las características del lixiviado que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente de la NOM-052-SEMARNAT-2005 es importante saber si están presentes debido a que pueden interferir en el proceso de síntesis de materiales de intercambio iónico. Metales como el Zn y el Sb se encuentran por debajo del límite de detección en el JAL II y en concentraciones de 0.11 y 0.01 respectivamente en el JAL III. El cobalto, la plata y el níquel son metales que se detectaron por debajo del límite de detección en ambas muestras de jal.

Metales como el As, Ba, Cd, Pb y Se que se encuentran presentes en las muestras de jal permiten que las características del lixiviado de estos residuos

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

se vuelvan peligrosos por su toxicidad al ambiente, pero en las concentraciones en las que se encuentran no son peligrosos al ambiente. (NOM-052-SEMARNAT-2005).

4.1.4 Lixiviación de metales de los Jales por ICP

Los metales que se determinaron en los lixiviados de JAL II y JAL III fueron: As, Cd, Ag, Pb, Fe y Cu. El análisis, de los primeros 4 metales mencionados anteriormente, se realizó por su presencia en las muestras puras y por las características de los lixiviados que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente (NOM-052-SEMARNAT-2005). La lixiviación del Fe y Cu se determina por las altas concentraciones de estos metales en ambas muestras. El estudio se realizó con un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

Tabla 4.3 Lixiviación de metales de las muestras de JAL II y JAL III.

Elemento/muestra	Ag [mg/L]	As [mg/L]	Cd [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]	Pb [mg/L]
JAL II	<LD	<LD	<LD	4.74	0.045	<LD
JAL III	<LD	<LD	<LD	4.59	0.05	<LD
Límites Máximos permisibles de la NOM-052-SEMARNAT-2005	5.0	5.0	1.0	---	---	5.0

< LD: Contenido inferior al límite de detección.

Los metales cuantificados en los lixiviados se encuentran por debajo de los límites de detección del equipo a excepción del cobre que se lixivía en 4.74 mg /L para el JAL II y 4.59 mg/ L para el JAL III, la lixiviación de este metal es alta y esto lo vuelve un residuo peligroso.

4.1.5 Generación de Drenaje Ácido con los jales mineros

Se requiere calcular la relación de dos valores: el Potencial de Neutralización (PN) y el Potencial de Acidez (PA), estos valores permiten evaluar si los jales son potencialmente generadores del drenaje ácido.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.5.1 Determinación del Potencial de Neutralización (PN)

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior, los valores calculados para determinar el potencial de neutralización de las dos muestras de jal se dan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resultados del Potencial de Neutralización de los jales II y III

Muestra	Peso Muestra g.	Mezcla 3 pH a las 24h	pH a las 2h mas de agitación	Titulación con NaOH (0.1N) Vol gastado (ml)	pH después de la titulación	Vol. Gastado de HCl V_f (ml)	PN ($\text{Kg}_{\text{CaCO}_3}$ / ton de jal)	PN Promedio ($\text{Kg}_{\text{CaCO}_3}$ / ton de jal)
Jal II (GRIS)	2.0011	2.22	-	9.3	8.32	1	1.75	1.5
Jal II (GRIS)	2.003	2.19	-	9.5	8.45	1	1.25	
Jal III (café/ amarillo)	2.0025	2.30	-	10.5	8.38	1.5	11.25	11
Jal III (café/ amarillo)	2.0020	2.34	-	10.7	8.42	1.5	10.71	

El Jal II presentó un Potencial de Neutralización (PN) o cantidad requerida de Kg de CaCO_3 por tonelada de jal siete veces menor respecto al valor determinado para el jal III. Esto se pudo haber debido a que el primero presentó al inicio un pH básico o superior (igual a 10.39) al del Jal III (pH inicial de 4.45).

4.1.5.2 Determinación del Potencial de Acidez (PA)

Con la técnica de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC), se determinó la cantidad de sulfatos en los jales y con el estudio de análisis elemental la determinación del azufre total. Ambos resultados se encuentran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Porcentaje de Sulfatos y Azufre Total en las muestras de Jal.

Tipo de Jal	$\% S_{\text{sulfatos}}$	$\% S_{\text{total}}$
Jal II	0.596	2.521
Jal III	1.542	2.024

Calculando el valor del PA con la siguiente ecuación:

$$PA = \% S^{2-} \times 31.25$$

$$\% S^{2-} = (\% S_{\text{total}} - \% S_{\text{sulfatos}}) \quad \dots \text{ (Ec. 3.1)}$$

Tenemos que el PA del Jal II es de 60.16 y el del Jal III es igual a 15.06.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a la NOM – 141 – SEMARNAT – 2003 establece lo siguiente:

Cuando $PN/PA \leq 1.2$; los jales son potenciales generadores de Drenaje Ácido.











Cuando $PN/PA > 1.2$; los jales no son potenciales generadores de Drenaje Ácido.

Aplicando los resultados obtenidos para el PN y el PA se calcularon los siguientes resultados: la relación PN/ PA igual a 0.0249 para el Jal II y 0.730 para el Jal III. Ambos valores hacen a estos dos jales potencialmente generadores de drenaje ácido, por lo que sería necesario neutralizarlos o encontrar una opción de aprovechamiento de estos residuos.

4.2 Preparación de materiales de intercambio iónico

Los materiales de intercambio iónico obtenidos en cada proceso de síntesis fueron diferentes y su composición mineralógica también; dichas diferencias se pueden observar mejor de manera visual en las siguientes fotos y difractogramas. .

Tabla 4.6 Imágenes de los materiales de intercambio iónico sintetizados a partir de los jales mineros de cobre.

Materiales			
	JAL II Color: Gris, pH= 10.7		JAL II Color: Café, pH= 5.4
	J II T		J III T
	J II T con Al		J III T con Al
	J II MZ1		J III MZ1
	J II MZ2		J III MZ2

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La transformación en cada síntesis del material es notoria, la textura, el color y la composición mineralógica cambia dependiendo del acondicionamiento que se le dio a la muestra.

A continuación, se presentan tres difractogramas de rayos X que muestran la composición mineralógica del material obtenido en la síntesis. Los difractogramas para los conjuntos de muestras: JAL II T- JAL III T, J II T con Al - J III T con Al y JII MZ1- JIIIMZ1 son prácticamente iguales.

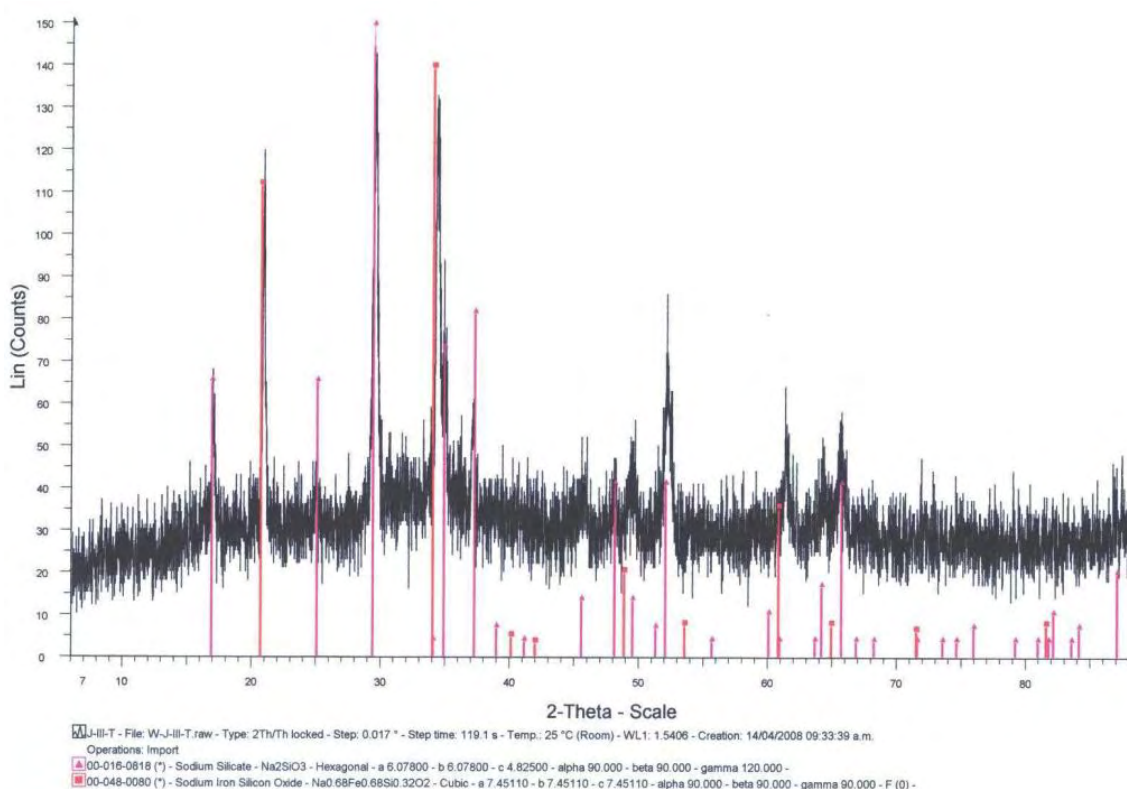


Figura 4.4 Difractograma del JAL II T- JAL III T

La composición mineralógica es principalmente de silicato de sodio hexagonal y óxidos de sodio hierro silicio.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

