



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

*FACULTAD DE INGENIERÍA*

**“EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE  
NEUTRALIZACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO Y  
REMOCIÓN DE METALES PESADOS, MEDIANTE  
PRUEBAS DE AGITACIÓN CON ROCAS  
CARBONATADAS”**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A:

JOSÉ ANTONIO HERNÁNDEZ JUÁREZ

DIRECTOR DE TESIS:

M.I. JOSÉ ENRIQUE SANTOS JALLATH

MÉXICO, D.F., 2015





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

A Dios por darme la fortaleza y confianza para seguir adelante.

A mi mamá Vianney, quién es mi amiga, mi confidente y siempre ha estado a mi lado apoyándome. Gracias por el cariño, amor y comprensión que siempre me das...Te amo.

A mi papá Gaspar, por todo el esfuerzo y la entrega para que yo pudiera alcanzar este logro en mi vida.

A mis hermanos Jesús e Itzel, quienes admiro y han sido para mí un gran ejemplo a seguir.

Al profesor Pedro, por su apoyo y enseñanzas que me brindó durante mi etapa como estudiante.

A mis amigos de la Facultad de Ingeniería.

# AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó gracias al apoyo del proyecto PAPIIT IN114113 “Control de Drenaje Ácido en Minas Subterráneas mediante un Sistema de Tratamiento Pasivo In Situ”.

A Minera Tizapa S.A DE C.V. de grupo Peñoles, por las facilidades, la ayuda y el apoyo que nos brindaron durante este tiempo.

Al M.I. José Enrique Santos Jallath por su ejemplar instrucción técnica y enseñanzas, le agradezco infinito el asesoramiento brindado ya que sin sus conocimientos, experiencia y dedicación, no hubiera sido posible desarrollar esta tesis hasta su terminación.

A mis sinodales, la M.I. Ana Alejandrina Castro Rodríguez, la Ing. Guadalupe Contreras Ordaz, el Dr. Enrique César Valdéz y el Dr. Francisco Martín Romero, por el tiempo dedicado para la revisión de este trabajo.

A los laboratorios de la Facultad de Ingeniería y del Instituto de Geología.

Al programa de becas de la Cámara Minera de México.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y su Facultad de Ingeniería por haber forjado en mí los conocimientos y experiencias para mi futura práctica profesional.

A mis compañeros y profesores de la carrera de Ingeniería de Minas y Metalurgia.



# ÍNDICE

<b>RESUMEN.....</b>	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO 2. GENERALIDADES DEL SITIO DE ESTUDIO .....</b>	<b>11</b>
2.1 Ubicación del sitio.....	11
2.2 Geología .....	12
2.2.1 Geología regional .....	12
2.2.2 Origen del yacimiento .....	13
2.2.3 Mineralogía .....	13
2.3 Obras mineras.....	14
<b>CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>15</b>
3.1 Características del DAM .....	15
3.2 Oxidación de sulfuros y formación del DAM .....	17
3.3 Neutralización del DAM .....	19
3.3.1 Carbonatos.....	19
3.3.2 Silicatos .....	19
3.3.3 Hidróxidos.....	20
3.4 Pruebas de agitación a nivel laboratorio sobre tratamiento de DAM.....	20
<b>CAPÍTULO 4. ANTECEDENTES .....</b>	<b>25</b>
4.1 Puntos de generación de DAM.....	27
4.2 Caracterización del DAM.....	28
4.3 Caracterización de la roca .....	29
4.4 Primeras pruebas de agitación por lotes .....	29
4.4.1 Primera Fase: Evaluación de los parámetros experimentales.....	29
4.4.2 Segunda Fase: Determinación del tiempo de agitación.....	30
4.4.3 Tercera Fase: Evaluación de la eficiencia del proceso de neutralización.....	31
<b>CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA .....</b>	<b>33</b>
5.1 1ª Etapa de agitación por lotes con roca filita .....	33



5.1.1	Objetivo de la prueba .....	33
5.1.2	Tiempo óptimo de agitación.....	35
5.1.3	Procedimiento para la agitación con roca filita .....	36
5.2	2ª Etapa de agitación por lotes con roca caliza .....	37
5.2.1	Objetivo de la prueba .....	37
5.2.2	Tiempo óptimo de agitación.....	38
5.2.3	Procedimiento para la agitación con roca caliza .....	39
5.3	Análisis de muestras de sedimento de la 1ª y 2ª etapa de agitación.....	40
5.4	Etapa final de agitación en dos pasos.....	43
5.4.1	Objetivo de la prueba .....	43
5.4.2	Diseño experimental en dos pasos.....	44
5.4.3	Procedimiento para la agitación en dos pasos .....	45
5.4.4	Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Plasma por Inducción .....	51
<b>CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>		<b>52</b>
6.1	1ª Etapa de agitación por lotes con roca filita .....	52
6.1.1	Tiempo óptimo de agitación.....	52
6.1.2	Agitación con roca filita.....	53
6.2	2ª Etapa de agitación por lotes con caliza .....	59
6.2.1	Tiempo óptimo de agitación.....	59
6.2.2	Agitación con roca caliza .....	60
6.3	Concentraciones de elementos traza en el sedimento por MEB-EDS.....	64
6.4	Etapa final de agitación en dos pasos.....	71
6.4.1	Agitación en dos pasos .....	71
6.4.2	Concentración de metales en la solución neutralizada .....	73
6.4.3	Remoción de metales pesados .....	79
<b>CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.....</b>		<b>81</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>83</b>
<b>ANEXO .....</b>		<b>87</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2. 1.</b> Localización de la unidad Minera Tizapa (Fuente: PEÑOLES, 2011) .....	11
<b>Figura 2. 2.</b> Mapa geológico de la región de Zacazonapan (Fuente: COREMI, 1996) .....	12
<b>Figura 3. 1.</b> Etapas en la formación de drenaje ácido (Fuente: Ferguson et al, 1987) .....	16
<b>Figura 4. 1.</b> Fases del proyecto PAPIIT IN 114113 .....	26
<b>Figura 4. 2.</b> Puntos de generación de DAM en la rampa Sur (Fuente: Neri, 2014) .....	27
<b>Figura 5. 1.</b> Diagrama general de la primera etapa de agitación .....	34
<b>Figura 5. 2.</b> Muestra de roca filita (F1 y F2) .....	36
<b>Figura 5. 3.</b> Muestras de F1 y F2 en agitación .....	36
<b>Figura 5. 4.</b> Diagrama general de la segunda etapa de agitación .....	38
<b>Figura 5. 5.</b> Microscopio electrónico de barrido marca Hitachi TM1000, se encuentra acoplado a un CPU y una computadora portátil HP que tiene instalado el software de aplicación. ....	40
<b>Figura 5. 6.</b> Grava y sedimento de F1 y F2 .....	41
<b>Figura 5. 7.</b> Grava y sedimento de F1C y F2C .....	41
<b>Figura 5. 8.</b> Colocación de muestra en la platina .....	42
<b>Figura 5. 9.</b> Imagen de la partícula en el programa TM-100 .....	42
<b>Figura 5. 10.</b> Diseño experimental del proceso de agitación en dos pasos .....	44
<b>Figura 5. 11.</b> Muestras de F1, F2, F2d y Bco1 para la 1ª agitación .....	46
<b>Figura 5. 12.</b> Etapa de filtrado con ayuda de una bomba de vacío .....	47
<b>Figura 5. 13.</b> Preparación de las muestras de la 1ª agitación para un posterior análisis .....	47
<b>Figura 5. 14.</b> Muestras de F1, F2, F2d y Bco1 para la 2ª agitación .....	48
<b>Figura 5. 15.</b> Medición de pH y CE en la solución .....	48
<b>Figura 5. 16.</b> Muestras puestas en la centrifuga Eppendorf Centrifuge 5702 .....	49
<b>Figura 5. 17.</b> Muestras listas para ser centrifugadas .....	49
<b>Figura 5. 18.</b> Matraz Kitazato acoplado a una bomba de vacío .....	49
<b>Figura 5. 19.</b> Solución lista para ser filtrada .....	49
<b>Figura 5. 20.</b> Residuo que quedó después del filtrado .....	49
<b>Figura 5. 21.</b> Muestra de la 1ª agitación en envases de plástico de 60 ml para análisis .....	50
<b>Figura 5. 22.</b> Residuo sólido después del filtrado .....	50
<b>Figura 6. 1.</b> Recubrimiento de $(Fe(OH)_3)$ en F1 .....	54
<b>Figura 6. 2.</b> Recubrimiento de $(Fe(OH)_3)$ en F2 .....	54
<b>Figura 6. 3.</b> Recubrimiento de $(Fe(OH)_3)$ en CF1 .....	54
<b>Figura 6. 4.</b> Recubrimiento de $(Fe(OH)_3)$ en CF2 .....	54
<b>Figura 6. 5.</b> Variación del pH respecto al número de lotes neutralizados con roca F1 .....	58
<b>Figura 6. 6.</b> Línea de tendencia respecto al número de lotes de F1 .....	58
<b>Figura 6. 7.</b> Variación de pH respecto al número de lotes neutralizados con roca F2 .....	58
<b>Figura 6. 8.</b> Línea de tendencia respecto al número de lotes de F2 .....	58
<b>Figura 6. 9.</b> Variación de pH respecto al número de lotes tratados en la 1ª y 2ª agitación con F1-CF1 .....	62
<b>Figura 6. 10.</b> Línea de tendencia de la 2ª agitación de CF1 .....	62
<b>Figura 6. 11.</b> Variación de pH respecto al número de lotes tratados en la 1ª y 2ª agitación con F2-CF2 .....	62
<b>Figura 6. 12.</b> Línea de tendencia de la 2ª agitación de CF2 .....	62
<b>Figura 6. 13.</b> Micrografía y espectro de la partícula 4 obtenidos mediante MEB-EDS .....	65
<b>Figura 6. 14.</b> Micrografía y espectro de la partícula 9 obtenidos mediante MEB-EDS .....	66
<b>Figura 6. 15.</b> Micrografía y espectro de la partícula 3 obtenidos mediante MEB-EDS .....	67
<b>Figura 6. 16.</b> Micrografía y espectro de la partícula 9 obtenidos mediante MEB-EDS .....	67



<b>Figura 6. 17.</b> Micrografía y espectro de la partícula 2 obtenidos mediante MEB-EDS .....	68
<b>Figura 6. 18.</b> Micrografía y espectro de la partícula 1 obtenidos mediante MEB-EDS .....	69
<b>Figura 6. 19.</b> Micrografía y espectro de la partícula 7 obtenidos mediante MEB-EDS .....	70
<b>Figura 6. 20.</b> Micrografía y espectro de la partícula 9 obtenidos mediante MEB-EDS .....	70
<b>Figura 6. 21.</b> Variación de pH respecto al número de lotes tratados (F1, CF1 y Bco1) .....	71
<b>Figura 6. 22.</b> Variación de CE respecto al número de Lotes tratados (F1, CF1 y Bco1).....	72
<b>Figura 6. 23.</b> Variación de pH respecto al número de Lotes tratados (F2, CF2 y Bco2).....	72
<b>Figura 6. 24.</b> Variación de CE respecto al número de Lotes tratados (F2, CF2 y Bco2).....	73
<b>Figura 6. 25.</b> Concentración de Al en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación .....	73
<b>Figura 6. 26.</b> Concentración de Cu en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación.....	74
<b>Figura 6. 27.</b> Concentración de Fe en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación .....	75
<b>Figura 6. 28.</b> Concentración de Cd en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación.....	75
<b>Figura 6. 29.</b> Concentración de Mn en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación.....	76
<b>Figura 6. 30.</b> Concentración de Zn en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación.....	77

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 4. 1.</b> Valores de pH en los escurrimientos de agua de la rampa Sur .....	27
<b>Tabla 4. 2.</b> Iones Mayores del DAM (Fuente: Cervantes, 2014).....	28
<b>Tabla 4. 3.</b> Resultados de Elementos Traza (Fuente: Cervantes, 2014).....	28
<b>Tabla 4. 4.</b> Otros elementos presentes en el DAM (Fuente: Cervantes, 2014) .....	29
<b>Tabla 5. 1.</b> Parámetros finales para la 1ª etapa de agitación .....	34
<b>Tabla 5. 2.</b> Parámetros finales para la 2ª etapa de agitación .....	37
<b>Tabla 5. 3.</b> Clave de las muestras de roca residual y sedimento .....	41
<b>Tabla 5. 4.</b> Parámetros establecidos en la prueba final del proceso de agitación en dos pasos.....	45
<b>Tabla 5. 5.</b> Clave de las muestras para la 1ª y 2ª agitación .....	51
<b>Tabla 6. 1.</b> Valores iniciales del DAM .....	52
<b>Tabla 6. 2.</b> Tiempo óptimo de agitación con incrementos de 15 minutos .....	52
<b>Tabla 6. 3.</b> Tiempo óptimo de hora y media de agitación.....	53
<b>Tabla 6. 4.</b> Valores de pH y CE del primer lote.....	55
<b>Tabla 6. 5.</b> Valores obtenidos de pH y CE de los 29 lotes de F1 y F2.....	56
<b>Tabla 6. 6.</b> Valores de pH y CE del primer Lote .....	59
<b>Tabla 6. 7.</b> Resultados de pH alcanzados en 4 tiempos de agitación con roca caliza .....	59
<b>Tabla 6. 8.</b> Valores iniciales de pH y CE para la segunda etapa de agitación con roca caliza.....	60
<b>Tabla 6. 9.</b> Número de lotes tratados en la 2ª etapa de agitación con caliza .....	61
<b>Tabla 6. 10.</b> Caracterización de las rocas (F1, F2 y C) mediante WD-FRX.....	64
<b>Tabla 6. 11.</b> Concentraciones en % de 10 partículas analizadas de la muestra de sedimento (F1-S) mediante MEB-EDS .....	65
<b>Tabla 6. 12.</b> Concentraciones en % de 10 partículas analizadas de la muestra de sedimento (F2-S) mediante MEB-EDS .....	66
<b>Tabla 6. 13.</b> Concentraciones en % de 10 partículas analizadas de la muestra de sedimento (F1C-S) mediante MEB-EDS .....	68
<b>Tabla 6. 14.</b> Concentraciones en % de 10 partículas analizadas de la muestra de sedimento (F2C-S) mediante MEB-EDS .....	69
<b>Tabla 6. 15.</b> Porcentaje de Remoción (Cd, Mn y Zn) .....	79
<b>Tabla 6. 16.</b> Valores Mínimos, Máximos y Medianas de las muestras de F1, F2 y F2d .....	79



# RESUMEN

El presente trabajo forma parte de un proyecto de investigación cuyo objetivo es desarrollar un sistema de tratamiento pasivo para controlar la generación de Drenaje Ácido de Mina (DAM) dentro de la mina. En esta fase del proyecto, el objetivo particular es evaluar la eficiencia de la roca utilizada (filita grafitica y metacaliza) para neutralizar el DAM y determinar el volumen de drenaje ácido tratado por unidad de masa.