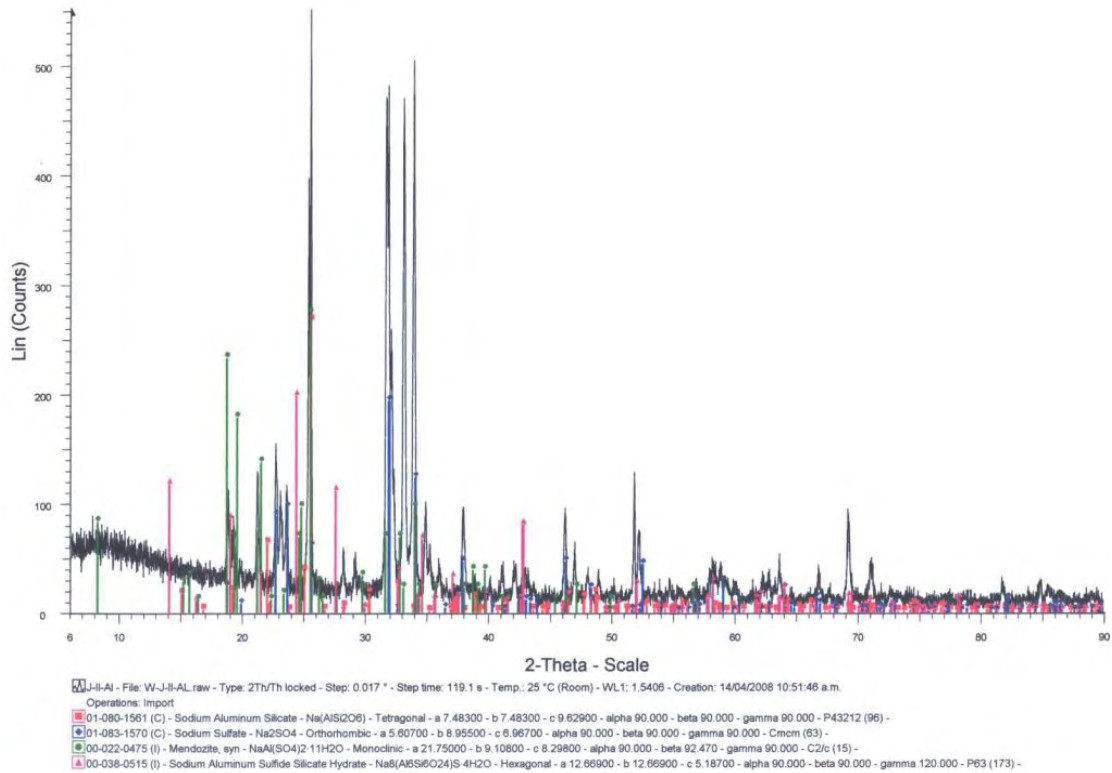


Figura 4.5 Difractograma del J II T con Al - J III T con Al

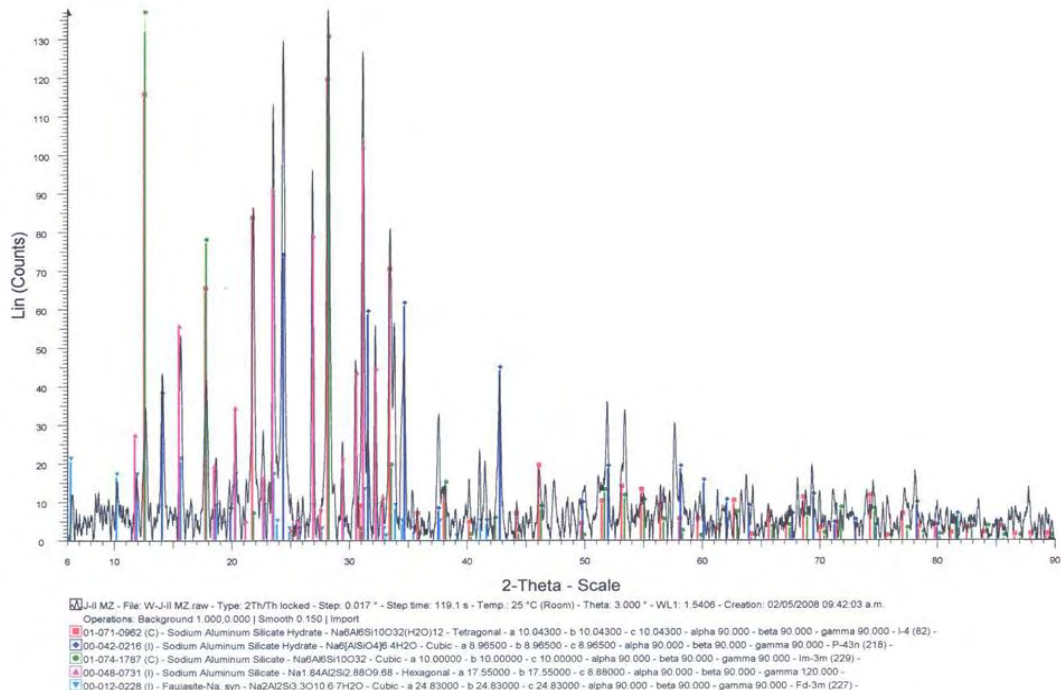


Figura 4.6 Difractograma del JII MZ1- JIII MZ1

En las muestras JII MZ1 y JIII MZ1 la composición mineralógica es principalmente de silicato de sodio y aluminio en forma cúbica, hexagonal y tetragonal, se observa también la presencia de la composición de una zeolita faujasita.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3 Pruebas de remoción de amonio, cobre y mezcla de cobre /hierro

En este apartado se hace la presentación de los resultados obtenidos para la remoción de amonio cobre y una *mezcla de cobre /hierro* en agua, así como la discusión de los resultados obtenidos.

4.3.1 Remoción de NH_4^+

El nitrógeno es un nutriente esencial para los organismos vivos, pero su presencia en gran exceso puede transformarlo en una sustancia tóxica (Jiménez, 2001). El nitrógeno amoniacal es soluble en agua, lo que significa que puede contaminar aguas subterráneas por mecanismos de lixiviación / infiltración.

El nitrógeno amoniacal puede eliminarse por diferentes procesos, entre los que destaca el intercambio iónico (Halbinger, 2004). La aplicación del intercambio iónico utilizando materiales sintetizados a partir de jales mineros de cobre puede resultar una opción muy factible para remover este ión (NH_4^+) en agua.

A continuación se presentan los resultados de las pruebas realizadas con una solución preparada de Cloruro de Amonio [NH_4Cl] de 46.4 mg/ L y dosis del material de intercambio preparado de 10 g /L, a un pH entre 5 y 6.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.7 Variación de la concentración del ión amonio (concentración inicial 46.4 mg/L) respecto al tiempo de contacto para una zeolita natural (clinoptilolita) y para los materiales de intercambio preparados con un jal minero de cobre (pH=5-6 , dosis= 10 g/L), .

	Tiempo →	0.5 Horas	1.5 Horas	3 Horas	24 Horas
	Material ↓				
Características de síntesis del material	Blanco	46.4	46.4	46.4	46.4
JAL II sin tratamiento	JAL II	45.7	45.7	45.6	46.2
JAL III sin tratamiento	JAL III	44.4	44.2	45.4	43.3
Jal II + NaOH @ 900°C	JAL II T	45	43.2	41.7	43.5
Jal III + NaOH @ 900°C	JAL III T	45.9	44.4	45.3	45.6
Jal II + NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O @ 900 °C	JAL II T con Al	44.6	40.1	45.4	45.6
Jal III + NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O @ 900 °C	JAL III T con Al	43.5	43.2	43.9	41.8
Zeolita Natural	Clinoptilolita	9.8	8.2	8.5	7.7
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JII MZ1	13	9.1	9.6	7.5
Proceso hidrotermal J III T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JIII MZ1	11.5	10.7	11.3	11.3
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JII MZ2	33.5	31.7	29.2	28.9
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JIII MZ2	33.1	27.8	27.3	28.6

Los resultados de la Tabla 4.7 se ilustran en la figura 4.7.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

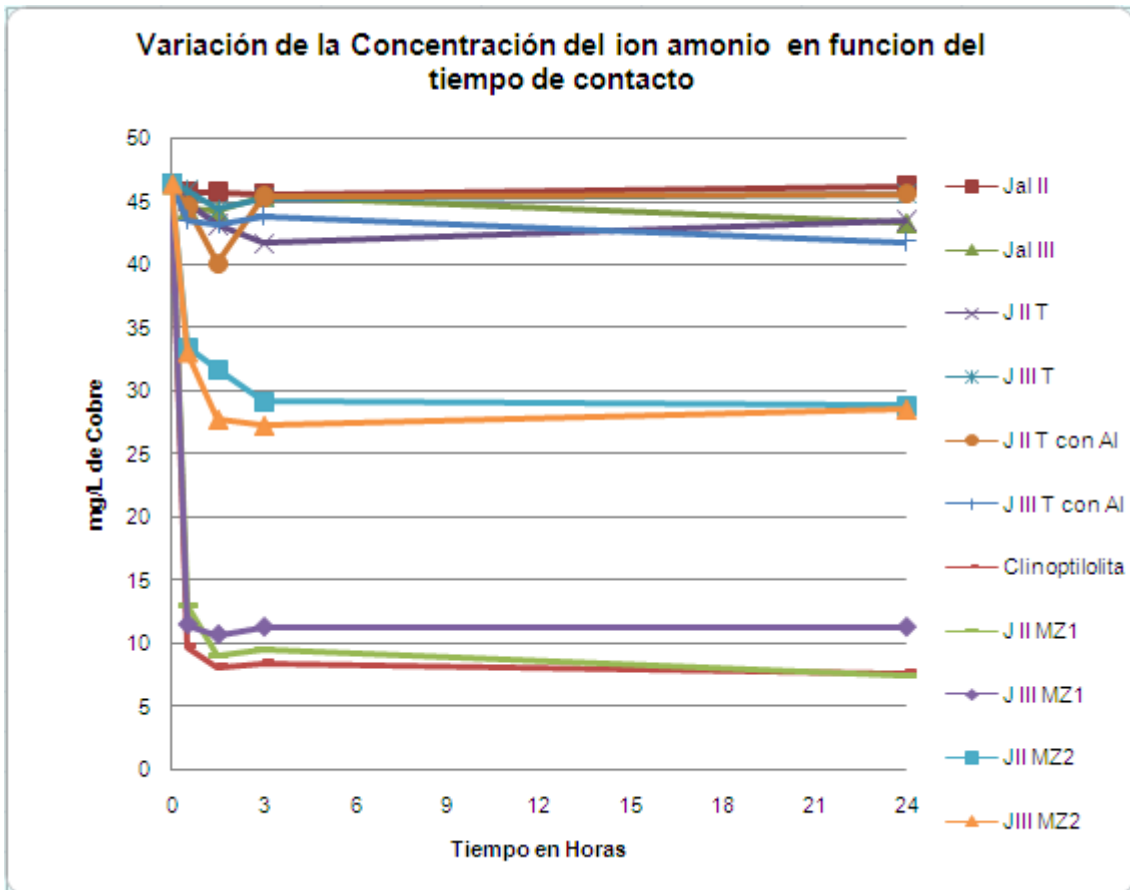


Figura 4.7 Variación de la concentración del ión amonio en función del tiempo de contacto entre la fase líquida y los diferentes materiales de intercambio preparados y la clinoptilolita (zeolita natural).

La concentración del ión amonio disminuyó de manera significativa con los materiales J II MZ1(9.1 mg/L), J III MZ1 (10.7 mg/L) y con la zeolita natural Clinoptilolita (8.2 mg/L), alcanzando el equilibrio en un tiempo de contacto de una hora.

Los demás materiales disminuyeron muy poco la concentración del ión amonio, es decir, muy bajos porcentajes de remoción como se puede ver en la tabla 4.8. Las diferencias de eficiencias de remoción que se observaron indican también diferencias en la estructura de cada material, como se observó en las pruebas de caracterización de los materiales evaluados.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.8 Porcentaje de Remoción (%) del ión Amonio en función del tiempo de contacto para una zeolita natural (clinoptilolita) y para a los materiales preparados con un jal minero de cobre.(pH=5-6 , dosis= 10 g/L)

Características de síntesis del material	Tiempo \longrightarrow	0.5 Horas	1.5 Horas	3 Horas	24 Horas
	Material \downarrow				
JAL II sin tratamiento	JAL II	1.5	1.5	1.7	0.4
JAL III sin tratamiento	JAL III	4.3	4.7	2.2	6.7
Jal II + NaOH @ 900 °C	JAL II T	3.0	6.9	10.1	6.3
Jal III + NaOH @ 900 °C	JAL III T	1.1	4.3	2.4	1.7
Jal II + NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O @ 900 °C	JAL II T con Al	3.9	13.6	2.2	1.7
Jal III + NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O @ 900 °C	JAL III T con Al	6.3	6.9	5.4	9.9
Zeolita Natural	Clinoptilolita	78.9	82.3	81.7	83.4
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JII MZ1	72.0	80.4	79.3	83.8
Proceso hidrotermal J III T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JIII MZ1	75.2	76.9	75.6	75.6
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JII MZ2	27.8	31.7	37.1	37.7
Proceso hidrotermal J III T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JIII MZ2	28.7	40.1	41.2	38.4

Los jales mineros de cobre en su estado natural removieron una baja cantidad del ión amonio. El JAL II alcanzó un máximo de remoción a las 3 horas igual a 1.7 % y el JAL III 6.7 % a las 24 horas. Los materiales sintetizados, sin aplicar un proceso hidrotermal, removieron un máximo de 14 % de amonio. Mientras que los materiales que recibieron un proceso hidrotermal con una solución de NaOH 5M presentaron porcentajes máximos de remoción de: 40.1 % para el JIII MZ2 a un tiempo de 1.5 horas y 37.7 % para el JII MZ2 a un tiempo de 24 horas. Los materiales JII MZ1 y JIII MZ1 fueron los que alcanzaron los mejores porcentajes de remoción en un tiempo de 1.5 horas, el JII MZ1 con un valor de 80.4 % y el JIII MZ1 un valor de 76.9 %, valores similares a los obtenidos con una zeolita natural “Clinoptilolita” que fue de 82.3 % en un tiempo de 1.5 horas. En la Figura 4.8 se observa el % de remoción de amonio de los materiales con los que se trabajó a un tiempo de contacto de 1.5 horas.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