Se realizaron tres pruebas de agitación por lotes basados en un diseño experimental, el cual consistió en hacer interactuar roca y drenaje ácido a temperatura ambiente en matraces tipo Erlenmeyer por agitación continua a diferentes intervalos de tiempo; en la primera prueba se usó DAM y roca filita F1 y F2 (ambas muestras corresponden a la misma roca filita, solo que tomadas en diferentes puntos de la mina, F1 corresponde al Crucero Nivel 800 y F2 al rebaje 1000) y se obtuvo que con 1 kg de roca filita F1 y F2 se pueden tratar 29 L de DAM (con valores iniciales de pH de 6.04 en F1 y 6.02 en F2 a valores finales de 4.88 y 4.71). En la segunda prueba de agitación se hizo interactuar roca caliza junto con la solución tratada de los 29 lotes de la primera agitación con filita y se obtuvo que con 1 kg de caliza para F1 (CF1) se pueden tratar 13 L de solución neutra (llevándolos de pH de 5.61 hasta 6.68) y para F2 con 1 kg de roca caliza (CF2) se lograron tratar 11 L de solución neutra, elevando el pH de 5.56 a 6.77. La última prueba de agitación se llevó a cabo en dos pasos de manera continua, primero con filita (F1 y F2) y DAM con el propósito de elevar el pH a un valor por arriba de 5 en un tiempo de dos horas y precipitar Fe, Al y Cu. Y en el segundo paso se empleó roca caliza con solución recuperada de la primera parte de la prueba para elevar el pH a valores superiores a 7 en un tiempo de ocho horas y remover Cd, Mn y Zn.

Al final de la primera y segunda prueba, se caracterizó el residuo sólido producto de las agitaciones mediante un análisis puntual, utilizando un microscopio electrónico de barrido y en la prueba final en dos pasos se determinaron los elementos traza mediante Espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma por inducción (ICP-EOS) en la que se obtuvo la remoción del 100% de Al, Cu y Fe en la primera agitación con valores de pH mayores a 5. El Cd y el Zn fueron removidos en la segunda agitación con caliza con valores de 97.22% y 84.43% respectivamente; el Mn difícilmente se logra remover con los resultados de pH obtenidos, para que se logre la remoción sea por precipitación en forma de hidróxido, es necesario elevar el pH del DAM por arriba de 8. Con base en los resultados obtenidos se recomienda continuar con pruebas estáticas en celdas compactadas con rocas para el diseño de un sistema de tratamiento pasivo.



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (DAM) se produce por oxidación de los sulfuros minerales que quedan expuestos a las condiciones del ambiente en las obras mineras y/o en los depósitos de residuos, después de que se ha realizado la extracción de los minerales de interés económico.

La actividad minera provoca que los sulfuros queden expuestos a la presencia de oxígeno y agua; lo que ocasiona que se generen reacciones de oxidación y se produzca agua ácida cargada con sulfatos, metales pesados y metaloides. Las concentraciones pueden ir desde los 100 a 1000 mg/L de Fe total, 0.01 a 1000 mg/L para metales pesados y metaloides (Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Hg, As y Sb), y de 100 a más de 10000 mg/L de sales disueltas (Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Si, Mn,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Lottermoser, 2007).

Los metales presentes en el drenaje ácido, pueden llegar a afectar el ambiente al incorporarse a acuíferos, a cuerpos de agua superficial y al suelo, pero estas afectaciones dependen de su concentración y de las características químicas del DAM. El alcance y grado de contaminación por metales pesados varía de un lugar a otro, dependiendo de las características geoquímicas del sitio (López *et al*, 2002; Romero *et al*, 2008).

En Minera Tizapa, ubicada en el Estado de México, se presenta la generación de drenaje ácido, debido a que el yacimiento está constituido por sulfuros masivos Zn-Pb-Cu, así como de un alto contenido de piritita siendo el 78% del total de los mismos (Alfonso *et al*, 2011, PEÑOLES, 2011). Dentro de la mina hay presencia de agua que, de acuerdo con estudios previos (Isidro, 2014), se asocia con la presencia de un acuífero, esta humedad interviene y potencializa la oxidación de los sulfuros y la acidificación del agua. En la Unidad Minera el DAM solo se produce en la zona de obras mineras muy antiguas y cercanas a la superficie; este DAM se canaliza y se lleva a una planta de tratamiento donde se neutraliza con la adición de carbonato de sodio.

A partir de la problemática que se tiene en la mina, actualmente se lleva a cabo un proyecto de investigación que tiene como propósito desarrollar un sistema de tratamiento pasivo capaz de tratar el DAM de manera continua y con el uso de rocas carbonatadas que están asociadas al yacimiento, el cual pueda ser instalado dentro de la mina.



## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

---



Este tipo de tratamientos pasivos tienen como principal ventaja el uso de minerales asociados a la geología local, además de que no utilizan energía y representan un bajo costo a largo plazo (EPA, 1983; MEND, 1996; Younger *et al.*, 2002; Johnson y Hallberg, 2005; Lottermoser, 2007).

Por ello es importante iniciar con pruebas de laboratorio en medios dinámicos, ya que estos favorecen las reacciones entre roca y DAM y con base en los resultados obtenidos, estos ayudarán a definir el diseño del sistema de tratamiento.

Este proyecto es apoyado con recursos de la UNAM (PAPIIT IN 114113); anteriormente ya se han realizado cuatro trabajos como parte de este proyecto, en el primero se hizo la caracterización del drenaje ácido y de la roca asociada al yacimiento, en donde los resultados obtenidos mostraron que la roca encajonante de la mina es capaz de neutralizar el DAM (Cervantes, 2014), en el segundo se hizo la identificación de los sitios generadores de DAM y se cuantificó el volumen producido (Neri, 2014), en el tercero se realizaron pruebas de infiltración dentro de las obras de la mina para conocer la velocidad de infiltración del agua a través del suelo y se efectuaron pruebas de permeabilidad de las rocas más representativas del yacimiento para identificar si el suelo y la roca son lo suficientemente permeables para que el agua pluvial migre hacia las obras de la mina (Isidro, 2014). Por último en el cuarto se hicieron las primeras pruebas a nivel laboratorio para determinar la capacidad de neutralización de la roca, mediante la evaluación de parámetros tales como: granulometría, relación sólido-líquido y tiempos de agitación (Goslinga, 2015).

Partiendo de lo mencionado y con base en las primeras pruebas para la determinación de la capacidad de neutralización de la roca, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la eficiencia de la roca (filita grafitica y caliza) para neutralizar el DAM y determinar el volumen de drenaje ácido que se puede tratar por unidad de masa. El trabajo experimental se realizó mediante pruebas de agitación por lotes en matraces tipo Erlenmeyer; en total se hicieron tres series de pruebas y en ellas se evaluó la capacidad de neutralización y el porcentaje de remoción de los metales y metaloides que precipitaron en el sedimento producto de las agitaciones.



# CAPÍTULO 2

## GENERALIDADES DEL SITIO DE ESTUDIO

### 2.1 Ubicación del sitio

Minera Tizapa de la compañía Peñoles S.A. de C.V. es una mina subterránea polimetálica de la que se extrae: oro, plata, plomo, cobre y zinc.

La unidad minera se encuentra ubicada en la porción sur-poniente del Estado de México, a 67 km al SW en línea recta de la ciudad de Toluca de Lerdo y a 4 km al SE de San Juan Zacazonapan. La mina se localiza en las coordenadas geográficas:  $100^{\circ} 10'$  a  $100^{\circ} 15'$  de longitud oeste y  $19^{\circ} 00'$  a  $19^{\circ} 05'$  de latitud norte (Figura 2.1).

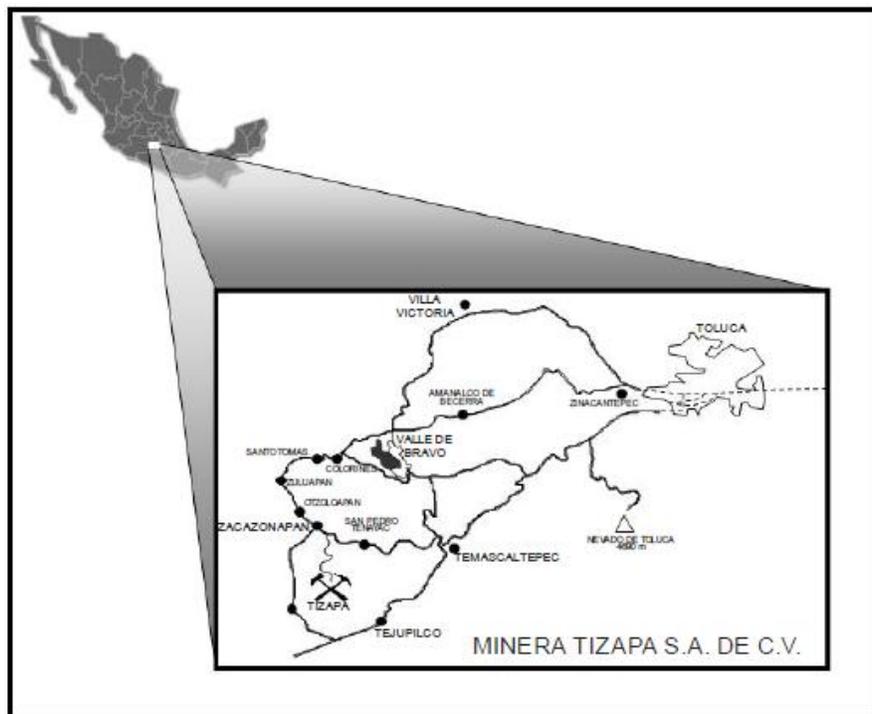


Figura 2. 1. Localización de la unidad Minera Tizapa (Fuente: PEÑOLES, 2011)



## 2.2 Geología

### 2.2.1 Geología regional

El yacimiento de Tizapa se encuentra dentro de las secuencias vulcano-sedimentarias, pero también se encuentra afectado por rocas y eventos más recientes como es la actividad volcánica riolítica manifestada por la presencia de diques y pequeños domos riolíticos emplazados en fallas y fracturas como es la Falla Salas (COREMI, 1996; PEÑOLES, 2011).

La secuencia estratigráfica de la zona es correspondiente a una serie intensamente deformada y metamorfizada a facies de esquistos verdes, está formada por una asociación de filitas carbonosas, cuarcitas, esquistos de sericita, esquistos de clorita (principalmente de origen vulcanoclástico de composición andesítica a dacítica) y un augengneis milonítico de composición granítica, mejor conocido como metagranito de Tizapa. La rocas pertenecientes al yacimiento son: metacalizas, filitas gráficas, esquistos y andesitas principalmente (Figura 2.2).

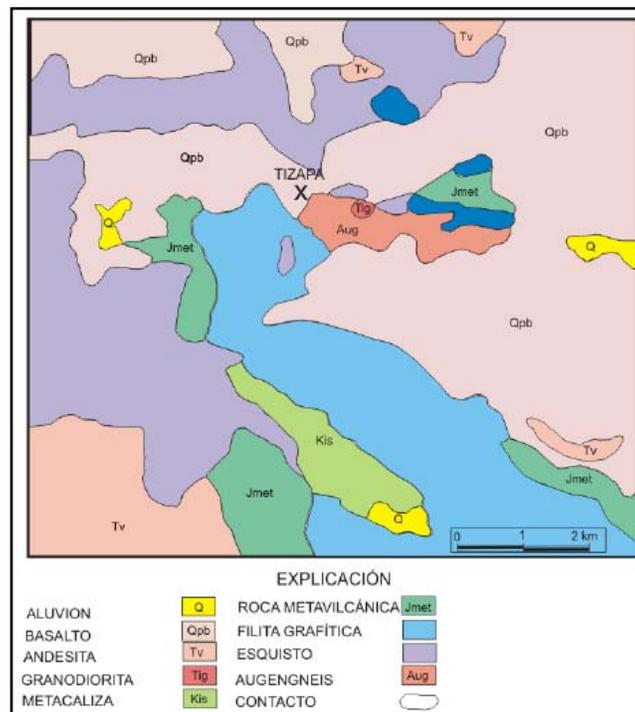


Figura 2. 2. Mapa geológico de la región de Zacazonapan (Fuente: COREMI, 1996)



En la zona de Tizapa se presenta un conglomerado precuaternario que se encuentra sobreyaciendo a la secuencia metamórfica vulcano-sedimentaria con la presencia de guijarros redondeados de unos cuantos centímetros hasta bloques de más de un metro de ignimbritas riolíticas, también se presentan clastos de rocas metamórficas. Sobreyaciendo al conglomerado se encuentran rocas volcánicas basálticas y andesítico-basálticas correspondiendo a la actividad cuaternaria del Cinturón Volcánico Transmexicano (PEÑOLES, 2011).

### 2.2.2 Origen del yacimiento

El yacimiento de sulfuros masivos de Tizapa es de tipo vulcano-sedimentario Zn- Pb-Cu con valores de Ag y Au.

El yacimiento se formó a partir de la exhalación de fluidos hidrotermales por debajo del piso marino. Estos fluidos viajaron a través de fracturas transportando sulfuros ricos en Fe, Zn, Pb, Cu, As y sulfosales de Ag. Los sulfuros se depositaron encima de las rocas volcánicas previamente formadas por la actividad volcánica andesítica, dacítica y de toba riolítica, una vez que el agua marina ocasionó una precipitación rápida, lo cual limitó la formación de minerales de grano medio o grueso.

Después de haberse depositado el mineral sobre el piso marino y como continuidad de la actividad sedimentaria se tiene el cubrimiento del mineral por sedimentos terrígenos finos de composición carbonosa. Estos eventos son fundamentales para la conservación del yacimiento, ya que la sedimentación de terrígenos finos carbonosos permitió un ambiente favorable que impidió la erosión del sulfuro masivo. Los eventos compresivos que dieron origen a la deformación de las rocas y del propio yacimiento ocasionaron el movimiento al este y el levantamiento de los sulfuros masivos (PEÑOLES, 2011).

### 2.2.3 Mineralogía

La unidad minera está conformada por un conjunto de yacimientos de sulfuros masivos polimetálicos en forma de cuerpos lenticulares de origen vulcanogénico.

Las características que presentan estos depósitos tienen gran semejanza con los depósitos tipo “Kuroko” del Japón, que son considerados como depósitos de sulfuros masivos vulcanogénicos, por la actividad volcánica submarina (COREMI, 1996).



El sulfuro más abundante en los mantos es la pirita que se presenta como un mosaico fracturado en cuyos intersticios están emplazados otros sulfuros, se observa intercrecida con la esfalerita, exhibiendo el reemplazamiento con parte de arsenopirita (Alfonso *et al*, 2011).

El 78% de los sulfuros masivos es pirita. La esfalerita es el segundo mineral de sulfuro en abundancia. La esfalerita presenta contactos irregulares con la galena y reemplaza parcialmente a la pirita. El 12% de los sulfuros es esfalerita y el 2.1% de los sulfuros corresponde a la galena que es la mena principal de plomo. Se presenta como cristales anhedrales ocupando los intersticios, intercrecida mutuamente con la esfalerita y en ocasiones reemplazando a la calcopirita y también como inclusiones globulares en la pirita.

La calcopirita es el sulfuro que se presenta en menor cantidad de los sulfuros hasta ahora mencionados, presentándose como cristales anhedrales, ocupando los intersticios en los cristales de pirita y reemplazando a la pirita. Los principales minerales de ganga son: cuarzo, sericita, muscovita, clorita, biotita, grafito, calcita, rutilo, turmalina y arsenopirita.

### 2.3 Obras mineras

Minera Tizapa es una operación subterránea, la cual cuenta con dos rampas: rampa Sur y la rampa Gemela, a una elevación de 1226 m.s.n.m. las cuales sirven como acceso, transporte de material, personal, maquinaria, mineral y de servicios. Las obras mineras, tienen dimensiones de 6 x 4 m ancho por alto respectivamente, las rampas tienen una inclinación del 12% y 10% en zonas de curva.

Las obras están desarrolladas en esquistos de clorita, y en algunas zonas se presentan intercalaciones de esquistos de sericita, diques riolíticos o andesíticos como roca encajonante, todo esto en el bajo del mineral. Debido a que al alto del mineral se encuentra la filita grafitica, las secciones de las rampas se encuentran recubiertas con concreto lanzado para evitar el intemperismo, ya que la filita se dispone en capas y se altera a los cambios de temperatura y humedad. El método de explotación que es aplicado en Minera Tizapa es el de salones y pilares con relleno ahogado, el cual se inicia una vez que se tiene delimitado el rebaje. Para rebajes grandes y en los rebajes delgados se emplea corte y relleno con cargado al alto y anclaje sistemático.

El ciclo de minado comienza con la barrenación, la cual se realiza en forma horizontal, se prepara la voladura, se continúa con el rezagado del mineral por medio de camiones, los cuales transportan el mineral de interior mina hacia la quebradora primaria que está ubicada al exterior de la mina. Y una vez terminado el corte del mineral, se procede a colocar el relleno (tepetate) el cual se genera por las obras de desarrollo en el interior de la mina.



# CAPÍTULO 3

## MARCO TEÓRICO

Una reacción de oxidación ocurre en la naturaleza, cuando la presencia del oxígeno, aire, humedad y la temperatura, causan que el azufre o algún otro elemento, pierdan electrones, se oxidan. Algunos autores (Lottermoser, 2007; Castillo, 2013) reportan que la presencia de bacterias cataliza la reacción de oxidación, por lo que para que ocurra la generación de DAM deben existir 3 elementos principales:

- Rocas y/o minerales con contenido de azufre
- Oxígeno
- Agua

### 3.1 Características del DAM

Generalmente el DAM se caracteriza por (Ministerio Energía, 1994):

- pH bajo (valores de pH por debajo de 4 hasta 1.5)
- Alcalinidad decreciente y acidez creciente
- Concentraciones elevadas de sólidos disueltos totales (STD); de sulfato (> 2.000 mg/L) de hierro y otros metales.
- Color café rojizo (ión Fe III)
- Color azul verdoso (Fe II)

La generación del drenaje ácido se desarrolla en general siguiendo tres etapas (Ferguson *et al.*, 1987). El pH del microambiente disminuye en el tiempo como consecuencia de la oxidación de los minerales sulfurados expuestos a oxígeno o hierro férrico.

A medida que el pH disminuye por las reacciones de oxidación, se desarrollan distintas reacciones de neutralización por parte de los minerales consumidores de ácido.



En la siguiente figura se muestra las tres etapas en la generación de drenaje ácido (Figura 3.1).

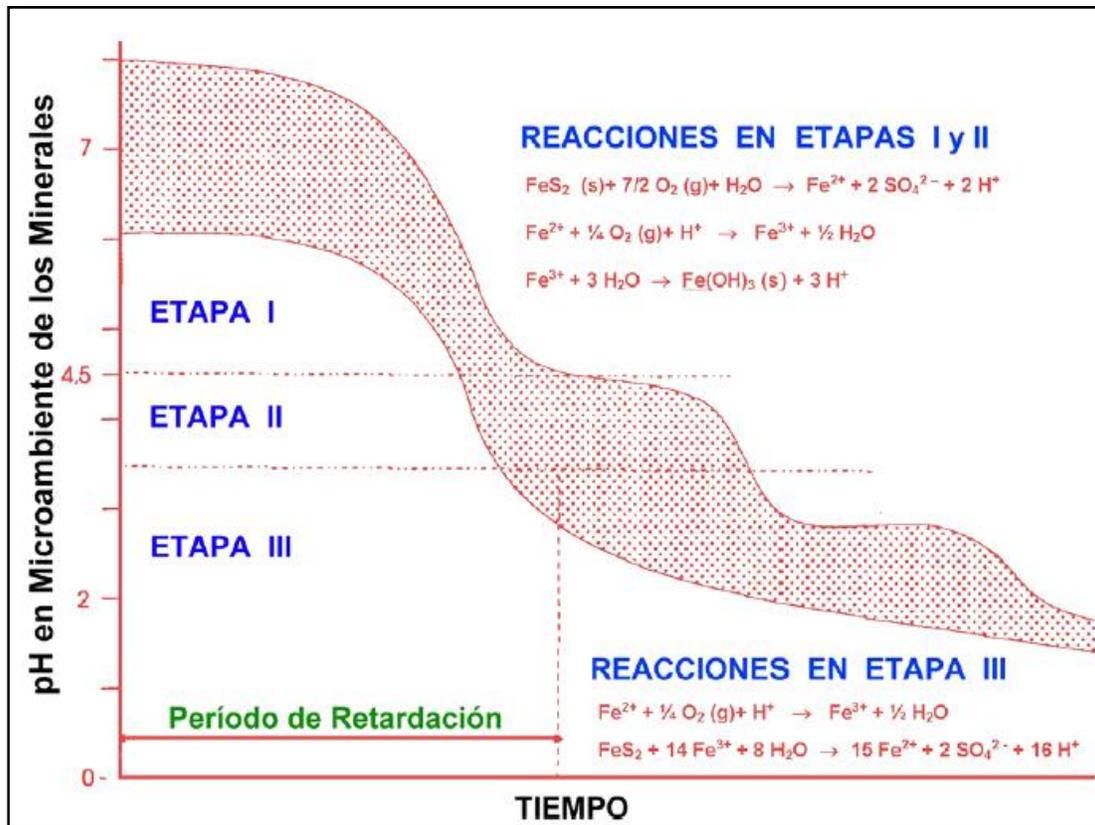


Figura 3. 1. Etapas en la formación de drenaje ácido (Fuente: Ferguson et al, 1987)

**1ª Etapa.** La oxidación del azufre del mineral, libera hierro ferroso que bajo condiciones neutras se oxida químicamente y se transforma a hierro férrico que precipita como hidróxido y el azufre liberado como sulfato, aporta acidez al medio.

**2ª Etapa.** La acidez acumulada supera la capacidad de neutralización del medio y el pH desciende y predomina la oxidación de la pirita por la acción bacteriana.

**3ª Etapa.** Cuando el pH desciende por debajo de 3 en la proximidad de los granos de pirita (aproximadamente 4.5 en el agua), el ion férrico es afectado por las reacciones de oxidación-reducción y la acción bacteriana puede lixiviar el sulfuro de hierro directamente a sulfato. En esta etapa varía la generación de ácido al aumentar la solubilidad del hierro y disminuye la precipitación de hidróxido férrico.



En resumen el *Thiobacillus ferrooxidans* oxida el ion ferroso a férrico que a su vez oxida a los sulfuros (pirita) produciendo más ácido. En este momento se producen grandes cantidades de ácido y se deben tener en cuenta los siguientes puntos:

- El mecanismo más importante es el indirecto, ya que es el que se autocataliza (si se inhibe la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* la producción de ácido se reduce al menos en un 75%).
- Si el pH del agua sube por encima de 5, igualmente se inhibe la oxidación.
- Si el pH del agua desciende por debajo de 4.5 debe esperarse que todo el sulfuro de hierro termine oxidándose.
- Si el pH desciende por debajo de 2.5 se establece un equilibrio en el que la actividad bacteriana se estabiliza, ya que habrá alcanzado su óptimo de desarrollo (la velocidad de reacción se habrá incrementado entre  $10^5$  y  $10^6$  veces respecto al mecanismo directo).

### 3.2 Oxidación de sulfuros y formación del DAM

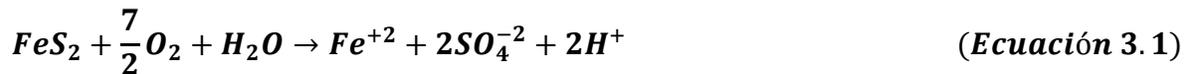
Los procesos mineros alteran las condiciones geológicas estables de un área explotada al permitir la entrada de oxígeno atmosférico a ambientes geológicos profundos y, por tanto, la oxidación de minerales que están en estado reducido (Banks *et al.*, 1997). Además, los subproductos generados durante el tratamiento de los minerales extraídos supone un problema no sólo por su volumen, sino porque a menudo son compuestos químicamente reactivos. La familia más común de estos minerales son los sulfuros que al quedar expuestos a oxígeno y agua se oxidan y generan DAM.

El sulfuro que prevalece con mayor abundancia es la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), dicho sulfuro es el que produce mayor cantidad de acidez, es por ello que generalmente se usa dicho mineral para describir los procesos de generación de agua ácida. La oxidación de pirita y, por tanto, el proceso de generación de DAM, puede reproducirse en 4 pasos (Castillo, 2013):

1. Oxidación del sulfuro
2. Oxidación del  $\text{Fe}^{+2}$
3. Incremento de la oxidación del  $\text{Fe}^{+2}$  y de la acidez por la actividad microbiana
4. Hidrolisis y precipitación de  $\text{Fe}^{+3}$

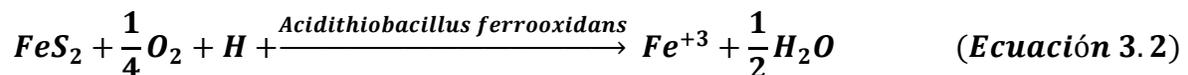


La oxidación de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) por ser el sulfuro más común que acompaña a casi todos los minerales de interés económico, ha sido objeto de diversos estudios (EPA, 1983; MEND, 1996; López *et al.*, 2002). A continuación se describe de la siguiente manera el proceso de oxidación de la pirita:

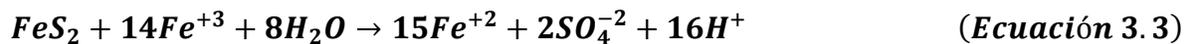


La Ecuación 3.1 se refiere a que inicialmente la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) al entrar en contacto con el oxígeno atmosférico y el agua, ésta se oxida liberando sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), hierro ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) y protones ( $\text{H}^+$ ).

Una vez oxidada la pirita, el hierro ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) liberado es rápidamente oxidado formando el hierro férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) por la actividad microbiana, la cual cataliza la reacción, como se muestra en la Ecuación 3.2.



Uno de los principales microorganismos catalizadores de esta reacción (Ecuación 3.2.) es la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. La estabilidad del  $\text{Fe}^{+3}$  generado depende del pH. A pH inferiores a 3.5, el  $\text{Fe}^{+3}$  permanece mayoritariamente en solución, lo que permite actuar como otro agente oxidante de la pirita (Ecuación 3.3).



En la Ecuación 3.3 se muestra como hay una reducción de  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ , por lo tanto para que pueda producirse debe haber una re-oxidación de  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$  por oxígeno disuelto y actividad bacteriana (Ecuación 3.2), constituyendo un ciclo de disolución de pirita. Cuando se tiene un pH inferior a 4.5 como en ambientes mineros, la oxidación de la pirita mediante  $\text{Fe}^{3+}$  es mucho más rápida que mediante oxígeno disuelto y libera más protones, siendo por tanto el principal agente productor de acidez.

A pH mayor de 3.5, el hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) tiende a precipitarse como hidróxido férrico, dicho precipitado tiene una coloración rojiza el cual se puede observar en minas las cuales son generadoras de drenaje ácido (Ecuación 3.4).





### 3.3 Neutralización del DAM

La generación de DAM puede contrarrestarse mediante procesos de neutralización que propician el aumento del pH del agua ácida y por ende se lleva a cabo la precipitación de metales disueltos en forma de hidróxidos u oxi-hidróxidos metálicos. Existe una variedad de minerales que reaccionan con un ácido y los productos de la reacción de neutralización ya no son tóxicos al ambiente, algunos de estos minerales son: carbonatos, hidróxidos, silicatos y arcillas (Lottermoser, 2007).

#### 3.3.1 Carbonatos

La calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), ankerita  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) o magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) son algunos minerales pertenecientes a los carbonatos, los cuales pueden consumir acidez y neutralizar el drenaje ácido. La calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) es el mineral más común que consume ácido a través de la formación de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) o ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Dependiendo del pH de la solución, la acidez será consumida ya sea por la producción de bicarbonato en las soluciones débilmente ácidas a alcalinas (Ecuación 3.5) o por la producción de ácido carbónico en soluciones fuertemente ácidas (Ecuación 3.6).



La neutralización con carbonatos produce ácido carbónico, debido a que éste es un ácido débil que se consume en la misma reacción de neutralización. Cuando se terminan de consumir los protones ( $\text{H}^+$ ) entonces ya no hay generación de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

#### 3.3.2 Silicatos

El intemperismo químico de los silicatos consume iones hidrógenos y puede suceder de dos maneras: intemperismo congruente e incongruente. El intemperismo congruente involucra la disolución completa del silicato y la producción únicamente de componentes solubles (Ecuación 3.7). El intemperismo incongruente es el más común, en este tipo de intemperismo el silicato es alterado a otra fase (Ecuación 3.8).



( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Mn o Fe}$ )



### 3.3.3 Hidróxidos

Cuando los minerales neutralizadores reaccionan y el pH se incrementa, entonces se presenta la precipitación de los hidróxidos metálicos, como la gibbsita ( $Al(OH)_3$ ):



Esta reacción estabiliza el pH a valores de 4.0 a 3.0 (*Ecuación 3.9*).



Esta reacción estabiliza el pH a valores por debajo de 3.5 (*Ecuación 3.10*).

Cuando la generación de drenaje ácido continúa y los carbonatos han sido consumidos, el pH baja abruptamente continuando con la disolución del  $Fe(OH)_3$ . Estas reacciones consumidoras de protones complementan una secuencia ideal de neutralización que inicia con la calcita (pH 6.5-7.5) seguida de la siderita ( $FeCO_3$ , pH 5.0 –5.5), cuando todos los carbonatos son consumidos, la gibbsita es el siguiente mineral neutralizador (pH 4.0 – 4.3), seguido de hidróxidos  $Fe^{3+}$  como la goethita ( $FeO(OH)$ ), a valores de pH por debajo de 3.5).