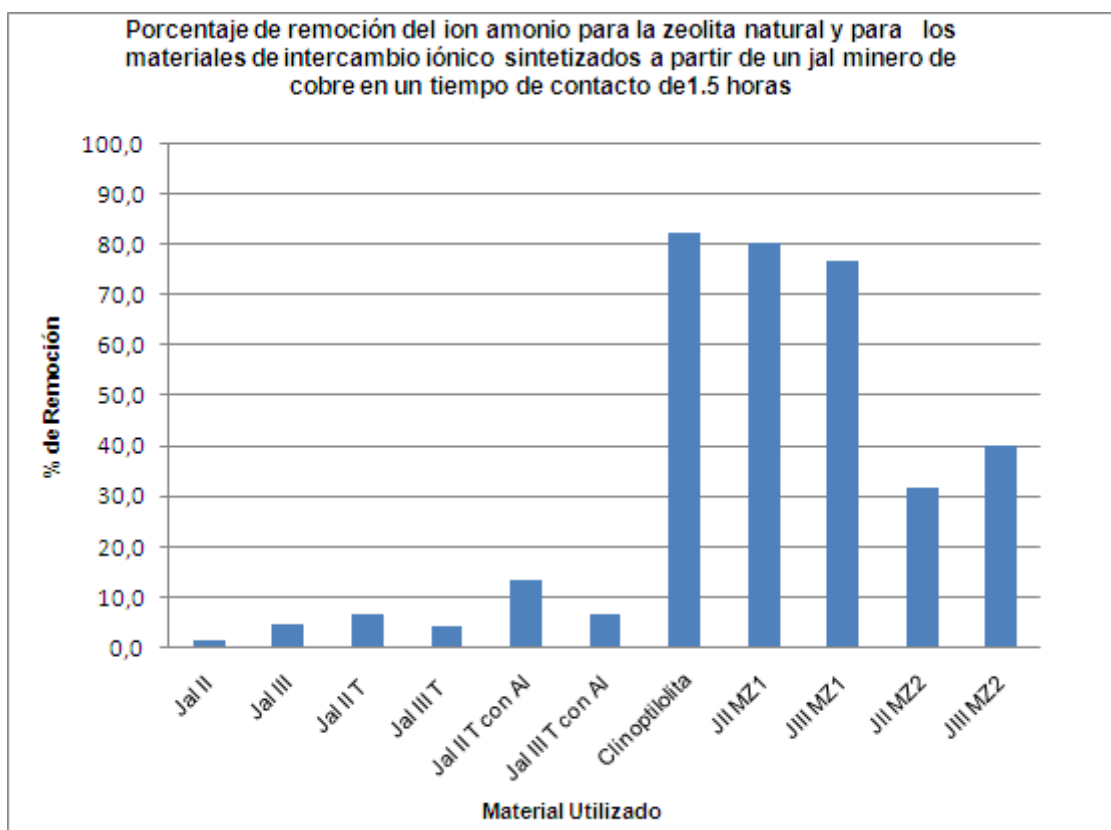


Figura 4.8 Porcentaje de remoción del ión amonio para la zeolita natural (clinoptilolita) y para los materiales de intercambio iónico sintetizados a partir de un jal minero de cobre a un tiempo de contacto de 1.5 horas. (pH=5-6 , dosis= 10 g/L)

Los mejores resultados se obtuvieron con la Clinoptilolita y con los materiales JIIIMZ1 y JIIIMZ1, si se comparan nuestros resultados con una resina comercial Amberlite IR-120 plus reportada por Halbinger (2004) se puede considerar que éstos fueron eficientes; en efecto, la resina comercial mencionada alcanzó una remoción de amonio del 83 % en las pruebas preliminares y en el tiempo establecido de contacto que fue de 8 minutos con un flujo de 2.5 a 8.33 mL/min de solución de amonio una remoción del 100 %. Esas pruebas fueron realizadas en una columna empacada colocando una dosis de 20 g de resina en la columna.

La capacidad de intercambio del ión amonio en mg de NH_4^+ por gramo de material se presenta en la Tabla 4.9.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.9 Capacidad de intercambio (mg NH₄⁺ /g de material) de la zeolita natural y de los materiales preparados con un jal minero de cobre para diferentes tiempos de contacto. (pH=5-6, dosis= 10 g/L)

Características de síntesis del material	<div style="display: flex; align-items: center;"> Tiempo → </div>	0.5 horas	1.5 hora	3 horas	24 horas
	<div style="display: flex; align-items: center;"> Material ↓ </div>				
JAL II sin tratamiento	JAL II	2.8	2.8	3.2	0.8
JAL III sin tratamiento	JAL III	8	8.8	4	12.4
Jal II + NaOH @ 900 °C	JAL IIT	5.6	12.8	18.8	11.6
Jal III + NaOH @ 900°C	JAL III T	2	8	4.4	3.2
Jal II + NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O @ 900 °C	JAL II T con Al	7.2	25.2	4	3.2
Jal III + NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O @ 900 °C	JAL III T con Al	11.6	12.8	10	18.4
Zeolita Natural	Clinoptilolita	146.4	152.8	151.6	154.8
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JII MZ1	133.6	149.2	147.2	155.6
Proceso hidrotermal J III T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JIII MZ1	139.6	142.8	140.4	140.4
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JII MZ2	51.6	58.8	68.8	70
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JIII MZ2	53.2	74.4	76.4	71.2

Los jales mineros en su estado natural, a las condiciones experimentales establecidas para el proceso de intercambio, presentaron una capacidad máxima de intercambio de amonio igual a 3.2 mg de NH₄⁺ /g de material para el JAL II a un tiempo de 3 horas y para el JAL III de 12.4 a las 24 horas; los materiales sintetizados sin un proceso hidrotermal no intercambian mas de 25 mg de NH₄⁺ /g de material. Mientras que los materiales que recibieron un proceso hidrotermal con una solución de NaOH 5 M tienen un intercambio máximo de 74.4 mg para el JIII MZ2 a un tiempo de 1.5 horas y 70 mg para el JII MZ2 a un tiempo de 24 horas. Los materiales JII MZ1 y JIII MZ1 fueron los que removieron la mayor cantidad de mg de ión amonio, en todos los tiempos de contacto evaluados, superando a los materiales más cercanos en un 50%; el JII MZ1 presentó un valor de capacidad de intercambio de 149.2 mg de ión amonio por gramo de material y el JIII MZ1 142.8 mg de amonio por gramo de

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

material. Valores similares a los obtenidos con los dos materiales mencionados anteriormente se observaron para una zeolita natural “Clinoptilolita” (152.8 mg de amonio por gramo de material) en un tiempo de contacto de 1.5 horas. La estructura mineralógica se modifica en los procesos de síntesis, permitiendo que algunos materiales obtengan mayor capacidad de intercambio.

En la Figura 4.9 se observa el intercambio de amonio en mg NH_4^+ por gramo de material evaluado a un tiempo de contacto de 1.5 horas.

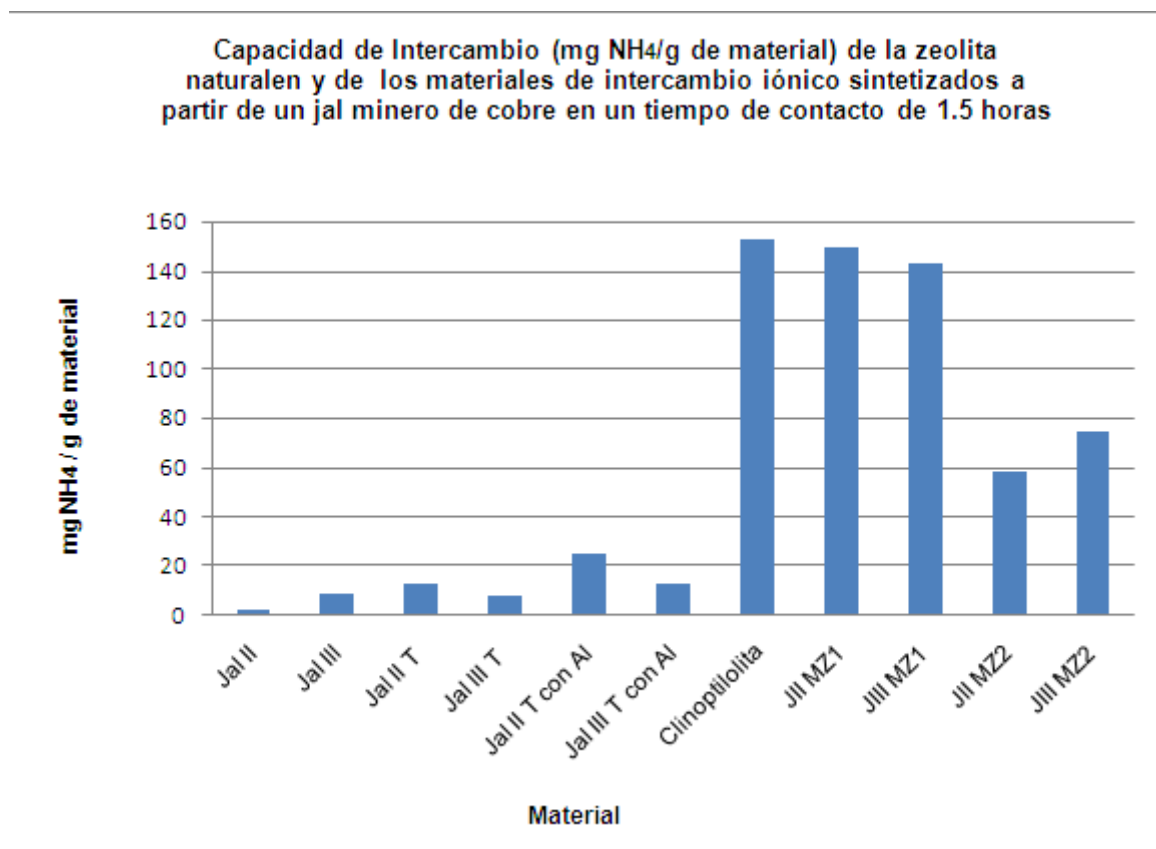


Figura 4.9 Capacidad de intercambio (mg NH_4^+ /g de material) de la zeolita natural y de los materiales preparados con un jal minero de cobre para un tiempo de 1.5 horas. (pH=5-6, dosis=10g/L)

La figura anterior nos permite observar que los mejores resultados se obtuvieron con la Clinoptilolita y con los materiales JIIMZ1 y JIIMZ1, para un tiempo de contacto o equilibrio de 1.5 horas.

Por otra parte, es importante mencionar que durante la experimentación el pH no mantuvo su valor en las condiciones establecidas (entre 5 y 6), este valor se incrementó a lo largo de todo el tiempo total de contacto, debido a que los

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

materiales son muy básicos. En la figura 4.10 se observa la variación del pH durante la experimentación.