## 3.4 Pruebas de agitación a nivel laboratorio sobre tratamiento de DAM

Como sustento y apoyo para el desarrollo de este trabajo, se analizó la investigación de tres trabajos (Quispe, 2008; Romero *et al.*, 2011; Labastida *et al.*, 2012), en ellos se realizaron pruebas de agitación por lotes para la neutralización y retención de metales pesados, para posteriormente desarrollar un sistema de tratamiento pasivo.

El estudio que realizó Quispe (2008) fue evaluar la neutralización y retención de metales de DAM de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) con residuos de la industria papelera. Los principales objetivos de su investigación son:

- 1) Buscar un aditivo alcalino de bajo costo, para la neutralización del DAM de la FPI.
- 2) Evaluar la eficiencia en los procesos de inmovilización de contaminantes en solución.
- 3) Lograr con dicho tratamiento la mejora significativa de la calidad de los lixiviados ácidos, y por tanto, de los recursos fluviales de la región.



### CAPÍTULO 3.- MARCO TEÓRICO



Quispe (2008) menciona que la condición ideal para el tratamiento del agua ácida es mediante un método pasivo (método por la cual se mejora la calidad del agua por reacciones biogeoquímicas y de neutralización sin el uso de reactivos sintéticos y/o energía externa) usando un material alcalino residual de algún proceso industrial, lo cual significaría reducir los costos económicos ya que se usaría un residuo para neutralizar otro residuo. Con objeto de encontrar el método más adecuado para el tratamiento de DAM, se realizaron ensayos de laboratorio previos en los que se utilizaron como materiales de partida: Drenaje ácido de mina procedente de dos distritos mineros de la FPI, Tharsis y Cueva de la Mora y dos residuos sólidos de distintas fases de fabricación de pasta de papel en la planta de celulosa ENCE como producto neutralizante: rechazo de apagador y escoria. La hipótesis de partida fue aprovechar la elevada alcalinidad de los residuos de celulosa para neutralizar la acidez del DAM y retener la carga contaminante que presenta en disolución.

La neutralización del DAM con residuos alcalinos se estudió mediante experimentos de tipo “Batch” (por lotes). El diseño experimental consistió en hacer interactuar a temperatura ambiente ambos residuos (líquido-ácido y sólido-alcalino) en tubos de centrifuga mezclados por agitación continua y a intervalos de tiempo que van desde 0 minutos a 12 días. La relación masa/volumen fue de 0.2 y 0.5 g de aditivo alcalino para neutralizar 40 mL del DAM.

En todos los experimentos se considera que el proceso de neutralización alcanza un estado estacionario a las 48 horas aproximadamente iniciado el contacto. En las pruebas con DAM de Cueva de la Mora, el pH aumenta hasta 6.75 y 6.82 en el estado estacionario para la interacción con escoria y rechazo de apagador, respectivamente.

En el tratamiento de neutralización de las muestras de DAM de Tharsis, el pH de la solución aumenta hasta 5.87 y 5.57 en el estado estacionario en las soluciones resultantes de la interacción con la escoria y el rechazo de apagador, respectivamente.

En los experimentos con DAM de Cueva y Tharsis, los contenidos de Fe y sulfatos, como componentes mayoritarios de las aguas ácidas, presentan un comportamiento temporal distinto aunque con un denominador común: ambos disminuyen su concentración respecto al DAM inicial. En las interacciones con DAM de Cueva de la Mora, las concentraciones de Fe descienden un 58% antes de los 5 primeros minutos de tratamiento con ambos residuos sólidos, llegando al 100% antes de 48 horas. El sulfato presentó un ligero ascenso al comienzo de los experimentos, aunque al final su concentración descendió hasta un 44% con rechazo de apagador y 24% con la escoria.



### CAPÍTULO 3.- MARCO TEÓRICO

---



Caso similar ocurrió en los experimentos de DAM de Tharsis que desciende hasta un 55% en el contenido promedio de sulfatos y 94% de hierro con el tratamiento de los dos residuos. Los porcentajes de retención para Al, As, Cu y Cr en los experimentos con DAM de Cueva de la Mora y Tharsis son del 100%, mientras que el resto de metales descienden con un promedio del 61 y 74% al final del experimento para los ensayos con el DAM de Cueva de la Mora y Tharsis, respectivamente.

Definitivamente, el tratamiento de los DAM generados en la FPI con los residuos de ENCE demostró ser una alternativa viable, económica y eficiente, además de ser una tecnología limpia y capaz de neutralizar estas aguas hasta pH cercanos a 7 y reducir en más de un 95% el contenido de Fe en solución. Adicionalmente el proceso logra reducir apreciablemente el contenido de otros elementos potencialmente tóxicos tales como Zn, Ni, As, Mn, Cr, Cd, etc.

En cuanto al estudio realizado por Romero *et al.*, (2011), se estudió la capacidad de neutralización y de retención de metales y metaloides (MM) a través de precipitación y sorción de diferentes lutitas calcáreas provenientes de Taxco, Guerrero (zona de estudio), para después ser usadas en un sistema de tratamiento pasivo para el manejo de DAM generado en la misma región.

Para determinar la capacidad de neutralización y retención de MM, de forma previa se analizó la composición mineralógica de las lutitas calcáreas, las cuales están constituidas por una mezcla de calcita, cuarzo y aluminosilicatos (moscovita, albita y montmorillonita), una vez conociendo la composición de las rocas, se continuó con las pruebas de agitación por lotes, en las que se utilizaron dos soluciones ácidas; la primera conformada por la mezcla de dos drenajes ácidos de mina naturales (una descarga de una mina subterránea y un lixiviado de una presa de jales) y la segunda por un DAM artificial creado a partir de muestras de jales.

El DAM proveniente de la mina subterránea tuvo un pH de 2.5 (más bajo en comparación al DAM obtenido por el lixiviado de la presa de jales), una CE más alta de 6.0 mS y las concentraciones más altas de sulfatos (5454 mg/L) y EPT (Elementos Potencialmente Tóxicos) Zn (858.9 mg/L), Fe (504 mg/L), Cu (16.3 mg/L), Cd (6.7 mg/L), Pb (1.8 mg/L) y As (0.65 mg/L). El DAM obtenido del lixiviado de la presa de jales y el creado artificialmente, registraron un pH más alto (2.7 y 2.8 respectivamente) y concentraciones de sulfatos y ETP menores.



### CAPÍTULO 3.- MARCO TEÓRICO



Los parámetros para las pruebas de agitación fueron: Las rocas lutitas calcáreas se molieron a un tamaño de #10 (2 mm), relación sólido/líquido de 1/20 (7 g de lutita calcárea/ 140 mL de solución ácida) y un tiempo de agitación de 18 h.

Las pruebas finalizaron hasta obtener valores de pH entre 6.6 y 7.4. Se analizó el sedimento precipitado en el que se eliminó el 100% de As, Pb, Cu, y Fe, y para el Cd y Zn se tuvo una remoción promedio de 87 y 89% respectivamente.

El contenido de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) que presentan las lutitas calcáreas juegan un papel importante en el proceso de neutralización, ya que la calcita consume el ácido a través del consumo de protones que tiene como resultado la dilución del mineral y la formación de iones como: bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) o ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Y los MM son depositados en el cuarzo y los aluminosilicatos, evitando la formación de hidróxidos férricos en la superficie de la calcita y por ende el tiempo de reacción del DAM y la roca tenga una duración mayor.

Por ello la importancia en los métodos convencionales de tratamiento de DAM con el uso de calizas, ya que se ha demostrado (Jambor., Blowes, 1998; Jhonson., Hallberg, 2005; Cravotta, 2008) que en el proceso de neutralización se debe tener un control adecuado para que no se pierda la eficiencia de neutralización, debido al recubrimiento de hidróxidos férricos en la superficie de la roca lo que impide que se lleve a cabo la reacción de neutralización del DAM y la roca.

Por último, Labastida *et al.* (2012), desarrollaron un estudio experimental para evaluar el potencial de cuatro rocas calcáreas provenientes de Zimapan, Hidalgo, se determinaron las características químicas y mineralógicas de las cuatro rocas calizas para conocer el contenido de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) que tienen cada una y otros elementos que podrían ser liberados al momento de la disolución; además de otras características como: porosidad y solubilidad del Ca, importantes para estimar la velocidad de la disolución del  $\text{CaCO}_3$ .

Para las pruebas de agitación, se obtuvieron soluciones ácidas sintéticas a partir de jales mineros de la región. La solución utilizada presentó un pH de 2.18 y concentraciones de 34 mg/L de As, 165 mg/L de Zn, 1.4 mg/L de Cd, 705 mg/L de  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  (605 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$  y 100 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ), 22 mg/L de Al, 383 mg/L de Ca, 121 mg/L de  $\text{SiO}_2$ , 3975 mg/L de  $\text{SO}_4$ , así como concentraciones bajas de Na, K, Cl, y F.

El estudio se dividió en dos experimentos, en el primero se utilizaron los cuatro tipos de caliza y se registró la disminución en el contenido de iones  $\text{H}^+$ , y en el segundo se determinó la capacidad de la roca con la constante cinética más alta ( $k= 2.89$ ), la cual se obtuvo en el primer experimento para evaluar la remoción de As, Fe, Al, Cd y Zn presentes en la solución.



### CAPÍTULO 3.- MARCO TEÓRICO

---



Las pruebas de agitación por lotes se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de 250 mL, donde se agregaban 200 mL de solución rica en Fe ácido y diferentes cantidades de roca caliza, las cantidades de roca variaban en función de la acidez neta, con la que se estimaba la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  necesario para neutralizar un litro de solución. Ya listos los matraces, éstos fueron puestos en agitación a 170 rpm hasta alcanzar un pH constante. El tamaño de la partícula varió en un intervalo de 0.84 a 1.41 mm.

Al finalizar las pruebas con un pH de 6.10, se hizo el análisis para evaluar la remoción de los metales que precipitaron, se obtuvo una eliminación del 100% de As, Fe y Al, 91% para Cd y 88% en Zn.

En el análisis por IR y SEM-EDS del sedimento se identificó un proceso de co-precipitación de As en los hidróxidos de Fe depositados en la caliza, tras la interacción entre la solución y la roca. En la remoción del Al,  $\text{SiO}_2$  y de Fe, en el sedimento precipitado por FRX se identificó la formación de *schwertmannita* (Mineral de aparición secundaria, perteneciente al grupo de los sulfatos y que es formado por fenómenos de precipitación con pH ácido y con alto contenido en iones de sulfato de hierro, asociado a minerales como: goethita, jarosita, ferrihidrita o sulfuros de hierro).



# CAPÍTULO 4

## ANTECEDENTES

La presencia de DAM en la mina de Tizapa, fue reportada por Gatica y Santos (2002) después de realizar recorridos dentro de la mina. De este estudio se determinó que, debido a la presencia de los sulfuros con fuentes de agua y oxígeno, se tiene la presencia de drenaje ácido.

Dentro de la mina los sitios generadores del drenaje ácido son obras antiguas, principalmente en socavones localizados por arriba del nivel 1226 m.s.n.m. En la actualidad, los escurrimientos fluyen desde los socavones hasta el nivel 1040 m.s.n.m. que es el punto en el que el drenaje es recolectado y tratado mediante el uso de una solución de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), para neutralizar el pH de  $\pm 2.43$  que presenta el drenaje en la mina hasta alcanzar valores entre 5.5 y 6.

Además de ser evidentes los escurrimientos de DAM en la mina, se puede ver que las mallas ciclónicas, las tolvas y en general las estructuras metálicas han sido corroídas por el drenaje ácido. Afortunadamente la corrosión es la única evidencia de alteración del ambiente, ya que no se ha registrado hasta el momento que el DAM se halla infiltrado hacia cuerpos de agua que pudieran estar localizados en niveles inferiores.

Como se menciona en la introducción, el presente trabajo pertenece a un proyecto de investigación y en el solo se muestra un parte del total del proyecto. El proyecto inició con la caracterización del DAM y de las rocas asociadas al yacimiento (Cervantes, 2014), en el segundo trabajo se hizo la identificación de los puntos generadores de DAM y se cuantificó el volumen producido (Neri, 2014), en el tercero se analizaron las condiciones del medio a través de pruebas en roca y suelo y evaluar la infiltración del agua pluvial desde superficie hasta las obras de la mina (Isidro, 2014). Por último en el cuarto trabajo se realizaron las primeras pruebas de agitación por lotes, para determinar la capacidad de neutralización de la roca con diferentes parámetros tales como: granulometría, relación sólido-líquido y tiempos de agitación (Goslinga, 2015).

A continuación se muestra un diagrama general de las cuatro fases del proyecto de investigación que se han realizado, cada una con su objetivo específico (Figura 4.1).



### Primera fase

Caracterización del DAM y de las rocas asociadas al yacimiento (filita, esquistos y caliza).



### Segunda fase

Ubicación de sitios generadores de DAM y cuantificación del volumen de agua neutra y drenaje ácido producido.



### Cuarta fase

Primeras pruebas de agitación para evaluar la capacidad de las rocas filita y caliza para neutralizar y remover metales pesados contenidos en el DAM.



### Tercera fase

Pruebas de infiltración dentro de la mina y pruebas de permeabilidad en rocas asociadas esquistos, toba y filita grafitica.



Figura 4.1. Fases del proyecto PAPIIT IN 114113



### 4.1 Puntos de generación de DAM

De manera previa a este trabajo, se realizó un estudio para determinar los puntos donde se genera el drenaje ácido en la mina (Cervantes, 2014; Neri, 2014). Para ello se llevó a cabo el reconocimiento de la mina para identificar los puntos de generación de DAM.

Básicamente estos puntos se localizan sobre la rampa Sur en rebajes viejos que han dejado de explotarse y que se encuentran expuestos a los factores ambientales abarcando una zona comprendida desde el nivel 1226 hasta el nivel 1040 m.s.n.m. Dichos rebajes han sido rellenados con material estéril por lo que es imposible ver en qué estado se encuentran las demás obras, pero se puede deducir que al tratarse de obras viejas, el DAM se ha generado y almacenado en estos sitios.

Los puntos que se estudiaron fueron nombrados con la nomenclatura DA (Drenaje Ácido), seguida de la numeración consecutiva. Todos estos puntos se localizaron sobre la rampa Sur (Figura 4.2).

Además de ubicar las zonas con presencia de DAM, se hizo una medición del pH para comprobar el proceso de acidificación en estos puntos (Tabla 4.1) (Cervantes, 2014).