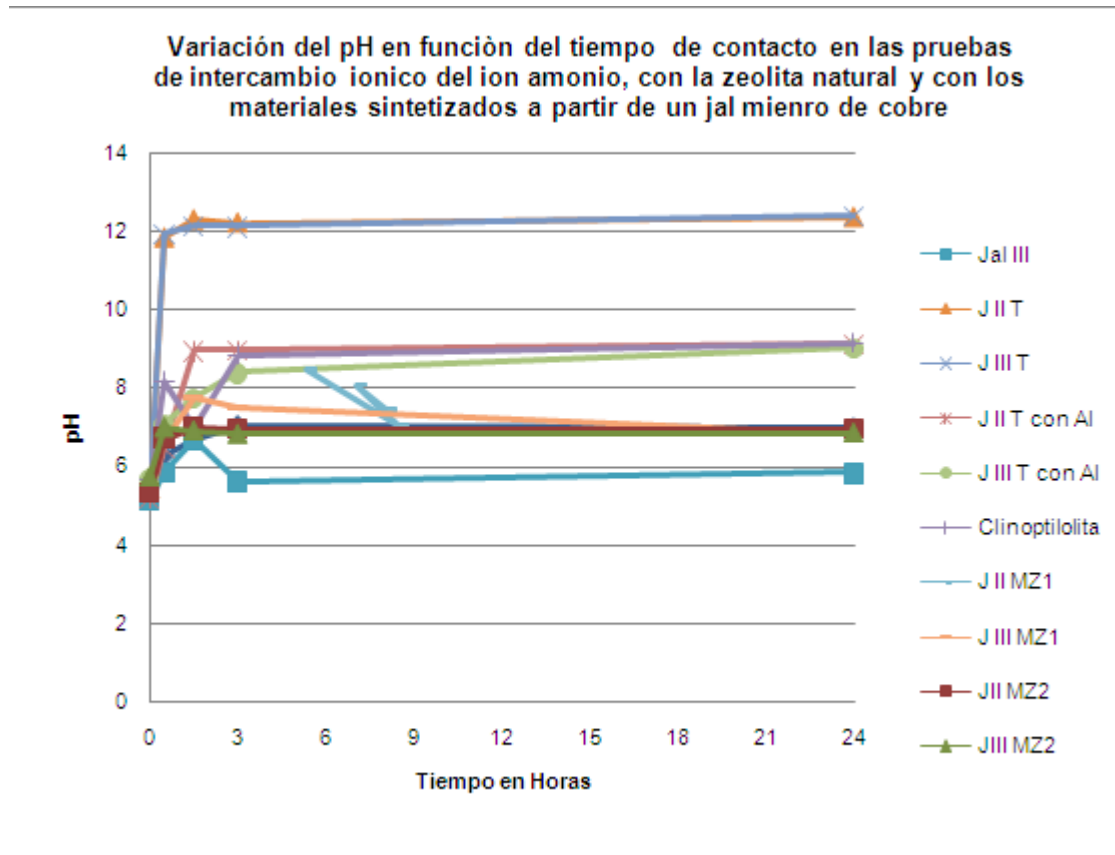


Figura 4.10 Variación del pH en función del tiempo de contacto en las pruebas de intercambio iónico de amonio con la zeolita natural y con los materiales preparados en este estudio. (pH=5-6, dosis=10g/L)

4.3.2 Remoción de Cobre (II)

El uso de materiales de intercambio iónico en un agua del tipo residual mineros puede ayudar a recuperar metales con alto valor económico, como es el caso del cobre. Aunque el cobre como elemento no está considerado como tóxico la remoción de cobre en agua es de vital importancia ya que concentraciones mayores a $1.3 \frac{mg}{L}$ causa daños en los organismos vivos.

A continuación se presentan los resultados de las pruebas realizadas con una solución preparada de Sulfato de Cobre $[CuSO_4 \cdot 5H_2O]$ de 6 mg/L y dosis del material de intercambio preparado de 10 g/L, a un pH entre 5 y 6.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.10 Variación de la concentración del ión cobre II (concentración inicial 5.98mg/L) respecto al tiempo de contacto para una zeolita natural (clinoptilolita) y para los materiales de intercambio preparados con un jal minero de cobre (pH=5-6, dosis= 10g/L).

	Tiempo →	0.5 Horas	1 Hora	2 Horas	3 Horas	24 Horas
	Material ↓					
Características de síntesis del material	Blanco	5.95	5.98	5.95	5.98	5.95
JAL II sin tratamiento	Jal II	4.93	4.62	4.75	4.8	4.84
JAL III sin tratamiento	Jal III	5.38	5.35	5.16	5.09	4.01
Jal II + NaOH @ 900°C	Jal II T	4.56	3.97	2.09	1.87	2.66
Jal III + NaOH @ 900°C	Jal III T	3.52	2.67	2.43	2.36	1.13
Jal II + NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O @ 900°C	Jal II T con Al	3.01	3.1	2.84	2.68	1.09
Jal III + NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O @ 900°C	Jal III T con Al	2.85	2.79	2.45	2.56	1.13
Zeolita Natural	Clinoptilolita	0.82	0.73	0.64	0.36	0.72
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JII MZ1	0.325	0.185	0.09	0.19	0.235
Proceso hidrotermal J III T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JIII MZ1	1.97	0.83	0.63	0.44	0.79
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JII MZ2	0.3	0.16	0.2	0.32	0.37
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JIII MZ2	0.44	0.12	0.33	0.41	0.48

Los resultados de la Tabla 4.10 se ilustran en la figura 4.11.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

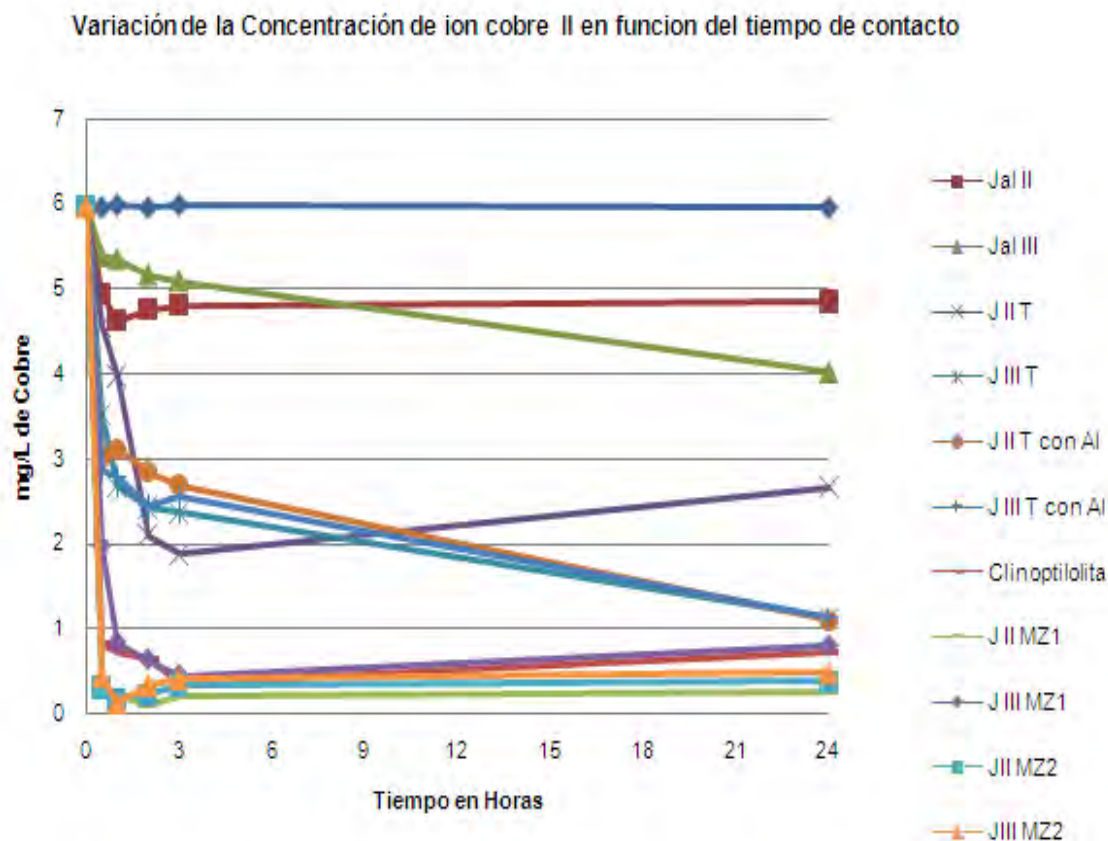


Figura 4.11 Variación de la concentración del ión cobre II en función del tiempo de contacto entre la fase líquida y los diferentes materiales de intercambio preparados y clinoptilolita (zeolita natural).

La concentración de cobre disminuyó de manera significativa en un tiempo de contacto de 24 horas alcanzando el equilibrio en un tiempo de contacto de 1 hora. Los materiales J III MZ2 y J II MZ2 presentaron mejores resultados de remoción de cobre, respecto a los obtenidos para el ión amonio para un tiempo de contacto de una hora. Ese fenómeno se debe a que los materiales de intercambio iónico fijan preferentemente los iones de mayor carga, $Cu^{2+} \gg NH_4^+$ (Harris D., 2001), además que por las características de su proceso hidrotermal tienen mayor saturación de iones Na^+ para el proceso de intercambio.

El material J II MZ1 disminuyó la concentración del ión cobre II en mayor proporción que la clinoptilolita, en un tiempo de contacto de una hora el material J II MZ1 tenía una concentración de 0.185 mientras que la zeolita natural una concentración de 0.73 mg/L.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los demás materiales redujeron muy poco la concentración de cobre como se puede ver en la tabla 4.11 el porcentaje de remoción que presentan estos materiales.

Tabla 4.11 Porcentaje de Remoción (%) del ión Cobre II en función del tiempo de contacto para una zeolita natural (clinoptilolita) y para a los materiales preparados con un jal minero de cobre.(pH=5-6 , dosis= 10 g/L) .

Características de síntesis del material	Material	Tiempo →				
	↓	0.5 horas	1 hora	2 horas	3 horas	24 horas
JAL II sin tratamiento	Jal II	17.14	22.74	20.17	19.73	18.66
JAL III sin tratamiento	Jal III	9.58	10.54	13.28	14.88	32.61
Jal II + NaOH @ 900°C	Jal II T	23.36	33.61	64.87	68.73	55.29
Jal III + NaOH @ 900°C	Jal III T	40.84	55.35	59.16	60.54	81.01
Jal II + NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O @ 900°C	Jal II T con Al	49.41	48.16	52.27	55.18	81.68
Jal III + NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O @ 900°C	Jal III T con Al	52.10	53.34	58.82	57.19	81.01
Zeolita Natural	Clinoptilolita	86.22	87.79	89.24	93.98	87.90
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JII MZ1	94.54	96.91	98.49	96.82	96.05
Proceso hidrotermal J III T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JIII MZ1	66.89	86.12	89.41	92.64	86.72
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JII MZ2	94.96	97.32	96.64	94.65	93.78
Proceso hidrotermal J III T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JIII MZ2	92.61	97.99	94.45	93.14	91.93

Los materiales sintetizados sin un proceso hidrotermal no presentan tan buenos resultados como los materiales tratados con dicho proceso. A un tiempo de contacto de 1 hora el mejor material sintetizado sin un proceso hidrotermal obtiene una remoción del 55.35 % (Jal III T), mientras que los materiales sintetizados con un proceso hidrotermal alcanzan una remoción superior al 85 % en todos los casos, siendo el JIII MZ2 el material que remueve más con un

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

97.99%, superando a la clinoptilolita, zeolita que alcanza un 87.79% de remoción.

En la Figura 4.12 se observa el % de remoción del ión cobre II con los materiales evaluados en este trabajo, a un tiempo de contacto de 1 hora.