Tabla 4. 1. Valores de pH en los escurrimientos de agua de la rampa Sur

Punto	DA-1	DA-2	DA-3	DA-4	DA-5	DA-6	DA-7	DA-8	DA-9	DA-10
pH	3.04	2.96	2.48	2.89	2.83	2.43	2.58	3	3.01	2.59

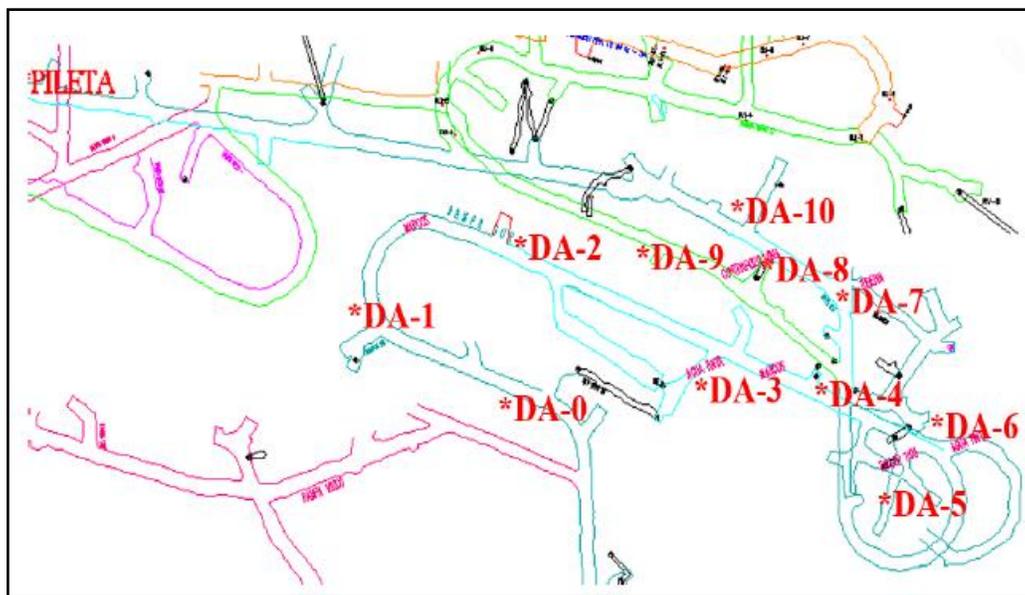


Figura 4. 2. Puntos de generación de DAM en la rampa Sur (Fuente: Neri, 2014)



Como se muestra en la Tabla 4.1, en todos los puntos en los que se hizo la medición del pH, se presentaron valores por debajo de 3; siendo el punto DA-6 el que presenta un pH más agresivo de 2.43. Para este trabajo, el agua ácida que se empleó en las pruebas de laboratorio fue la del punto DA-6.

En conclusión, los escurrimientos ácidos actualmente se presentan solo en los niveles más cercanos a la superficie (arriba del 1040) y provienen de antiguos rebajes. El agua que escurre por estos rebajes posiblemente proviene de un acuífero localizado por arriba de las obras, aunque también parte de esta agua puede provenir de agua pluvial que se infiltra desde la superficie (Neri, 2014).

El total de agua ácida que recibe tratamiento varía desde 166.6 hasta 206.34 L/min, sin embargo, el volumen de DAM que se genera en las obras de la rampa Sur es sólo de 43.7 a 104.22 L/min. El volumen restante corresponde al agua neutra de la rampa Cocodrilos que se une con el DAM y que varía de 102.12 a 122.9 L/min (Neri, 2014).

## 4.2 Caracterización del DAM

Se llevó a cabo la caracterización del agua ácida, para ello se analizaron muestras y se determinaron: pH, CE, iones mayores, bicarbonatos y elementos traza (Cervantes, 2014). Los resultados muestran que los parámetros analizados están dentro del intervalo que se reporta para aguas ácidas de mina (Lottermoser, 2007). Se analizaron los iones mayores y se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 4.2).

**Tabla 4. 2. Iones Mayores del DAM (Fuente: Cervantes, 2014)**

Iones Mayores	Concentración Mínima (mg/L)	Concentración Máxima (mg/L)
Na <sup>+</sup>	113.64	354.46
K <sup>+</sup>	3.5	20.98
Ca <sup>+2</sup>	251.97	437.94
Mg <sup>+2</sup>	379.59	1,673.51
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2,896.47	16,555.29
Cl <sup>-</sup>	82.26	175.85
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ND	ND

ND: No detectado

En cuanto a los elementos traza se encontraron concentraciones significativas (Tabla 4.3).

**Tabla 4. 3. Resultados de Elementos Trazo (Fuente: Cervantes, 2014)**

Elementos Trazo	Concentración Mínima (mg/L)	Concentración Máxima (mg/L)
Fe	0.295	562.9
Al	<LD	40.99
Cu	<LD	12.11
Cd	0.216	5.797
Mn	3.813	41.081
Zn	77.06	482.93



Otros elementos están presentes en concentraciones menores (Tabla 4.4).

*Tabla 4. 4. Otros elementos presentes en el DAM (Fuente: Cervantes, 2014)*

Otros elementos	Concentración Mínima (mg/L)	Concentración Máxima (mg/L)
Be	<LD	0.017
Co	0.19	0.179
Li	1.008	3.064
Ni	0.078	0.727
Pb	<LD	0.224
Sr	1.169	2.008

Y los elementos que están por debajo del límite de detección son As, Cr, Mo, Sb, Se, Ti, Tl y V.

### 4.3 Caracterización de la roca

La caracterización de la roca consistió en la toma de muestras de roca de filita gráfitica y esquistos de sericita y clorita, las cuales están asociadas al yacimiento. Fuera de la mina se tomó muestra de roca caliza que se encuentra en un afloramiento superficial al NW de las instalaciones.

Se hizo una caracterización primero con microscopía óptica y posteriormente con difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. Tanto en la filita como en la caliza se encontró un alto porcentaje de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), mineral que tiene la capacidad de consumir ácido. En cuanto al esquistos, por los resultados obtenidos se considera que carece de capacidad para neutralizar.

### 4.4 Primeras pruebas de agitación por lotes

#### 4.4.1 Primera Fase: Evaluación de los parámetros experimentales

La primera fase de esta prueba consistió en evaluar la capacidad de neutralización de las rocas: filita, esquistos y caliza, mediante pruebas de agitación por lotes utilizando volúmenes específicos de DAM.

Los parámetros a evaluar en estas pruebas fueron la granulometría de la muestra de roca (#-4+6, #-6+8 y #-8+10), el tiempo de agitación (18, 24 y 36 horas) y la relación sólido-líquido (1:5, 1:10 y 1:20). Con base en un diseño experimental realizado por Goslinga (2015), se comenzó con el procedimiento de esta primera fase, el cual consistió en la agitación de muestra de roca junto con drenaje ácido a 200 rpm, cuya cantidad y tiempo de agitación se establecieron con base en el diseño experimental.



Las pruebas se hicieron por lotes manteniendo fijo el tiempo de agitación en cada uno de ellos, en total se hicieron quince lotes.

De estas pruebas se concluyó lo siguiente:

- La caliza y la filita permiten elevar el pH a valores entre 6 y 8, pero con tiempos de agitación prolongados que van de 18 a 36 horas, lo cual implicaría a mayor escala un tiempo de retención muy elevado; por ello uno de los objetivos de éste trabajo es probar tiempos más cortos para la agitación, sin perder de vista el incremento de pH para así neutralizar el DAM.
- La relación sólido-líquido deberá ser más baja para lograr un mayor rendimiento de la calcita y reducir los tiempos de retención en el tratamiento. Para ello, en el presente trabajo, las pruebas a realizar fueron con una relación sólido-líquido más baja (1:1) en comparación a las que se usaron en las pruebas previas por Goslinga (2015).
- El esquisto carece de neutralización de agua ácida bien como lo decía Cervantes (2014) en la caracterización de la roca, pero en estas pruebas realizadas por Goslinga (2015) se comprobó dicho argumento.

### 4.4.2 Segunda Fase: Determinación del tiempo de agitación

En la segunda fase, con base en la variación de pH durante el proceso de neutralización, se establecieron los tiempos óptimos de agitación, para esta prueba se usaron muestras de roca filita y caliza, dichas rocas son las más adecuadas para consumir ácido.

La experimentación se hizo con la muestra de roca malla #-4+6 que es la de mayor tamaño, ya que cuando se pase a la siguiente escala de experimentación se tendrá que trabajar con fragmentos mayores de roca (Goslinga, 2015).

El procedimiento consistió en realizar tres lotes de pruebas, manteniendo fija la relación sólido-líquido de 1:5, 1:10 y 1:20. Se prepararon los matraces con las muestras F1, F2, C1, un duplicado (C1d) y un blanco. Los matraces se pusieron en agitación y cada 5 minutos se paraba la agitación para medir pH y conductividad eléctrica (CE); después de 60 minutos los incrementos fueron de 10 minutos. El tiempo total de cada lote fue diferente ya que se tomó como referencia el valor de pH alcanzado, de 6 o cercano a 6.

Al final de las pruebas las muestras de solución neutralizada se analizaron y se determinaron la concentración de elementos traza por ICP-EOS y cromatografía para determinar iones mayores.



En esta fase de pruebas se concluyó que:

- Es posible alcanzar valores de pH entre 5 y 6.8 en tiempos relativamente cortos, de 30 a 120 minutos, siempre que se utilice una relación sólido/líquido baja (1:5).
- Sin duda la caliza es la roca que tiene mayor capacidad para elevar el pH cercano a 7, seguido de la roca filita F1 (pH por encima de 6.5). Con los valores de pH alcanzados, se logra la remoción del 100% de Fe, Al y Cu, y una parte significativa de Cd y Zn de hasta 60% y 70% respectivamente; en cuanto al Mn no se logra reducir su concentración ya que este elemento precipita a valores de pH superiores a 8.

### 4.4.3 Tercera Fase: Evaluación de la eficiencia del proceso de neutralización

En ésta última fase el objetivo fue valorar la remoción de metales pesados en el DAM, por medio de una agitación en dos etapas. Para la primera agitación se usó roca filita y así incrementar los valores de pH y para la segunda agitación se empleó roca caliza.

Para ésta fase, se diseñó un sistema de dos etapas de agitación; el propósito de la primera agitación es elevar el pH a un valor cercano a 5 con roca filita, se usó un tiempo corto y así poder precipitar Fe, Al y Cu, principalmente; y en la segunda se usó roca caliza para elevar el pH a valores superiores a 7 y precipitar Cd, Mn y Zn.

El procedimiento consistió en dos pruebas, con muestras de drenaje ácido diferentes, la primera utilizando DA-6 y la segunda con agua de la Pileta.

En la prueba con agua de la Pileta, la primera agitación duró 3 horas mientras que la segunda fue de 24 horas. En la prueba con agua de DA-6 la primera agitación fue de 10 horas y la segunda de 24 horas. Al final de ambas pruebas las muestras de solución neutralizada se analizaron y se determinaron las concentraciones de iones mayores y elementos traza.

Se concluyó lo siguiente:

- En la primera agitación con muestra de DAM del punto DA-6 y a valores de pH entre 6 y 6.46 se logra remover la totalidad de Al, Cu, y Fe. Del Cd se remueve entre el 7 y 53 %, del Si entre 73 y 90 % y de Zn entre 0 y 37%, mientras que el Mn permaneció igual. En la segunda agitación a pH entre 7.77 y 8.05, se remueve el 100 % de Cd, de 55 a 91% de Mn y de 98 a 99 % de Zn.



## CAPÍTULO 4.- ANTECEDENTES



- En la prueba que se hizo con el agua de la Pileta, se observó un comportamiento similar a la primera prueba. En la primera agitación se remueve la totalidad de Al, Cu y Fe, entre 9 y 41 % de Cd (con una remoción del 100 % en la muestras PF2), entre 2 y 12 % de Zn y una eliminación entre 14 y 32% de Mn, todo ello a valores de pH entre 6.03 y 6.27. En la segunda agitación, alcanzando valores de pH entre 8.23 y 8.39 se logra la eliminación del Cd del 97%, se elimina 95 a 99% de Zn y de 89 a 97 % de Mn.

En resumen en esta tercera fase se logró determinar que sí es posible incrementar valores de pH que estén en el rango de 5 a 6 con el uso de roca filita y así se pueda precipitar Al, Cu y Fe. Con la caliza se obtuvieron valores por arriba de 7 y con ello, se logró remover metales como: Cd, Mn y Zn.

A partir de las primeras pruebas de agitación, en el presente trabajo, se requiere seguir realizando pruebas de agitación en dos etapas, pero se disminuirán los tiempos de agitación, ya que los que se usaron en estas pruebas fueron tiempos largos, la relación sólido-líquido se bajará a una relación 1:1, ya que en la mina se tiene disponibilidad de material y además se requiere tener una mejor eficiencia que con la relación 1:5 como es la que se usó en el trabajo previo (Goslinga, 2015). Por último se estudiará y se tendrá que evaluar el rendimiento de la roca, para saber cuál es el número de lotes que la misma roca puede tratar, así como hacer un análisis por microscopía electrónica de barrido del residuo sólido después del tratamiento.



# CAPÍTULO 5

## METODOLOGÍA

Con base en los resultados obtenidos por Goslinga (2015), en el que se evaluó la capacidad que tienen las rocas asociadas al yacimiento de neutralizar y remover metales pesados contenidos en el DAM, fue posible plantear el desarrollo de la siguiente fase del proyecto.

El presente trabajo, tal como se planteó en la introducción tiene por objetivo evaluar la eficiencia de neutralización de las rocas filita grafitica y caliza en el DAM mediante pruebas de agitación por lotes. Se denominó como lote a la adición de un volumen específico de DAM a la misma muestra de roca con la que se está realizando la prueba.

Las pruebas se plantearon en tres etapas, todas ellas en medios dinámicos a través de agitación por lotes en el que se usaron matraces Erlenmeyer de 250 mL de capacidad, donde era colocada solución de DAM (para todas las pruebas se usó drenaje ácido del punto DA-6 ya que dicho DAM es el más agresivo con valores de pH por debajo de 3) y muestra de roca, puesta en agitación a temperatura ambiente en un agitador orbital orbital (Modelo: SK-300, Marca: Lab. Companion) a un tiempo determinado. Finalizada la agitación se usó un potenciómetro (Modelo: pH 100, Marca: YSI Environmental) y un conductímetro (Modelo: Oakton, Marca: Eutech Instruments), los cuales median el pH y la conductividad eléctrica (CE) de la solución posterior a la agitación.

En el diseño experimental se describirá a detalle el procedimiento y el objetivo en particular de cada una de las tres etapas.

### 5.1 1ª Etapa de agitación por lotes con roca filita

#### 5.1.1 Objetivo de la prueba

El objetivo de la primera etapa fue determinar el rendimiento que tiene la roca filita grafitica para neutralizar drenaje ácido, mediante pruebas de agitación por lotes. El rendimiento se refiere a la cantidad de drenaje ácido que se puede tratar por unidad de masa. En primera instancia se busca elevar el pH del DAM a valores superiores a 5 en un tiempo de hora y media de agitación, ya que a estos valores de pH alcanzados, se tendría la precipitación de elementos traza tales como: Fe, Al y Cu (Younger, *et al.*, 2002; Lee, *et al.*, 2002; Romero, *et al.*, 2007) principalmente.