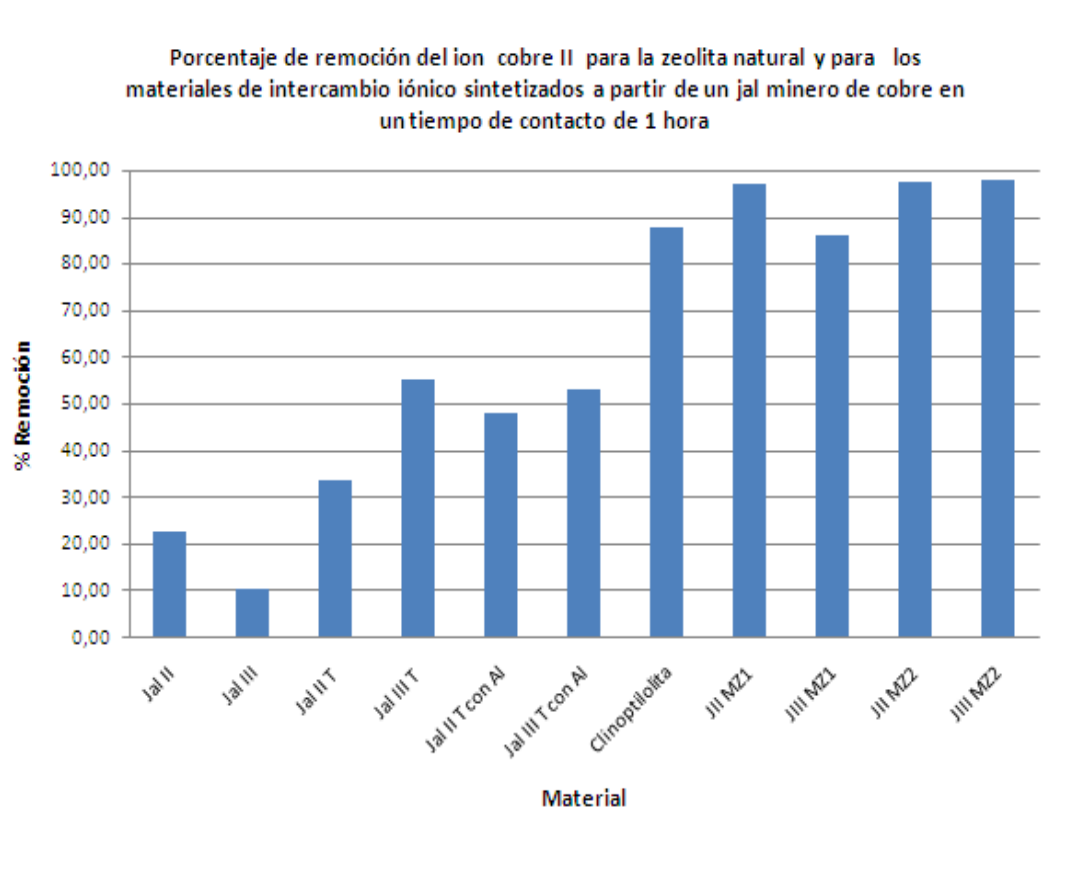


Figura 4.12 Porcentaje de remoción del ión cobre II para la zeolita natural (clinoptilolita) y para los materiales de intercambio iónico sintetizados a partir de un jal minero de cobre a un tiempo de contacto de 1 hora. (pH=5-6, dosis= 10 g/L)

Los mejores resultados de remoción del ión cobre II se obtuvieron con los materiales sintetizados mediante un proceso hidrotérmico, tratados con una solución 5 M de NaOH.

Los valores de remoción obtenidos fueron similares a los datos publicados por Lazaridis (2004), que reporta una remoción de cobre del 99% empleando 4 g/L de una zeolita comercial en tres soluciones diferentes de cobre con concentración de 240, 250 y 315 mg/L.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La capacidad de intercambio del ion cobre II en mg por gramo de material se presenta en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12 Capacidad de intercambio (mg Cu^{2+} /g de material) de la zeolita natural y de los materiales preparados con un jal minero de cobre para diferentes tiempos de contacto.

Características de síntesis del material	Material ↓	Tiempo →				
		0.5 horas	1 hora	2 horas	3 horas	24 horas
JAL II sin tratamiento	Jal II	4.08	5.44	4.8	4.72	4.44
JAL III sin tratamiento	Jal III	2.28	2.52	3.16	3.56	7.76
Jal II + NaOH @ 900°C	Jal II T	5.56	8.04	15.44	16.44	13.16
Jal III + NaOH @ 900°C	Jal III T	9.72	13.24	14.08	14.48	19.28
Jal II + NaOH + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ @ 900°C	Jal II T con Al	11.76	11.52	12.44	13.2	19.44
Jal III + NaOH + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ @ 900°C	Jal III T con Al	12.4	12.76	14	13.68	19.28
Zeolita Natural	Clinoptilolita	20.52	21	21.24	22.48	20.92
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JII MZ1	22.5	23.18	23.44	23.16	22.86
Proceso hidrotermal J III T + sol. NaOH 1M @ 90° C por 10 días	JIII MZ1	15.92	20.6	21.28	22.16	20.64
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JII MZ2	22.6	23.28	23	22.64	22.32
Proceso hidrotermal J II T + sol. NaOH 5M @ 90° C por 10 días	JIII MZ2	22.04	23.44	22.48	22.28	21.88

Los valores máximos de capacidad de intercambio del ión cobre II se obtuvieron para el tiempo de contacto de 1 hora, los cuales fueron de 23.44 mg de Cu^{2+} /g de material para el JIII MZ2, 23.28 mg de Cu^{2+} /g de material para el JII MZ2, 23.18 mg de Cu^{2+} /g de material para el JII MZ1, 20.6 mg de Cu^{2+} /g de material para el JIII MZ1 y la Clinoptilolita de 21 mg de Cu^{2+} /g de material.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 4.13 se observa la capacidad de intercambio de cobre en mg Cu^{2+} por gramo de material evaluado para un tiempo de contacto de 1 hora.

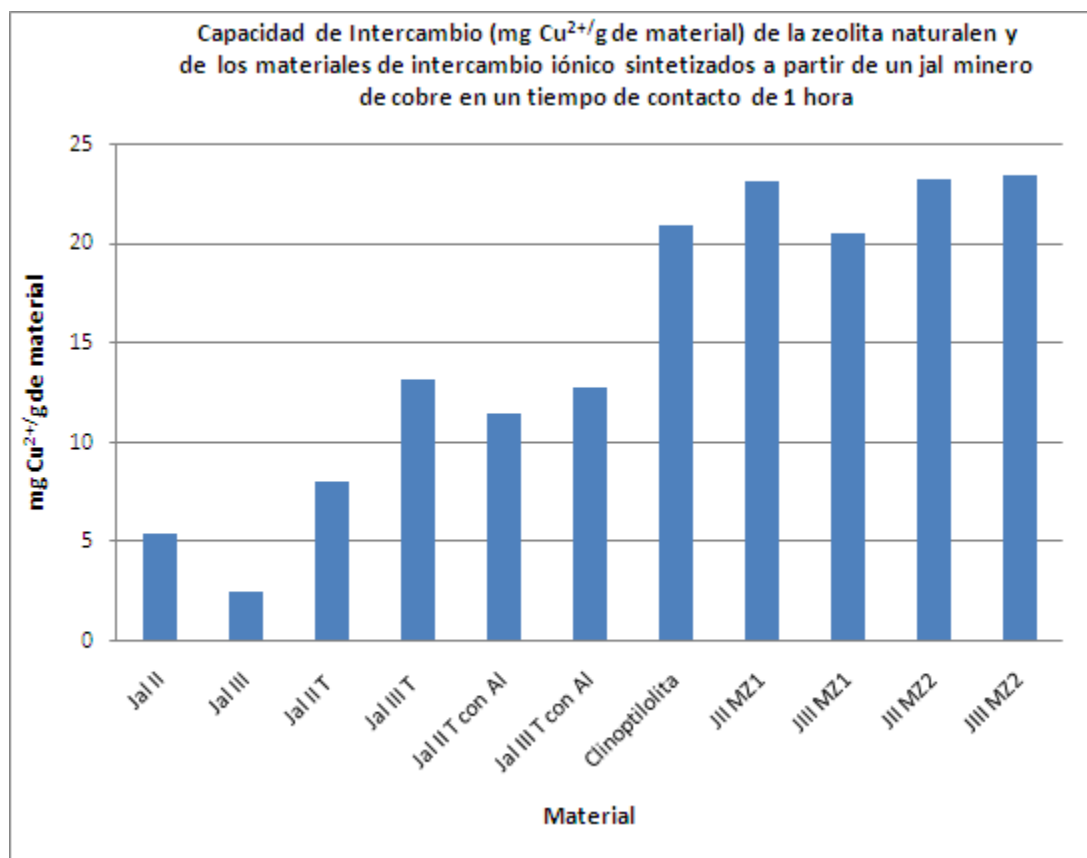


Figura 4.13 Capacidad de Intercambio (mg Cu^{2+} /g de material) de la zeolita natural y de los materiales preparados con un jal minero de cobre para un tiempo de 1 hora. (pH=5-6, dosis=10g/L)

Los materiales sintetizados, sin aplicar tratamiento hidrotérmico, presentaron una capacidad de intercambio inferior a 14 mg Cu^{2+} /g de material, mientras tanto los demás materiales superan los 21 mg Cu^{2+} /g de material.

Por otra parte, igual que sucedió en las pruebas de remoción del ión amonio, durante todo el tiempo de experimentación el pH no mantuvo su valor en las condiciones establecidas (entre 5 y 6); este valor se incrementó a lo largo de todo el tiempo total de contacto debido a que los materiales sintetizados son muy básicos. En la figura 4.14 se observa la variación del pH durante la experimentación.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

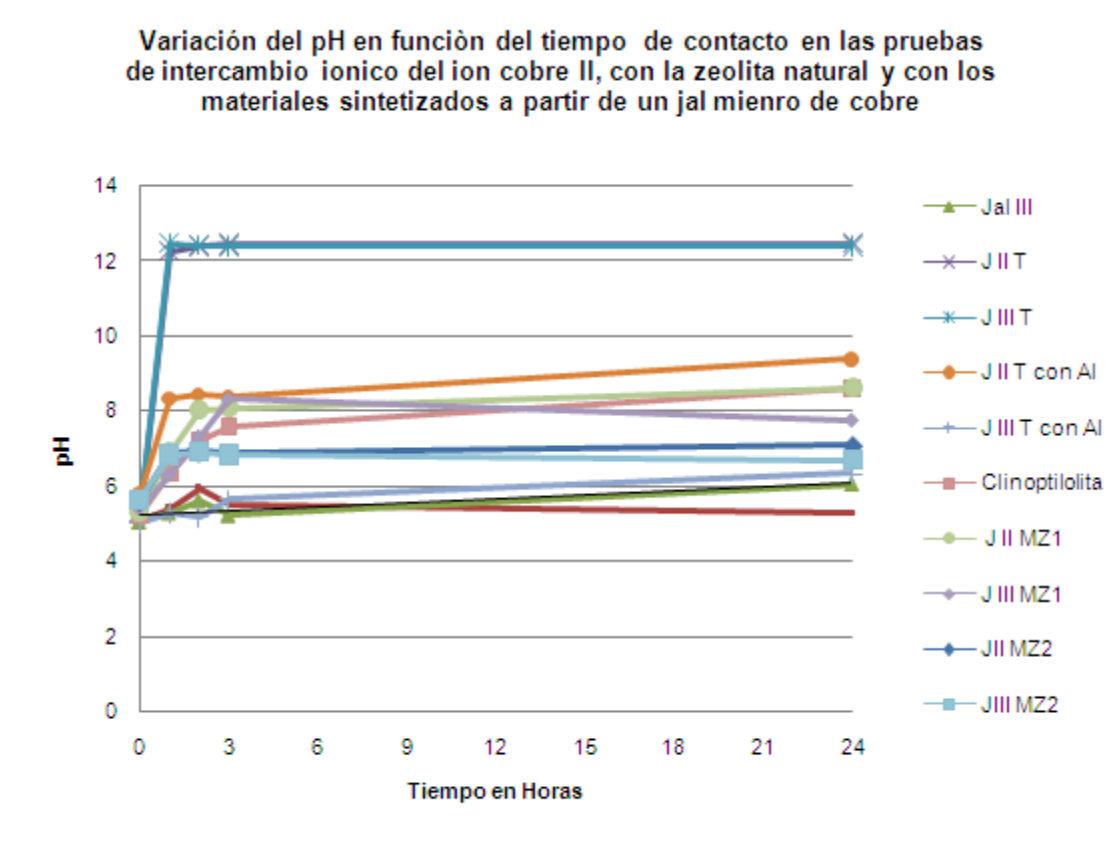


Figura 4.14 Variación del pH en función del tiempo de contacto en las pruebas de intercambio iónico cobre II con la zeolita natural y con los materiales preparados en este estudio. (pH=5-6, dosis=10g/L)

4.3.3 Remoción de Cobre (II) y Hierro (II)

A continuación se presentan los resultados de las pruebas realizadas con una solución combinada de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 6 mg/L y dosis de 10 g/L de los mejores materiales de intercambio preparados JII MZ1, JIII MZ2 y JII MZ2 en base a las pruebas de remoción de amonio y cobre. El tiempo de contacto fue de 1 hora y el pH inicial de 5.9.