## CAPÍTULO 5.- METODOLOGÍA



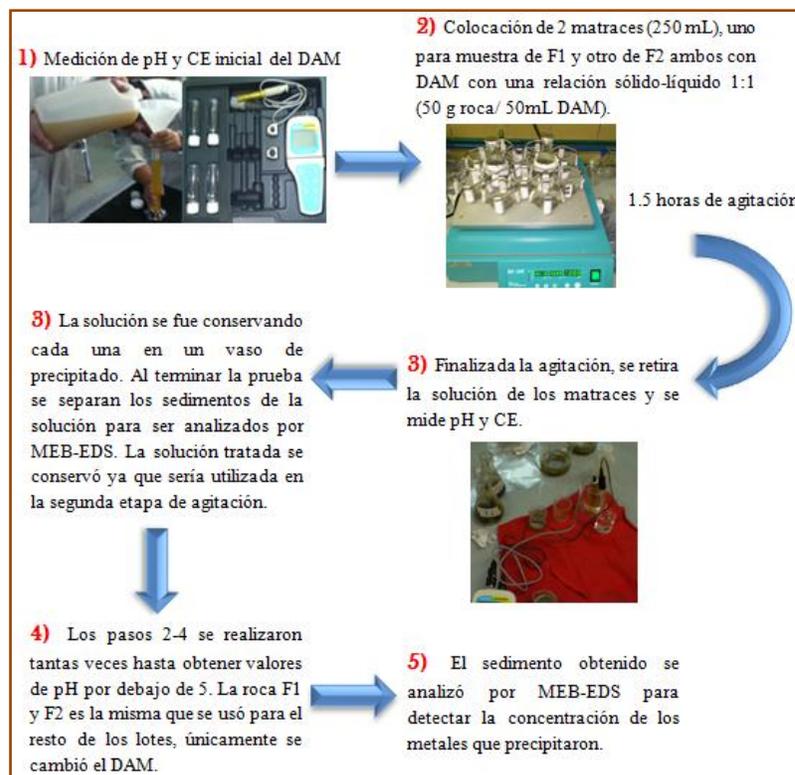
En esta prueba se trabajó con filita (F1 y F2) a una granulometría de #-4 +6 (4.75 a 3.35 mm), este tamaño de partícula se seleccionó considerando que la muestra se pudiera mantener en movimiento dentro del matraz a 200 rpm y con ello lograr un mejor contacto con el DAM. En cuanto a la relación sólido-líquido, se optó por usar una relación 1:1 (50 g roca/50 mL DAM) ya que se tiene disponibilidad suficiente de la roca en la mina, y además se desea tener una mejor eficiencia que con la relación 1:5 que se usó en las pruebas previas realizadas por Goslinga (2015). El tiempo de agitación fue de hora y media, un tiempo menor comparado con las pruebas realizadas anteriormente (Goslinga, 2015).

De esta manera, los parámetros que se establecieron para la primera etapa de agitación, se muestran a continuación (Tabla 5.1).

**Tabla 5.1. Parámetros finales para la 1ª etapa de agitación**

Muestras de roca	filita (F1 y F2)
Muestra de DAM	DA-6
Granulometría	Tamaño #-4+6
Tiempo de agitación	1.5 horas de agitación de F1 y F2
Relación Sólido-Líquido	Agitación: 1:1 (50 g de roca : 50 ml DA)

A continuación se muestra un diagrama general del procedimiento de la prueba (Figura 5.1).



**Figura 5.1. Diagrama general de la primera etapa de agitación**



### 5.1.2 Tiempo óptimo de agitación

#### *Pruebas preliminares*

Para establecer el tiempo óptimo de agitación de hora y media se realizaron dos pruebas preliminares, la primera prueba preliminar se hizo para un tiempo de una hora, con incrementos de 15 minutos y la segunda prueba fue de una hora y media, primero agitando una hora de manera continua y una vez finalizada la agitación, se dio un tiempo para la estabilización de la solución y sedimentación de las partículas para hacer la medición de pH y CE, posteriormente la solución fue puesta nuevamente en agitación con un tiempo de media hora.

A continuación se describe el procedimiento de la primera prueba preliminar:

Se midieron los valores iniciales de pH y CE del DAM.

Se usaron dos matraces Erlenmeyer de 250 mL (se etiquetaron, uno con la palabra “F1” y el otro “F2” para diferenciarlos), en ellos se añadieron 50 g de roca F1 y 50 g de roca F2 cada uno a su matraz correspondiente.

También a cada matraz se le adicionó 50 mL de DAM, y los dos matraces se pusieron en agitación en un agitador durante un tiempo de 15 minutos a 200 rpm.

Una vez finalizada la agitación las muestras se retiraron cuidadosamente, se pasaron a un vaso de precipitado de 50 mL y se hizo la medición de los parámetros pH y CE de la solución. La misma solución nuevamente fue puesta en agitación por un tiempo de 15 minutos a 200 rpm y de igual manera se hizo la lectura de pH y CE.

Las pruebas de agitación se continuaron con incrementos de 15 minutos, hasta completar el tiempo de una hora y al concluir la última agitación se midió el pH y CE final.

En la segunda prueba preliminar la metodología fue similar a la primera.

Se pesaron 50 g de roca filita (F1 y F2) y cada una se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. A cada matraz se le adicionó 50 mL de DAM. Los dos matraces se pusieron en agitación en un agitador orbital durante una hora de agitación a 200 rpm.

Una vez terminada la agitación las muestras se retiraron cuidadosamente, se pasaron a un vaso de precipitado de 50 mL y se dejaron sedimentar, para posteriormente medir pH y CE.

La solución nuevamente se colocó en el matraz de 250 mL y se puso en agitación media hora. Terminada la agitación las muestras se retiraron cuidadosamente, se pasaron a un vaso de precipitado de 50 mL, se dejaron sedimentar y se hizo la lectura de pH y CE.



Se concluyó la segunda prueba preliminar.

### 5.1.3 Procedimiento para la agitación con roca filita

El procedimiento consistió en hacer interactuar la filita con DAM a temperatura ambiente en matraces de 250 mL por una hora y media de agitación (dicho tiempo se determinó en las pruebas preliminares). Se colocó el primer lote es decir, se colocaron 50 g de roca F1 con 50 mL de DAM y 50 g de roca F2 con 50 mL de DAM, cada una en un matraz (Figura 5.2).



*Figura 5. 2. Muestra de roca filita (F1 y F2)*

Los dos matraces se pusieron en agitación en un agitador orbital durante un tiempo de hora y media a 200 rpm, la importancia de la velocidad de agitación fue para mantener los sólidos en suspensión durante la agitación (Figura 5.3).



*Figura 5. 3. Muestras de F1 y F2 en agitación*

Finalizada la agitación, cada muestra se retiró cuidadosamente y se pasaron a un vaso de precipitado de 50 mL y se dio un tiempo a que se asentaran las partículas y se estabilizara la solución. Se midieron los valores de pH y CE de la solución y se registraron los resultados obtenidos y así finalizó el primer lote.



La solución tratada se conservó en un vaso de precipitado (uno para cada muestra), ya que sería utilizada posteriormente en la segunda etapa de agitación con roca caliza.

La solución se separó por decantación de los sedimentos, que también se conservaron para su posterior análisis por Microscopía Electrónica de Barrido Acoplada con Espectrometría de Rayos X por Energía Dispersa (MEB-EDS).

Una vez separada la solución del primer lote, al matraz (con la misma muestra de roca), se agregó un nuevo volumen de DAM (50 mL), para ponerlo nuevamente en agitación por el mismo tiempo; siendo éste el segundo lote.

La solución se juntó con la del lote anterior en el vaso de precipitado y los sedimentos se juntaron también con los del lote anterior. Se repitió el ciclo con el mismo matraz y muestra de roca, agregando para cada lote 50 mL de DAM.

La prueba concluyó cuando la solución después de la agitación registró valores de pH menores a 5.

## 5.2 2ª Etapa de agitación por lotes con roca caliza

### 5.2.1 Objetivo de la prueba

Una vez que se trató el DAM con la roca filita, se continuó con esta segunda etapa cuyo objetivo es evaluar la eficiencia que tiene la roca caliza para llevar el pH de la solución tratada de la etapa anterior (de  $\text{pH} \geq 5$ ), a valores superiores a 7. Para ello se trabajó con la solución neutra que quedó en la etapa anterior (la solución tratada únicamente se usó en la prueba final y no en la prueba preliminar) y se aplicó un tiempo de agitación mayor (8 horas), para alcanzar los valores de pH deseados y asegurar la precipitación de: Cd, Mn y Zn (Nuttall., Younger, 2000; Lee, *et al.*, 2002; Mayes, *et al.*, 2009; Silva, *et al.*, 2012).

De esta manera, los parámetros que se establecieron para la segunda etapa de agitación, se muestran a continuación (Tabla 5.2).

*Tabla 5. 2. Parámetros finales para la 2ª etapa de agitación*

Muestras de roca	caliza
Muestra de DAM	DA-6
Granulometría	Tamaño #-4+6
Tiempo de agitación	8 horas de agitación
Relación Sólido-Líquido	Agitación: 1:1 (50 g de roca : 50 ml DAM)



A continuación se muestra el diagrama general de la segunda etapa de agitación (Figura 5.4)

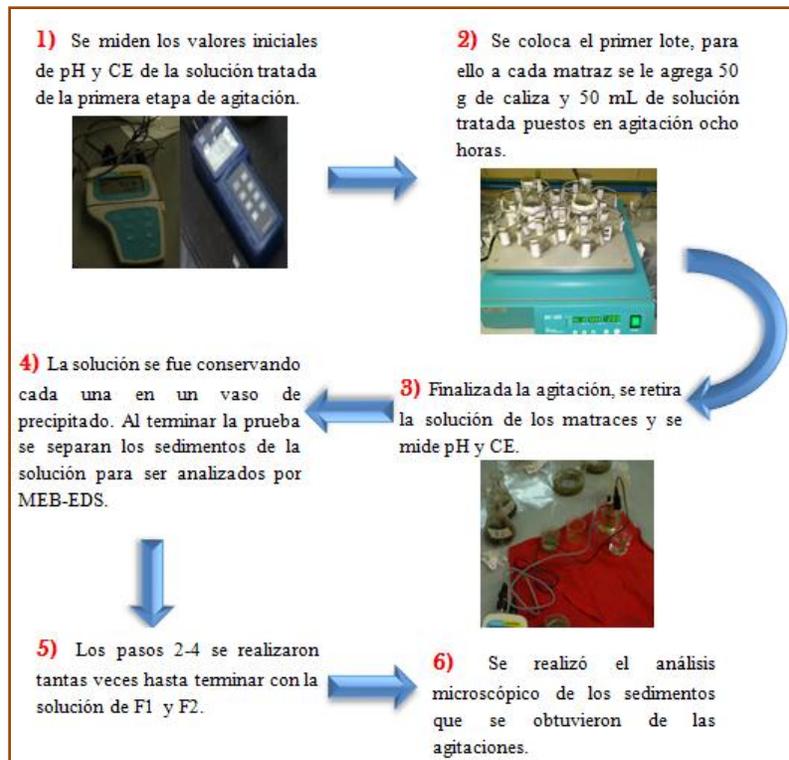


Figura 5.4. Diagrama general de la segunda etapa de agitación

## 5.2.2 Tiempo óptimo de agitación

### *Prueba preliminar*

Para determinar el tiempo óptimo de agitación de 8 horas en esta segunda etapa, se realizó una prueba preliminar, la cual consistió en una primera agitación con roca filita a un tiempo de hora y media para alcanzar un pH de 5 y la solución neutra obtenida pasaría a una segunda etapa de agitación, ahora con roca caliza, para ello se probaron diferentes tiempos de agitación. Para la prueba se empleó: roca filita (F1 y F2), caliza y DAM y se usaron los mismos parámetros que en la etapa anterior: relación sólido-líquido 1:1 y una granulometría de #4+6): A continuación se describe el procedimiento de la prueba preliminar del primer lote.

### *1ª Agitación con filita*

Se hizo la medición inicial del pH y CE del DAM. Se colocó el primer lote y para ello primero se pesaron 50 g de roca F1 y F2, colocándose cada una en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y a cada matraz se adicionó 50 mL de DAM.



Los dos matraces se pusieron en agitación en un agitador orbital durante un tiempo de hora y media a 200 rpm. Una vez terminada la agitación las muestras se retiraron cuidadosamente, se transfirieron a un vaso de precipitado de 50 mL, se dejaron sedimentar y se hizo la medición de pH y CE, la solución se conservó para la segunda agitación y así concluyó la primera agitación con filita.

### ***2ª Agitación con caliza***

A partir de la solución neutra que quedó de la agitación con filita, se comenzó la segunda etapa de agitación, para ello se realizaron 5 pruebas a diferentes tiempos de agitación.

En la prueba 1 se estableció un tiempo de dos horas y media, en la prueba 2 a cuatro horas, en la prueba 3 a seis horas, en la prueba 4 y 5 a ocho horas.

### **5.2.3 Procedimiento para la agitación con roca caliza**

En esta prueba final de agitación por lotes con caliza ahora sí se usó la solución tratada que se conservó de la primera agitación de F1 y F2 de la primera etapa. Se tomaron 50 mL de solución neutra de F1 y F2 y se midieron los valores de pH y CE.

Se comenzó con el primer lote, para ello se usaron dos matraces de 250 mL, uno para la solución de F1 y otro para la solución de F2, en ellos se adicionaron 50 g de roca caliza a un tamaño de #4+6. Los matraces se etiquetaron, uno con la abreviación “CF1” y otro con “CF2” para identificar cada muestra correspondiente a F1 y a F2 con roca caliza (C).

Posteriormente a cada matraz se le adicionó 50 mL de solución tratada, en el matraz con la etiqueta “CF1” se le agregó la solución de F1 y al matraz “CF2” se le agregó la solución de F2. Los dos matraces fueron puestos en agitación durante un tiempo de ocho horas a 200 rpm.

Finalizada la agitación, las muestras se retiraron cuidadosamente y se transfirieron a un vaso de precipitado de 50 mL se dejó estabilizar la solución y se hizo la medición de pH y CE.

La solución se fue conservando en un vaso de precipitado, separando el sedimento, el cual sería analizado posteriormente mediante Microscopía Electrónica de Barrido Acoplada con Espectrometría de Rayos X por Energía Dispersa (MEB-EDS) para identificar la concentración de Cd, Mn y Zn precipitado en el sedimento.

Se realizó un cierto número de lotes (número de adiciones de solución tratada que se hicieron a la misma muestra de roca) hasta terminar con el volumen de la solución tratada de F1 y F2.