En la Tabla 4.13 que se muestra a continuación se reportan los resultados de la concentración residual de hierro y cobre, así como el porcentaje de remoción de estos metales.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.13 Concentración residual y % de remoción de hierro (II) y cobre (II) por materiales preparados con un jal minero de cobre (JII MZ1, JIII MZ2 y JII MZ2). (pH=5.9, dosis= 10 g/L, tiempo de contacto 1 hora)

Materia l	pH inicial	pH Final	Conc. Cu (mg/L)	Conc. Fe (mg/L)	%REMOCIÓ N Cu	%REMOCIÓ N Fe
Blanco	4.83	4.83	5.23	4.99		
JII MZ1	5.65	6.58	0.49	4.7	90.63	5.81
JII MZ2	5.97	6.67	0.28	0.26	94.65	94.79
JIII MZ2	5.95	6.8	0.255	0.63	95.12	87.37

La variación de la concentración de los iones de cobre (II) y hierro (II) se observa mejor en la siguiente figura.

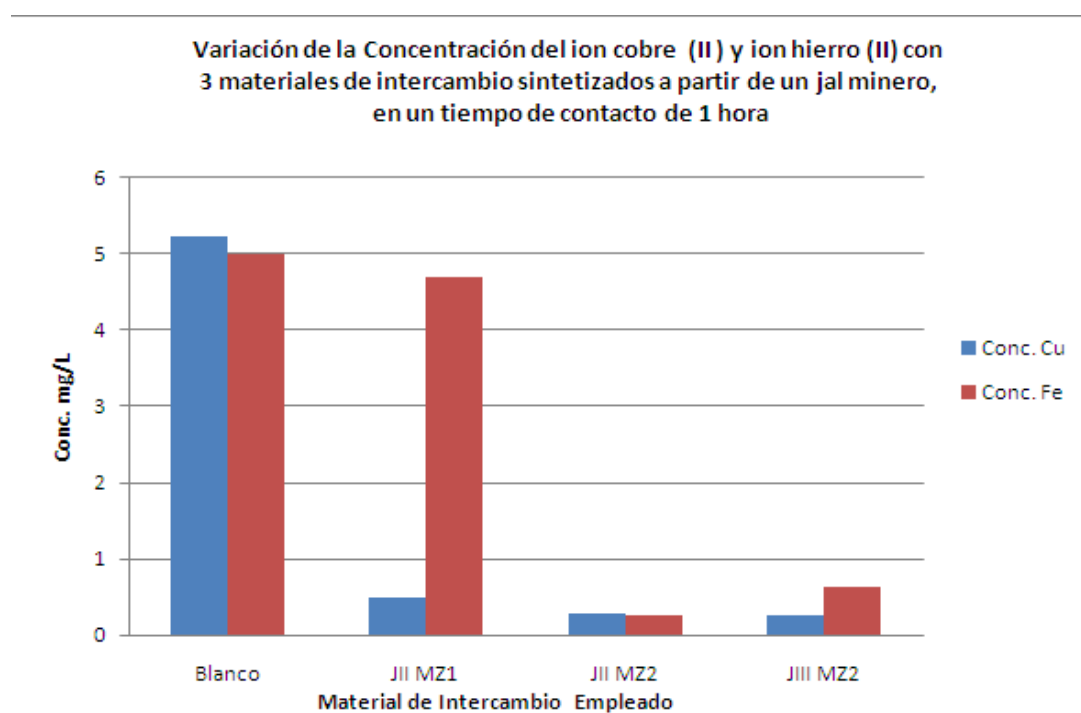


Figura 4.15 Concentración residual de Cobre (II) y Hierro (II) presentes simultáneamente en agua destilada tratada con tres materiales de intercambio sintetizados a partir de un jal minero. (pH=5.9, dosis= 10 g/L, tiempo de contacto 1 hora)

El material JII MZ1 redujo la concentración de cobre en el agua destilada o fase líquida, pero la concentración de hierro se mantuvo casi igual. Por lo que el material JII MZ1 fija preferentemente los iones de Cu^{2+} respecto a los de Fe^{2+} .

Los porcentajes de remoción de los materiales JII MZ1, JIII MZ2 y JII MZ2 se observan en la figura 4.16.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

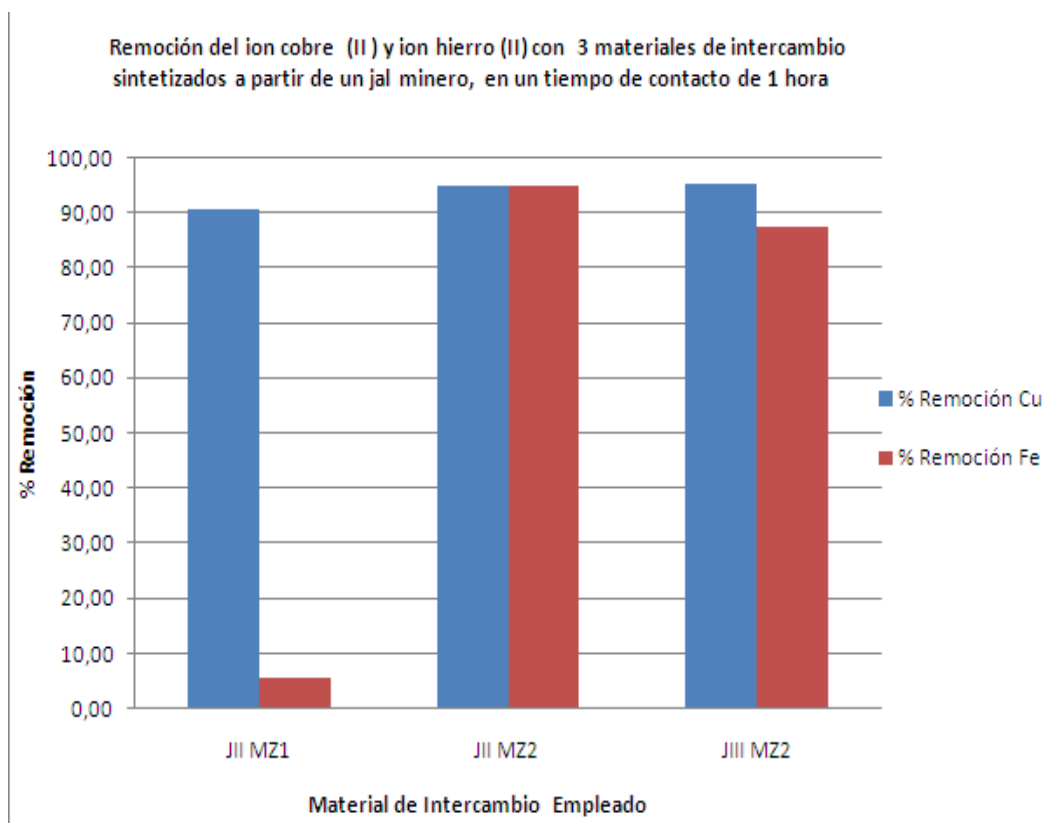


Figura 4.16 Remoción de Cobre (II) y hierro (II) presentes simultáneamente en agua destilada tratada con tres materiales de intercambio sintetizados a partir de un jal minero. (pH=5.9, dosis= 10 g/L, tiempo de contacto 1 hora)

Los tres materiales sintetizados presentan resultados del 90 % en la remoción del ión cobre II, pero podemos observar que los iones de hierro (II) son removidos con altos porcentajes únicamente en los materiales JII MZ2 (94.79%) y JIII MZ2 (87.37%), ya que el material JII MZ1 remueve apenas un 5.81%. Una posible explicación a estos resultados es que el proceso hidrotermal aplicado al material JII MZ1 se realizó con una solución 1 M de NaOH mientras que el proceso de los materiales JIII MZ2 y JII MZ2 con una solución 5 M de NaOH, lo que puede favorecer a la formación de materiales con mayor cantidad de iones Na^+ para el proceso de intercambio de metales.

4.3.4 Lixiviación de metales del material sintetizado JII MZ1

El material que obtuvo los mejores resultados en la remoción del ión de cobre (II) y del ión amonio fue el material JII MZ1, por lo que se realizó una prueba de lixiviación al material. Los metales que se determinaron en los lixiviados de JII MZ1 fueron: As, Cd, Ba, Pb, Fe y Cu. El análisis de los primeros 4 metales mencionados anteriormente, se realizó por su presencia en las muestras puras y por las características de los lixiviados que hacen peligroso a un residuo por

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

su toxicidad al ambiente (NOM-052-SEMARNAT-2005). La lixiviación del Fe y Cu se determina por las altas concentraciones de estos metales en las muestras. El estudio se realizó con un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 4.14 Lixiviación de metales de las muestras de JII MZ1.

Elemento/muestra	Ba [mg/L]	As [mg/L]	Cd [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]	Pb [mg/L]
JII MZ1	0.26	0.5	<LD	0.06	<LD	0.59
Límites Máximos permisibles de la NOM-052-SEMARNAT-2005	100.0	5.0	1.0	---	---	5.0

< LD: Contenido inferior al límite de detección.

Los metales cuantificados en los lixiviados se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005, por lo que el material sintetizado no presenta un riesgo al ambiente por su lixiviación.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo, se determinó que los jales mineros de cobre presentaron una alta factibilidad de ser utilizados como materia prima en la elaboración de materiales de intercambio iónico (zeolitas sintéticas) para la remoción eficiente de amonio y cobre en agua.

A partir de los resultados obtenidos en la experimentación se concluyó de manera específica lo siguiente:

1. Por la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la composición mineralógica de los jales, principalmente por las fases de cuarzo (SiO_2), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y la composición de hidroxilatos de potasio, magnesio y aluminio, los jales mineros en estudio, presentan un alto potencial para la síntesis de materiales de intercambio iónico (zeolitas), con características fisicoquímicas que permiten la remoción eficiente de cobre y amonio presentes en agua, en un tiempo de contacto de una hora.
2. Los jales mineros de cobre en estudio son potencialmente generadores de drenaje ácido por lo que buscar una aplicación de uso de estos residuos, es necesario y es una buena alternativa para disminuir la cantidad de este residuo para disposición final.
3. En el análisis DRX de los materiales sintetizados JII MZ1 y JIII MZ1 se determinó la composición mineralógica de una zeolita tipo faujasita.
4. Los materiales que se sintetizaron por medio de un tratamiento hidrotermal presentan mejores resultados en la remoción de cobre y amonio. Los resultados son mejores que los que se obtienen con una zeolita natural, "Clinoptilolita".
5. El material sintetizado JII MZ1 fue el que presentó la mayor remoción de amonio presente en agua, alcanzando un valor máximo de remoción del 83.8%. Este material también presentó un alto porcentaje (96 %) de remoción del ión cobre (II) en agua.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6. En las pruebas de lixiviación del material JII MZ1, los metales cuantificados en los lixiviados, se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005.
7. Los materiales sintetizados JII MZ2 y JIII MZ2 fueron los que presentaron mejores resultados en la remoción del ión cobre (II) en agua con valores del 97 %.
8. Los materiales sintetizados JII MZ2 y JIII MZ2 remueven tanto el ión hierro (II) como el ión cobre (II) de una mezcla en agua que contiene ambos iones, en porcentajes del 95 %.

Las recomendaciones que se sugieren para el presente estudio se describen a continuación:

- 1.- Realizar un muestreo representativo de jales en el sitio de disposición, con base en los criterios recomendados por la NOM-141-SEMARNAT-2003, con el fin de determinar con mayor precisión la factibilidad de aplicar jales para sintetizar materiales de intercambio iónico.
- 2.- Realizar en laboratorio pruebas de intercambio iónico en mini-columnas empacadas con el material de intercambio sintetizado para dimensionar y determinar los costos de un prototipo.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

REFERENCIAS

1. Armienta, A., Villaseñor Cabral, G., Romero, F.M, (2005), Propuesta de estrategia metodológica para la evaluación de la peligrosidad de jales mineros en México. AIMMGM XXVI Convención Internacional de Minería, Veracruz, Ver., pp. 371-374.
2. Ballester, A., Luis Felipe V., Sancho, J., (2000), Metalurgia Extractiva, Volumen I Fundamentos; Editorial Síntesis. Madrid, España, pp. 1-428.
3. Barrer, R.M., (1982), Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press Inc. Inglaterra, pp. 1-360.
4. Barrón Mateo, O., (2003), Intercambio iónico de plomo, zinc, níquel en una toba alterada por zeolitas. Tesis de la licenciatura en Ingeniería química, Facultad de Química, UNAM.
5. Bleeker P.M., Teiga P.M., Santos M.H., Koe T., Verkleij J.A.C., (2003). Ameliorating effects of industrial sugar residue on the Jales gold mine spoil (NE Portugal) using *Holcus lanatus* and *Phaseolus vulgaris* as indicators. *Environmental Pollution*, Vol. 125, núm. 2, pp. 237–244.
6. Bosch P., Schifter I.,(2000), La Zeolita una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica .México.
7. Cámara Minera de México, Camimex, (2007),Obtenido el 24 de marzo de 2008 en <http://www.camimex.org.mx/>
8. CODELCO Educa, Corporación Nacional del Cobre, Chile. (2007). Obtenido el 16 de marzo de 2008 en <http://www.codelcoeduca.cl/index.html>
9. García Martínez, J., Pérez Pariente, J., (2002), Materiales Zeolíticos: Síntesis, propiedades y aplicaciones. Publicaciones de la Universidad de Alicante. España, pp. 1-210.
10. Genc-Fuhrman, H., Mikkelsen, P. S., Ledin, A., (2007), Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research*, Vol. 41, núm. 3, pp. 591 – 602.

REFERENCIAS

11. Gianneto G., Montes A., Rodríguez G., (2000), Zeolitas: Características Propiedades y Aplicaciones Industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas.
12. Gilbert J.E. y Mosset A., (1998), Preparation of impurity-free zeolites from coal-mine schists. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, Vol. 35, núm 6-7, pp. 447- 458.
13. Girón García, M., (1984), Análisis de Silicatos por intercambio iónico. Tesis de la licenciatura en Ingeniería química. Facultad de Química, UNAM.
14. Gómez Domínguez, J. y Balderrama Neder, L., (1999), *Revista Construcción y Tecnología del Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C.*. Obtenido el 17 de octubre de 2007 en <http://www.imcyc.com/revista/1999/marzo/jales.html>
15. González Sandoval, M., (2006), Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de maestría en Ingeniería química. Facultad de Química, UNAM.
16. Gutiérrez Noya, F., Montañez Rentería, C., (1989), Estudio Monográfico sobre las propiedades adsorbantes y catalíticas de Zeolitas. Tesis de la licenciatura en Ingeniería química. Facultad de Química, UNAM.
17. Halbinger Flores, C., (2004), Evaluación de los procesos de desorción e intercambio iónico para eliminar amoníaco contenido en aguas residuales tratadas con fines de recarga artificial de acuíferos. Tesis de la licenciatura en Ingeniería química. Facultad de Química, UNAM.
18. Harris, D., (2001), Análisis Químico Cuantitativo. Edit Reverté S.A. 2ª Edición / Correspondiente a la 5ª edición original norteamericana, Estados Unidos, pp.730-760.
19. Hernández Ávila, J., Salinas Rodríguez, E., Patiño Cardona, F., Rivera Landero, I., Yta, M., Pérez Labra, M., (2006), Caracterización de los jales del distrito Pachuca–Real del Monte, Hidalgo, y su posible uso como material industrial. *Boletín de Mineralogía* 17, pp.129 – 134.
20. Hines, A.L. y Maddox, R.M. , (1985), “Mass Transfer. Fundamentals and Applications”. Prentice-Hall. New Jersey Estados Unidos, pp.1-568.

REFERENCIAS

21. Instituto Nacional de Ecología. (1995). Obtenido el 30 de agosto de 2007 en <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/36/cap3.html>
22. Ito Kazuhiko, Nishiyama Takashi, Rakovan, J., (2006), Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 132, núm. 2-3, pp. 244-252.
23. Jiménez, B., (2001), La contaminación ambiental en México. Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Instituto de Ingeniería UNAM. Limusa, Noriega Editores. México, 925 pp.
24. Juárez García, L., (2007), Determinación del potencial de generación de ácido en muestras de jales. Tesis de licenciatura en Ingeniería química metalúrgico. Facultad de Química, UNAM.
25. Lazaridis, N. K. , Peleka, E. N. , Karapantsios, T. D. , y Matis, K. A., (2004), Copper removal from effluents by various separation techniques. *Hydrometallurgy*, Vol. 74, núm. 1-2, pp. 149–156.
26. Liu Chunli, Li Shushen, Qiao Qingdang, Wang Jingshu y Pan Ziqiang, (1998), Management of spontaneous combustion in coal mine waste tips in China. *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 103, núm. 1-4, pp.441–444.
27. López, P., Ainzúa, S., Zolezzi, C., Vasconi, P., (2003), La Minería y su Pasivo Ambiental. Análisis de Políticas Públicas, Serie APP, Número 24, Publicaciones Terra, pp. 1-16.
28. Loureiro, S., Ferreira, A., Soares, A., Nogueira, A., (2005), Evaluation of the toxicity of two soils from Jales Mine (Portugal) using aquatic bioassays. *Chemosphere*, Vol. 61, pp. 168–177.
29. Martínez Alor, E., (1978), Zeolitas. Tesis de licenciatura en Ingeniería química. Facultad de Química, UNAM.
30. McCabe, W.L., Smith, J.C. y Harriot, P., (1994), "Operaciones unitarias de Ingeniería Química". McGraw-Hill. Madrid, España.

REFERENCIAS

31. Mendoza-Amézquita, E., Armienta Hernández, A., Ayora, C., Soler, A., y Ramos-Ramírez, E., (2006), Potencial lixiviación de elementos traza en jales de las minas La Asunción y Las Torres, en el Distrito Minero de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, Volumen 23, núm. 1, pp. 75-83.
32. Navia, R., Bezama, A., (2008), Hazardous waste management in Chilean main industry: An overview. *Journal of Hazardous Materials*, pp.1-8.
33. Nordmann, J., (1969), Análisis Cualitativo y Química Inorgánica. Edit. Continental S.A. México, pp. 1-548.
34. Norma Oficial Mexicana: NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. (www.semarnat.gob.mx)
35. Norma Oficial Mexicana: NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. (www.semarnat.gob.mx)
36. Ocampo Alaffita, S., (2003), Separación de Cromo y Aluminio por intercambio iónico. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas Facultad de Química, UNAM.
37. Olgún Gutiérrez, M., (2002), Zeolitas Características y propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. México, pp. 1-21.
38. Pacheco Gutiérrez, L., (2006), Propuesta de aprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando procesos biológicos anaerobios. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM.
39. Pérez Martínez, I., (2005), Tesis: Procesos de oxidación en una presa de jales en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo. Ciencias Geoquímicas UNAM.
40. Perry, H. R., (1992), Manual del Ingeniero Químico. Edit. McGraw Hill. 6ta. Edición México.
41. Petrik L., Hendricks N., Ellendt A., Burgers C., (2007), Toxic element removal from water using zeolite adsorbents made from solid waste residues. Chemistry Department University of the Western Cape, Report No 1546/1/07.

REFERENCIAS

42. Poole C., Prijatama H., Rice N.M., (2000), Synthesis of zeolite adsorbents by hydrothermal treatment of PFA wastes: A comparative study. Minerals Engineering, Vol.13, pp. 831-842.
43. Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez –Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simón, M., (2006), Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. Chemosphere, Vol. 62, pp. 171-180.
44. Ramos-Arroyo, Y., y Siebe-Grabach, C., (2006), Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, Vol. 23, núm. 1, pp. 54-74.
45. Romero, F.M., Armienta M., y Villaseñor, L., (2006), Evaluación de la peligrosidad potencial de jales mineros. Geología y Geofísica Ambiental UNAM, GGA-06, pp. 184-186.
46. Santos Martínez, C., (2006), Determinación de la peligrosidad de jales mineros con base en la normatividad ambiental mexicana y su efecto potencial en el ambiente. Tesis de Licenciatura en Ingeniería de Minas y Metalurgista. Facultad de Ingeniería, UNAM.
47. Sarzynska, K., (1995), Reuse of coal mining waste in civil engineering- part 2 Utilization of Minestone. Waste Management, Vol.15, núm. 2, pp. 83-126.
48. Somerset V.S., Petrik L.F., White R.A., Klink M.J. , Keyb D., Iwuoha E., (2004), The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. Talanta, Vol. 64, pp. 109-114.
49. Surender D., Petrik L. F., Ellendt A. A., Hendricks N. R., (2007), Application of zeolites synthesized from waste sludge for toxic element removal. pp. 527-532.
50. Talavera Mendoza, O., Armienta Hernández, A., Dótor Almazán, A., Flores Mundo, N., y García Anundis, J., (2006), Metales pesados relacionados con actividades mineras en la región de Taxco, Guerrero. Geología y Geofísica Ambiental UNAM, GGA-10, pp. 187-188.

REFERENCIAS

51. Tecnociencia. Clasificación de los intercambiadores iónicos. ,(2001),Obtenido el 28 de enero de 2007 en:
http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/clasificacion.htm#32
52. Universidad Autónoma de Madrid. (2006). Intercambio Iónico.
Obtenido el 28 de septiembre de 2007 en
http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/mgilarra/experimentacionIQII/Intercambioionico2006.pdf
53. UNIVERSIDAD DE ALICANTE. (2007). Obtenido el 29 de septiembre de 2007 en
http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/frx.html
54. Vidalón Gálvez, J., (2004), Reactivos de flotación de minerales oxidados y no metálicos. Colegio de ingenieros del Perú. Perú.
55. Wachinski, A.M. y Etzel, J.E., (1997), Environmental Ion Exchange Edit. Lewis Publishers, EUA. pp.27-85.
56. Wajima, T., Haga, M., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., (2006), Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite. Journal of Hazardous Materials, Vol. 132, núm. 2-3, pp. 244-252.
57. Wikipedia, Mina El Teniente. Obtenido el 18 de marzo de 2007 en
http://es.wikipedia.org/wiki/El_Teniente_%28mina%29.
58. Wikipedia, Producción de Cobre. Obtenido el 18 de marzo de 2007 en
http://es.wikipedia.org/wiki/Cobre#Producci.C3.B3n_mundial.
59. Yupari, A.. (2002). Informe: Pasivos ambientales mineros en Sudamérica, pp. 1-23.
60. Zamora Martínez, O., (2003), Evaluación del riesgo asociado a jales mineros. Comportamiento de metales pesados y arsénico. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM.