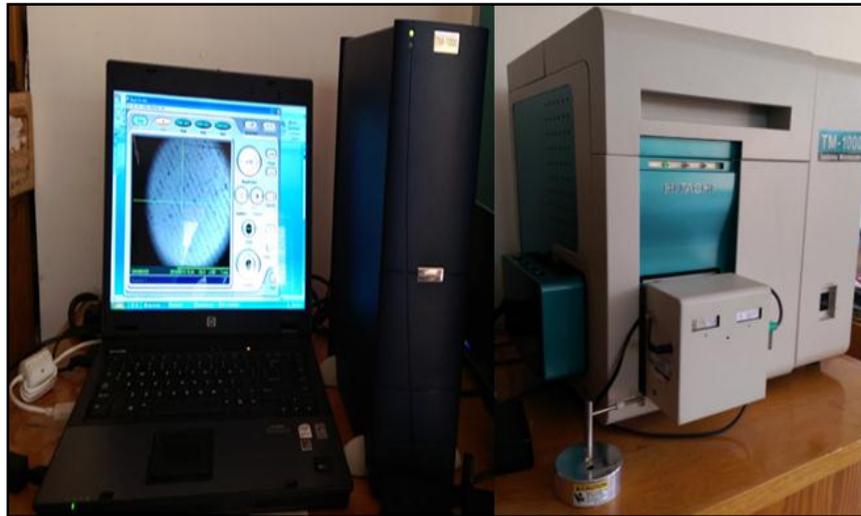


### 5.3 Análisis de muestras de sedimento de la 1ª y 2ª etapa de agitación

#### *Microscopia Electrónica de Barrido Acoplada con Espectrometría de Rayos X*

El objetivo del análisis de las muestras de sedimento en la 1ª y 2ª Etapa por microscopia fue identificar los elementos más abundantes (principalmente metales y metaloides) que se han precipitado o retenido; y los valores obtenidos poderlos asociar con la remoción de los metales a partir del DAM por el proceso de neutralización que se efectúa.

Para ello se realizó el análisis de las muestras mediante Microscopia electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) con ayuda de un microscopio “SEM” modelo TM-100, marca HITACHI (Figura 5.5).



*Figura 5. 5. Microscopio electrónico de barrido marca Hitachi TM1000, se encuentra acoplado a un CPU y una computadora portátil HP que tiene instalado el software de aplicación.*

El equipo consiste en un cuerpo principal formado por una cámara blindada, un emisor de electrones, un detector de rayos X, lentes condensadores de las partículas y objetivos (lentes de aumento) con un magnificador de aumento de 20 X hasta 10,000 X. Las muestras se montan sobre una platina con movimiento en los ejes X y Y controlada por un control digital.

El aparato cuenta con un procesador de datos, una bomba de vacío que evacua el aire de la cámara blindada y una Laptop por medio de la cual se capturan las imágenes y los datos.



## CAPÍTULO 5.- METODOLOGÍA



El procedimiento para el análisis de las muestras fue el siguiente:

Tanto en la primera etapa de agitación por lotes usando filita, como en la segunda etapa con caliza, las rocas (grava) que se usaron en los matraces ambos con granulometría de #-4+6 se conservaron, al igual que los sedimentos que se obtuvieron al realizar las agitaciones (Figura 5.6 y 5.7) con el fin de conocer los elementos de interés (Fe, Al, Cu, Cd, Mn y Zn) que precipitaron.

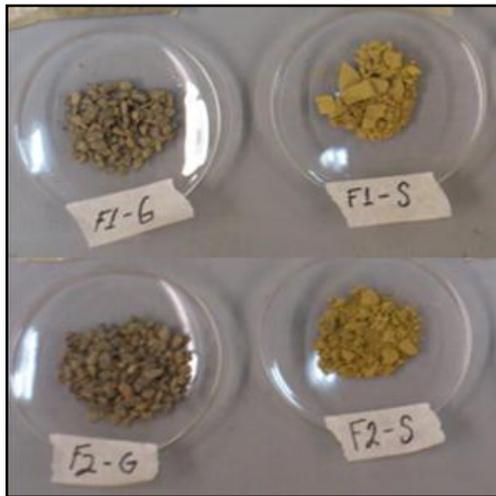


Figura 5. 6. Grava y sedimento de F1 y F2

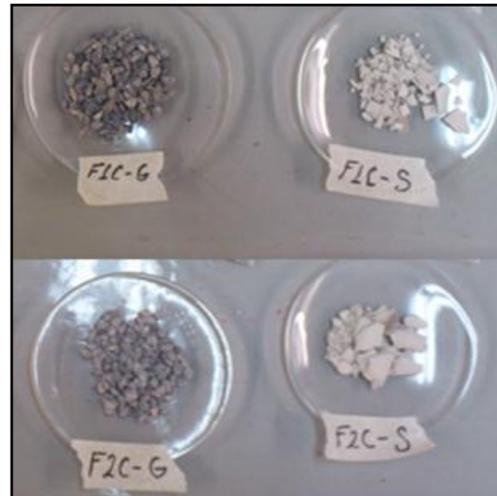


Figura 5. 7. Grava y sedimento de F1C y F2C

Las muestras se molieron a #200 y a cada muestra se le asignó una clave para poder identificarlas (Tabla 5.3).

Tabla 5. 3. Clave de las muestras de roca residual y sedimento

Muestra	Clave
<b>1ª Etapa de agitación</b>	
filita 1- roca (Grava)	F1-G
filita 2- roca (Grava)	F2-G
filita 1- sedimento	F1-S
filita 2- sedimento	F2-S
<b>2ª Etapa de agitación</b>	
caliza (para filita1) - roca	F1C-G
caliza ( para filita 2)- roca	F2C-G
caliza (para filita 1)- sedimento	F1C-S
caliza (para filita 2)- sedimento	F2C-S



## CAPÍTULO 5.- METODOLOGÍA



Estando en el equipo, se hizo el encendido de la Laptop HP y posteriormente del microscopio. En la computadora se creó una carpeta en la que se guardaron los archivos.

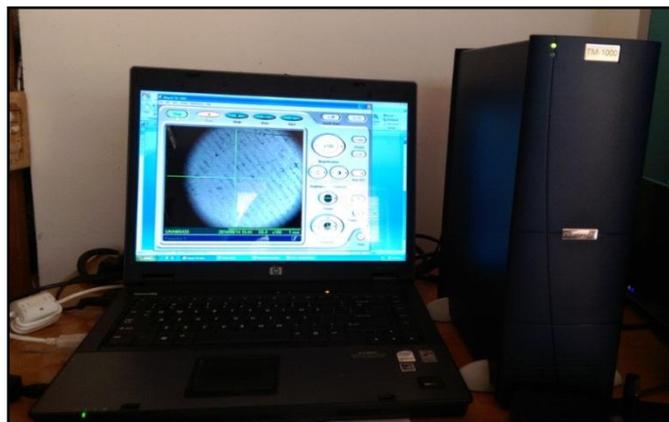
Con ayuda de una espátula de laboratorio, se tomaron 5 g de muestra y se colocó cuidadosamente en la platina como se muestra en la Figura 5.8.



*Figura 5. 8. Colocación de muestra en la platina*

Se activó el microscopio con la opción “Exchange” y se abrió el programa del microscopio “TM-1000”.

Una vez que se abrió el programa (TM-1000), se esperó a que se activaran los controles y se cargara la imagen. Con ayuda del control, se buscó la partícula que se quiso analizar y se definen los aumentos, foco y contraste (Figura 5.9).



*Figura 5. 9. Imagen de la partícula en el programa TM-100*



Una vez que se definió la partícula se tomó la fotografía y se guardó con la opción “Quick Save”, se nombró la imagen y se guardó en la carpeta.

Ya que se guardó la imagen, se prendió el procesador y se esperó unos minutos a que estuviera listo, se abrió el programa del procesador “Swifted-TM BETA” y se eligió la opción “Play” para que se éste analizara la partícula.

Por último se eligió la opción File → Export to Word, se guardó el proyecto y se repitió el mismo procedimiento con cada muestra. Se hizo el análisis de las 8 muestras y se obtuvo la micrografía y el espectro de cada partícula analizada.

### **5.4 Etapa final de agitación en dos pasos**

#### **5.4.1 Objetivo de la prueba**

El objetivo de esta última etapa fue evaluar la remoción de los metales contenidos en el DAM mediante un sistema de agitación que permitiera alcanzar valores de pH por arriba de 7.

El sistema se basó en el diseño de un proceso de agitación en dos pasos, el primero consistió en la agitación de DAM con muestras de filitas gráficas (F1 y F2) con el propósito de elevar el pH a un valor por arriba de 5 en un tiempo de dos horas y así tener la mayor remoción de hierro, aluminio y cobre principalmente; posteriormente la solución se separaría de las muestras de roca para ser agitada en el segundo paso, pero ahora con muestras de caliza y así elevar el pH a valores superiores a 7 y lograr la eliminación de cadmio, manganeso y zinc. Las soluciones tratadas en ambos pasos del sistema se analizaron mediante ICP-EOS para determinar la concentración de los elementos traza de interés.

Las pruebas se realizaron con los parámetros que dieron mejor resultados en las etapas anteriores, la granulometría de la roca filita fue #-4 a +6 (4.75 a 3.35 mm), la relación sólido-líquido fue 1:1 y el tiempo de agitación para la primera etapa fue de dos horas (cabe mencionar que en la primera etapa se usó un tiempo de hora y media, pero para esta tercera etapa de pruebas se le dio media hora más de agitación para elevar más el pH y asegurar la precipitación de los metales) y para la segunda agitación de ocho horas.

Una variante adicional para elevar el pH en menor tiempo durante la segunda agitación con caliza, fue utilizar una granulometría más fina, entre malla #-10 a +20 (2.0 a 0.85 mm), a fin de tener mayor superficie de contacto y lograr mayor disolución de la calcita.



### 5.4.2 Diseño experimental en dos pasos

A continuación se muestra un esquema del diseño experimental en dos pasos, mostrando los parámetros establecidos a usar (Figura 5.10).

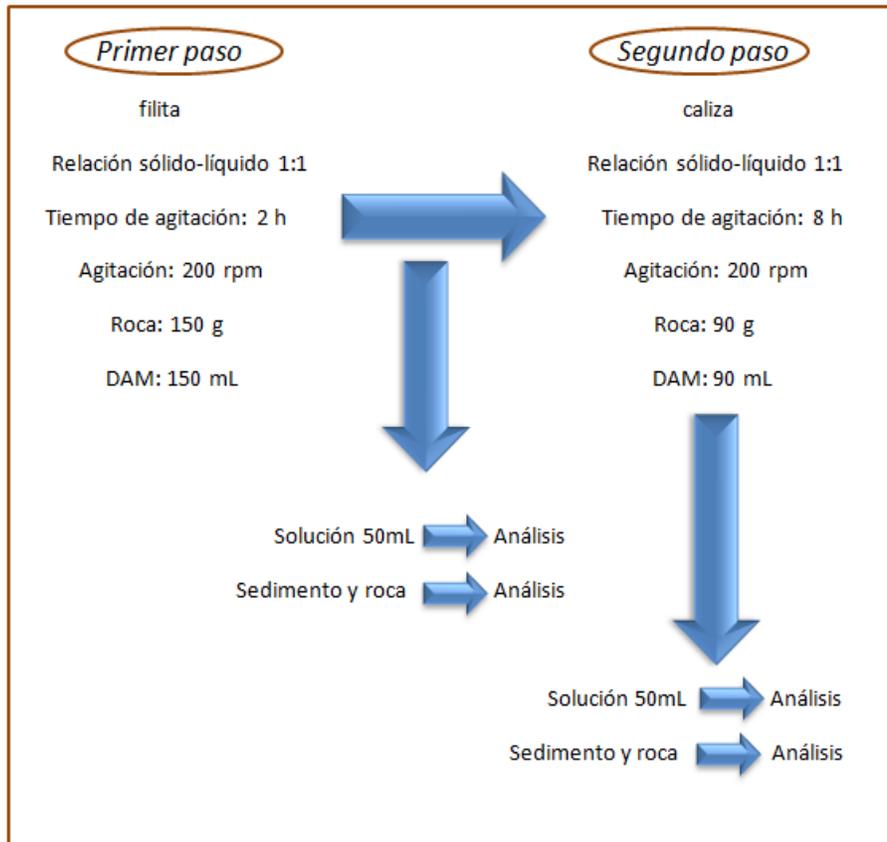


Figura 5. 10. Diseño experimental del proceso de agitación en dos etapas

Primer paso: El primer paso consistió en agitar DAM con muestras de roca filita (F1 y F2) con una relación sólido-líquido 1:1 (150 g roca/150 mL DAM), por un tiempo de 8 horas de agitación. Finalizada la agitación se midió pH y CE y se tomaron 50 mL de solución y se centrifugó y se filtró para ser analizada por ICP-EOS, la solución restante se conservó para el segundo paso.

Segundo Paso: De la solución restante del primer paso únicamente se tomaron 90 mL de solución y se agregaron 90 g de roca caliza, ésta se agitó por un tiempo de ocho horas a 200 rpm y una vez finalizada la agitación se midió el pH y CE y se tomaron 50 mL para análisis. El diseño consideró 50 mL de pérdidas (ya que las rocas tienen la capacidad absorción), para asegurar el volumen de solución requerido para el análisis. A continuación se describe el procedimiento de la agitación en dos pasos a detalle.



### 5.4.3 Procedimiento para la agitación en dos pasos

En la prueba se utilizaron dos matraces para cada muestra, dividiendo el peso de 150 g entre los dos, de tal forma que cada matraz se preparó con 75 g de roca filita (F1 y F2). Para la caliza se prepararon también dos matraces por muestra, con 45 g de roca por cada matraz para completar los 90 g del diseño (Tabla 5.4).

*Tabla 5. 4. Parámetros establecidos en la prueba final del proceso de agitación en dos pasos*

Muestras de roca	Primera agitación: filita (F1 y F2) Segunda agitación: caliza (C)
Muestra de DAM	DA-6
Granulometría	Primera agitación tamaño: #-4+6 para F1, F2 y F2d Segunda agitación tamaño: #-10+20 para C1, C2 y C2d
Tiempo de agitación	Primera agitación: 2 horas Segunda agitación: 8 horas
Relación Sólido/Líquido	Primera agitación: 1:1 (150 g de roca/150 mL DAM) (cada muestra dividida en dos matraces de 75 g) Segunda agitación 1:1 (90 g de roca/90 ml solución tratada) (cada muestra dividida en dos matraces de 45 g)

Una vez definidos los parámetros experimentales, se continuó el procedimiento para el primer lote.

#### *Primer paso de agitación*

En un vaso de precipitado se agregaron 40 mL de DAM y se midieron los valores iniciales de pH y CE con el propósito de saber cuál es el pH inicial del drenaje ácido con el que se van a realizar las pruebas. Para realizar los lotes se usaron 7 matraces Erlenmeyer de 250 mL cada uno etiquetado para poder diferenciarlos y en ellos se le añadieron:

1. 75 g de roca F1
2. 75 g de roca F1
3. 75 g de roca F2
4. 75 g de roca F2
5. 75 g de roca F2-Duplicado (F2d)
6. 75 g de roca F2-Duplicado (F2d)
7. 150 ml de DAM-Blanco 1 (Bco1)

El matraz 1 y 2 tuvo la nomenclatura F1, el matraz 3 y 4 F2, el matraz 5 y 6 F2d y el matraz 7 Bco1 (Figura 5.11).