REFERENCIAS

ANEXO A

A.1 Generalidades del cobre y amonio

Cobre

El cobre es un metal muy dúctil y maleable y excelente conductor de calor y electricidad. Se encuentra nativo y también en forma de sulfuro y de óxido; los minerales de cobre más típicos son la calcopirita CuFeS_2 , la azurita $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ y la malaquita $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

En aleaciones con Zn, Sn, Pb, Ni, etc., el cobre forma materiales tan importantes como el latón, el bronce, metal para monedas y otros (Nordmann J. 1969). Este metal es esencial para mantener buena salud, pero altas cantidades pueden ser perjudiciales. La exposición prolongada a polvo de cobre puede irritar la nariz, la boca, los ojos, y producir dolores de cabeza, mareo, náusea y diarrea. También daño al hígado y al riñón y puede aun causar la muerte. La exposición profesional al cobre puede ocurrir en el ambiente de trabajo, la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) establece un límite de exposición para vapores de cobre en el aire de

$1 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ y $0.2 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ para polvos de cobre y aerosoles de cobre solubles en el aire en una jornada de 8 horas diarias.

La Agencia de Protección Ambiental (EPA, Environmental Protection Agency) establece que el agua potable no debe contener más de 1.3 miligramos de cobre por litro de agua.

Sin embargo el cobre como elemento no está considerado como tóxico. Por lo mencionado anteriormente la remoción de cobre en agua es de vital importancia. El uso de materiales de intercambio iónico en un agua del tipo residual minera nos puede ayudar a recuperar metales con alto valor económico es el caso del cobre.

Amonio

El nitrógeno es un nutriente esencial para los organismos vivos, pero su presencia en gran exceso puede transformarlo en una sustancia tóxica (Jiménez, 2001). La presencia de nitrógeno en exceso en el ambiente ha provocado serias distorsiones del ciclo natural de nutrientes entre los organismos vivos y los compartimientos suelo, agua y aire. El nitrógeno amoniacal es soluble en agua, lo que significa que puede contaminar aguas subterráneas por mecanismos de lixiviación / infiltración. El nitrógeno amoniacal puede eliminarse por diferentes procesos, entre los que destaca el intercambio iónico (Halbinger, 2004). La aplicación del intercambio iónico utilizando materiales sintetizados a partir de jales mineros de cobre puede resultar una opción muy factible para remover este ión (NH_4^+) en agua. El uso de materiales de intercambio iónico para la remoción de altas concentraciones de amonio en aguas del tipo residual doméstico y residual agrícola puede presentar interesantes resultados.

A.2 Tablas A.1 y A.2 de la NOM-052-SEMARNAT-2005

Las siguientes tablas (Tabla A.1 y Tabla A.2) se encuentran en la norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 y muestran las concentraciones máximas permitidas (mg /L) del lixiviado que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente.

NO. De INE	Constituyentes Orgánicos	Concentración Máxima Permitida (mg/L)
C.0.01	Acrilonitrilo	5.0
C.0.02	Clordano	0.03
C.0.03	o-Cresol	200.00
C.0.04	m-Cresol	200.00
C.0.05	p-Cresol	200.00
C.0.06	Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético	10
C.0.07	2,4-Dinitrotolueno	0.13
C.0.08	Endrin	0.02
C.0.09	Heptacloro	0.008
C.0.010	Hexacloroetano	3.0
C.0.011	Lindano	0.4
C.0.012	Metoxicloro	10.0
C.0.013	Nitrobenceno	2.0
C.0.014	Pentaclorofenol	100.00
C.0.015	2,3,4,6-Tetraclorofenol	1.5
C.0.016	Toxafeno	0.5
C.0.017	2,4,5-Triclorofenol	400.00
C.0.018	2,4,6- Triclorofenol	2.0
C.0.019	Ácido 2,4,5-Triclorofenoxiacético	1.0

NO. De INE	Constituyente Orgánico Volátil	Concentración Máxima Permitida (mg/L)
C.V.01	Benceno	0.5
C.V.02	Éter	0.05
C.V.03	Clorobenceno	100.00
C.V.04	Cloroformo	6.0
C.V.05	Cloruro de Metileno	8.6
C.V.06	Cloruro de Vinilo	0.2
C.V.07	1,2- Diclorobenceno	4.3
C.V.08	1,4- Diclorobenceno	7.5
C.V.09	1,2- Dicloroetano	0.5
C.V.010	1,1- dicloroetileno	0.7
C.V.011	Disulfuro de carbono	14.4
C.V.012	Fenol	14.4
C.V.013	Hexaclorobenceno	0.13
C.V.014	Hexacloro-1,3-butadieno	0.5
C.V.015	Isobutanol	35.0
C.V.016	Etilmetilcetona	200.0
C.V.017	Piridina	5.0
C.V.018	1,1,1,2-Tetracloroetano	10.0
C.V.019	1,1,2,2-Tetracloroetano	1.3
C.V.020	Tetracloruro de carbono	0.5
C.V.021	Tetracloroetileno	0.7
C.V.022	Tolueno	14.4
C.V.023	1,1,1-tricloroetano	30.0
C.V.024	1,1,2-tricloroetano	1.2
C.V.025	Tricloroetileno	0.5

ANEXO B.

- B.1 Prueba de Potencial de Neutralización Anexo normativo 5 de la NOM – 141 – SEMARNAT – 2003.
- B.2 Determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal.
- B.3 Determinación de la concentración de cobre.
- B.4 Determinación de la concentración de hierro.

B.1 Prueba de Potencial de Neutralización

De acuerdo con el Anexo normativo 5 de la Norma Oficial Mexicana (NOM – 141 – SEMARNAT – 2003) se realizó el método establecido por esta norma para la determinación del Potencial de Neutralización (PN).

a) En primer término se realiza la medición cualitativa de carbonatos:

Se coloca 1 gramo de muestra finamente molido sobre papel aluminio y se agregan unas gotas de HCl al 25 %. Se observa el grado de efervescencia que produce la transformación de carbonatos en dióxido de carbono (gas) y se clasifica como “nulo”, “bajo”, “moderado” o “fuerte”.

b) Medición del poder de neutralización

-Se pesan 2g de Jal por muestra homogeneizada secada a temperatura ambiente, se colocan en un matraz de 250mL y se agregan 90ml de agua destilada (mezcla 1). Se prepararon 2 muestras por jal.

-Al inicio de la prueba al tiempo cero. Se agrega un volumen de HCl 1N, indicado en la Tabla 1 del anexo normativo 5 Prueba II Balance ácido-base para Jales, de acuerdo al grado de efervescencia. (mezcla 2) Se registra el vol. Añadido (V_a).

-Se agita la mezcla 2 a temperatura ambiente por 2h. Se agrega HCl 1N indicado en la Tabla1 para el tiempo de 2h (mezcla 3). Se registra el vol. añadido (V_b).

-Se agita la mezcla 3 por 22h y al término se mide el pH, si es mayor a 2.5 se añade HCl 1N para disminuir la acidez hasta un valor de 2 a 2.5 y se continúa la agitación por 2 h más. Se registra el volumen añadido (V_c).

*Si el pH a las 24h es menor a 2.0, es necesario repetir la medición del poder de neutralización.

-Se adiciona agua destilada al matraz hasta un volumen final aproximado de 125mL y se titula con una solución de NaOH 0.1N hasta un pH final de 8.3.

Tabla1. Cálculo del volumen de HCl para determinar el PN (efervescencia)

Grado de reacción (neutralización carbonatos)	HCl solución 1.0 N (mL)	
	"Tiempo 0"	"Tiempo 2 horas"
Nulo	1.0	1.0
Bajo	2.0	1.0
Moderado	2.0	2.0
Fuerte	3.0	2.0

Se calcula los mL gastados de HCl 1N:

$$V_f = V_a + V_b + V_c$$

Se calcula el potencial de neutralización (PN) expresado como Kg_{CaCO3}/ ton de jales, con:

$$PN = \frac{(V_f \text{ en mL de HCl}) - (0.1 * Vol. \text{ en mL de NaOH})}{\text{Peso de la muestra en g}} * 50$$

B.2 Determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal

La determinación de nitrógeno amoniacal durante el estudio experimental se realizó mediante una técnica colorimétrica utilizando un reactivo de Nessler. A continuación se detalla el procedimiento a seguir para el instrumento de medición.

Materiales:

Colorímetro marca Hanna Instruments modelo HI93733.

Reactivos para determinación de nitrógeno amoniacal HI 93733A0 y HI 93733B0.

Procedimiento de medición:

1. Encender el colorímetro presionando la tecla ON / OFF.
2. Llenar la celda con 10 mL de muestra (hasta la línea de nivel) y tapar la celda.
3. Colocar la celda en el orificio del colorímetro y asegurarse que la marca en la tapa coincida con la marca del colorímetro.
4. Presionar la tecla ZERO. La palabra SIP aparecerá en el display del instrumento.

5. Esperar unos segundos y el display marcara -0.0-. Ahora el instrumento guarda en memoria el valor para el blanco.
6. Remover la celda y en otra colocar 1 mL de muestra por medio de una pipeta graduada.
7. Utilizar otra pipeta y agregar 9 mL del reactivo HI 93733B-0 hasta la marca de 10 mL.
8. Añadir 4 gotas del reactivo HI 93733A-0.
9. Reinsertar la celda en el instrumento y presionar la tecla READ TIMED, el display marcará el tiempo de reacción antes de tomar la muestra. Esperar los 3 minutos y 30 segundos y presionar READ DIRECT.
10. El instrumento mostrará en el display la concentración en mg/L de ión amonio (NH_4).
11. Para convertir la lectura a mg/L de amoníaco (NH_3) multiplicar el resultado por el factor 0.944. Para convertir la lectura en mg/L de nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_3 - \text{N}$), multiplicar el valor por el factor de 0.0778.

B.3 Determinación de la concentración de cobre

La determinación de cobre durante el estudio experimental se realizó mediante una técnica colorimétrica utilizando un kit spectroquant de cobre marca Merck. A continuación se detalla el procedimiento a seguir para el instrumento de medición.

Materiales:

Equipo Spectroquant NOVA 60 marca Merck.

Kit de determinación de Cobre Spectroquant marca Merck con un intervalo de medición de 0.02-6.00 mg/L Cu.

Procedimiento de medición:

1. Conectar el equipo NOVA 60 y encenderlo.
2. Insertar la celda que trae el kit de cobre en la celda de referencia del equipo.
3. Verificar que la muestra a analizar tenga una temperatura entre (10 -30° C).

4. Tomar 5 ml de la muestra a analizar en un tubo de ensayo.
5. Agregar una cucharada dosificada rasa del reactivo Cu-1 al tubo de ensayo, agitar y medir el pH con tiras de neutralización, verificar que el pH se encuentre en un intervalo de 7 y 9.5.
6. Agregar 5 gotas del reactivo Cu-2 y mezclar, dejar la reacción 5 minutos.
7. Llenar la celda con la solución preparada e introducirla al equipo.
8. Anotar el valor reportado.

La medición se hace en el espectrofotómetro Spectroquant Nova-60 introduciendo el tubo autoselector de acuerdo al esquema mostrado en la figura B.1. La lectura se da directamente en mg/L de Cu.



Figura B.1 Esquema de uso de la técnica de determinación de concentración de cobre.

B.4 Determinación de la concentración de hierro

Para determinar el hierro se utilizó un método colorimétrico Ferrospectral de Merck en donde el hierro reacciona sólo en forma iónica divalente. Esto se consigue por la adición de un reactivo que contiene tioglicolato amónico (Fe-AN), el cual mineraliza complejos de hierro débiles y reduce hierro (III), mostrando una coloración violeta azulado.

La reacción de color no muestra prácticamente ninguna influencia de la temperatura.

Intervalo de medida: 0.005 – 5.0 mg/L en cubeta rectangular de 10 mm

El procedimiento es el siguiente:

1. Tomar 5 mL de la muestra a analizar.
2. Adicionar 3 gotas de Fe: AN y mezclar.
3. Esperar a que reaccione durante 3 minutos.

La medición se hace en el espectrofotómetro Spectroquant Nova-60 introduciendo el tubo autoselector de acuerdo al esquema mostrado en la figura B.2. La lectura se da directamente en mg/L de Fe.



Figura B.2. Esquema de uso de la técnica de determinación de concentración de hierro.