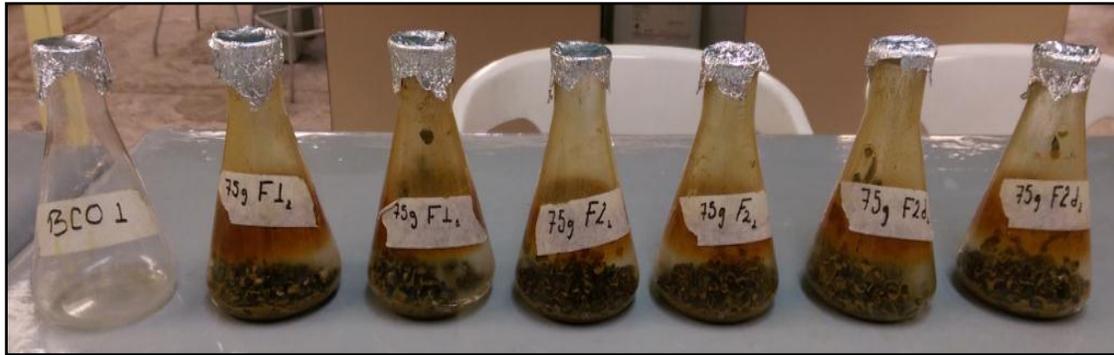


Figura 5. 11. Muestras de F1, F2, F2d y Bco1 para la 1ª agitación

A cada matraz con muestra de roca (F1, F2 y F2d\*) se le añadió 75 mL de DAM y el Blanco1 (Bco1)\* se mantuvo igual con los 150 mL de DAM.

\* F2d (corresponde a un duplicado de la muestra F2)

\* Bco1 (un blanco hace referencia a solo usar drenaje ácido sin roca).

Los 7 matraces se pusieron en agitación a un tiempo de dos horas a 200 rpm en el agitador orbital.

Una vez terminado el tiempo de agitación, las muestras se retiraron del agitador orbital, y cada una se pasó a un vaso de precipitado, juntando la solución total de F1, F2, F2d y el blanco 1 dando un volumen de 150 mL por muestra. Se dejó un tiempo para estabilizar la solución y se midió pH y CE de cada muestra.

Se tomaron 50 mL de solución de cada muestra (F1, F2, F2d y blanco 1) y ésta se colocó en un vial para centrifugarlo por un tiempo de 15 minutos a 4,400 rpm (equipo Eppendorf Centrifuge 5702), y así poder separar la mayoría de las partículas en suspensión. Es decir se centrifugaron 4 viales con 50 mL cada uno.

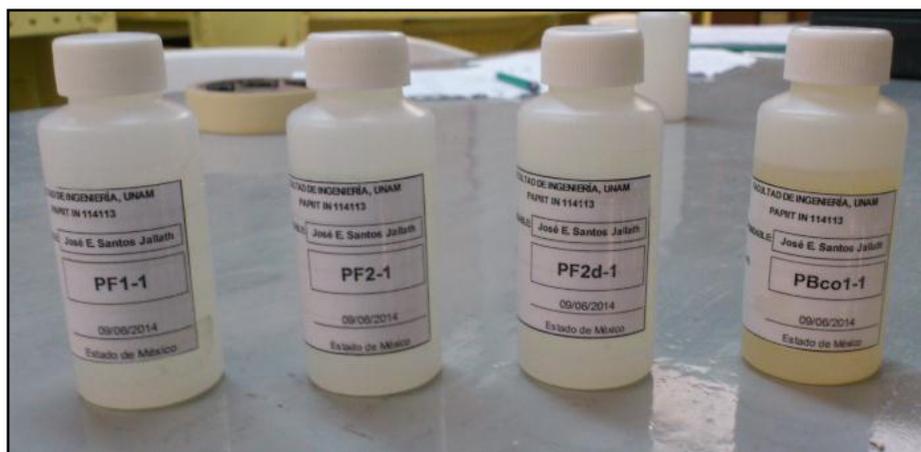
La solución sobrante de cada vaso de precipitado (100 mL) pasaría al segundo paso de agitación en la que únicamente se usarían 90 mL.

Ya concluido el centrifugado se continuó con la etapa de filtrado, en la que se emplearon membranas de nailon con un diámetro de 47 mm y un tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  insertadas en un matraz Kitazato y por medio de una bomba, generarle un vacío al matraz y obtener la solución filtrada (Figura 5.12).



*Figura 5. 12. Etapa de filtrado con ayuda de una bomba de vacío*

Una vez terminada la filtración de cada solución (F1, F2, F2d y Bco1), éstas se colocaron en envases de plástico de 60 mL debidamente etiquetados con la información de la muestra, para ser llevados a analizar por ICP-EOS (Figura 5.13).



*Figura 5. 13. Preparación de las muestras de la 1ª agitación para un posterior análisis*

Ya que se tuvieron los recipientes etiquetados con la solución, se almacenaron en refrigeración para evitar la actividad de bacterias y mantener el pH constante sin ninguna variación.

Se continuó con el segundo pasó de agitación.



### *Segundo Paso de agitación*

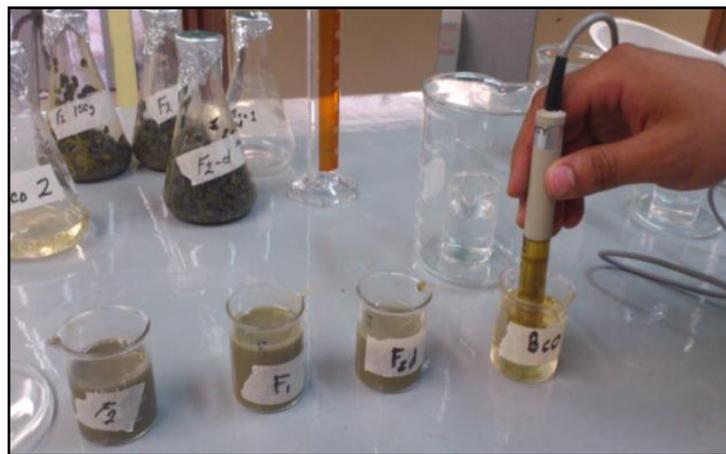
Para el segundo paso de agitación se empleó roca caliza a una granulometría de #-10+20, se usaron 7 matraces Erlenmeyer de 250 mL, a 6 matraces se le agregaron 45 g de caliza y se dejó un matraz vacío para un Bco2. Los matraces se etiquetaron con la nomenclatura: CF1, CF2, CF2d y Bco2 (Figura 5.14).



*Figura 5. 14. Muestras de F1, F2, F2d y Bco1 para la 2ª agitación*

De la solución sobrante (100 mL) que quedaron de la primera agitación de F1, F2 y F2d y Bco1, se tomaron 45 mL de solución por muestra y fueron añadidas a los matraces con caliza y los 90 mL de DAM del Bco1 se añadieron al matraz del Bco2. Los matraces se pusieron en agitación por 8 horas a 200 rpm.

Terminada la segunda agitación, las muestras se retiraron, se pasaron a un vaso de precipitado, se dejaron sedimentar y se hizo la medición de los parámetros pH y CE (Figura 5.15).



*Figura 5. 15. Medición de pH y CE en la solución*



## CAPÍTULO 5.- METODOLOGÍA



De cada muestra se tomaron 50 mL de solución y se colocaron en viales para ser centrifugados por un tiempo de 15 minutos a 4,400 rpm (Figura 5.16 y 5.17).



*Figura 5.16. Muestras puestas en la centrifuga Eppendorf Centrifuge 5702*



*Figura 5.17. Muestras listas para ser centrifugadas*

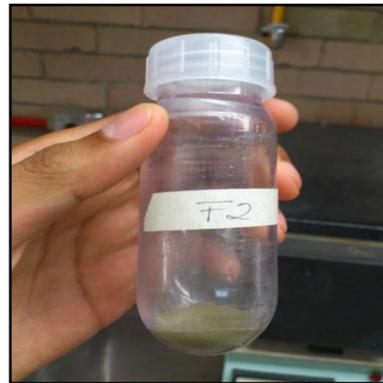


*Figura 5.18 Matraz kitazato acoplado a una bomba de vacío*

Posteriormente las muestras se filtraron (Figura 5.18-5.20).



*Figura 5.19. Solución lista para ser filtrada*



*Figura 5.20. Residuo que quedó después del filtrado*

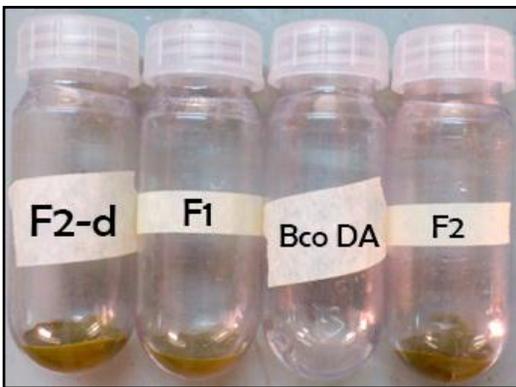


Las muestras ya filtradas, se almacenaron en envases de plástico debidamente etiquetados con la información de la muestra y se colocaron en refrigeración (Figura 5.21).

*Figura 5. 21. Muestra de la 1ª agitación en envases de plástico de 60 ml para análisis*



La solución y el residuo restante de los matraces y de los recipientes que fueron centrifugados y posteriormente filtrados se desecharon (Figura 5.22).



*Figura 5. 22. Residuo sólido después del filtrado*

Las muestras se mandaron a analizar para determinar elementos traza por espectrometría de plasma inductivamente acoplado (ICP-EOS).

El procedimiento que se describió del primer paso de agitación y del segundo paso únicamente fue para un lote, el mismo ciclo se aplicó para los lotes restantes de manera continua.

La prueba terminó hasta observar la pérdida de capacidad de neutralización de la filita y caliza. Se realizaron tantos números de muestras (lotes) hasta tener valores de pH por debajo de 5 para el primer paso de agitación y valores menores a 7 para el segundo paso de agitación.



A continuación se muestra las claves de las muestras (Tabla 5.5).

*Tabla 5. 5. Clave de las muestras de la 1ª y 2ª agitación para análisis*

<b>1ª Agitación</b>	<b>2ª Agitación</b>
PF1 - 1	PCF1 - 1
PF2 -1	PCF2 - 1
PF2d - 1	PCF2d - 1
PBco1 – 1	PBco2 - 1
<b>El número después del guion indica el número de lote</b>	

#### **5.4.4 Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Plasma por Inducción**

Las muestras obtenidas de la prueba final del proceso de agitación en dos pasos, se analizaron mediante ICP-EOS (Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Plasma por Inducción), para la determinación de los elementos traza presentes en la solución (Fe, Al, Cu, Mn, Cd y Zn).



# CAPÍTULO 6

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 1ª Etapa de agitación por lotes con roca filita

#### 6.1.1 Tiempo óptimo de agitación

##### *Primer prueba preliminar*

Para la determinación del tiempo óptimo de agitación, se hicieron agitaciones con incrementos de 15 minutos hasta completar una hora y se obtuvieron resultados favorables (valores de pH cercanos a 6). Los resultados del pH, CE y T inicial del DAM se muestran a continuación (Tabla 6.1):

*Tabla 6. 1. Valores iniciales del DAM*

<i>Valores iniciales</i>	
Parámetros	DA
pH	2.32
CE[mS/cm]	10.37
T[°C]	13.9

El pH inicial del DAM fue de 2.32, con base en el valor obtenido, se hizo la agitación con incrementos de 15 minutos con F1 y F2 (Tabla 6.2).

*Tabla 6. 2. Tiempo óptimo de agitación con incrementos de 15 minutos*

Tiempo de Agitación acumulado (minutos)	Parámetros	F1	F2
15	pH	4.82	4.06
	CE	9.45	9.67
30	pH	5.91	5.22
	CE	8.08	8.62
45	pH	6.14	5.75
	CE	7.71	8.17
60	pH	6.44	6.10
	CE	7.45	7.83

En la Tabla 6.2 se observa cómo los valores de pH van aumentando conforme se incrementa el tiempo de agitación, durante los primeros 15 minutos se obtienen valores de pH de 4.82 para F1 y 4.06 para F2. Al llegar al tiempo de una hora se obtuvo un pH de 6.44 de F1 y 6.10 de F2.



En la Tabla 6.2 se observa cómo los valores de pH van aumentando conforme se incrementa el tiempo de agitación, durante los primeros 15 minutos se obtienen valores de pH de 4.82 para F1 y 4.06 para F2. Al llegar al tiempo de una hora se obtuvo un pH de 6.44 de F1 y 6.10 de F2.

### Segunda prueba preliminar

En la segunda prueba preliminar, se hizo el procedimiento en dos pasos, primero una agitación de una hora y posteriormente se le dio media hora más de agitación (Tabla 6.3).

Tabla 6. 3. Tiempo óptimo de hora y media de agitación

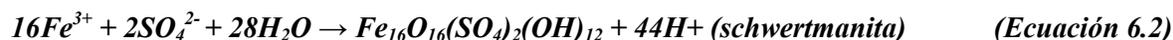
Tiempo (minutos)	Parámetros	F1	F2
60	pH	6.06	5.73
	CE [mS/cm]	7.70	8.21
30	pH	6.39	6.36
	CE [mS/cm]	7.52	7.69

En la primera agitación de una hora se muestra que se alcanzan valores de pH cercanos a 6. Sin embargo, se le dio un incremento de media hora más de agitación, para asegurar alcanzar un pH por arriba de 6 y así se tenga segura la precipitación de los elementos trivalentes en forma de hidróxidos (Fe y Al).

### 6.1.2 Agitación con roca filita

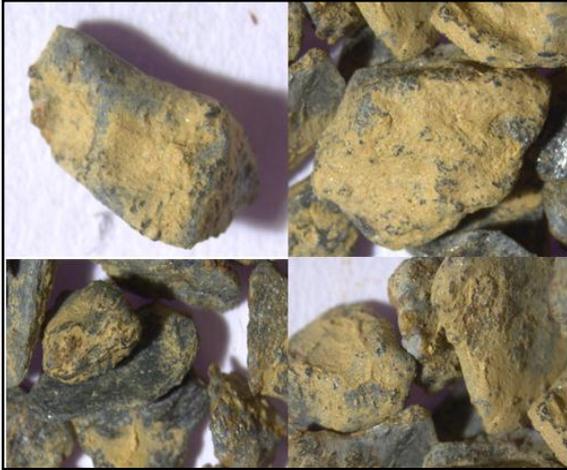
En la primera etapa de agitación por lotes se empleó roca filita (F1 y F2). En esta prueba se buscó incrementar el pH del DAM por arriba de 5 en un tiempo de hora y media de agitación, hasta lograr neutralizar la solución. Se lograron obtener 29 lotes con valores de pH > 5, en los últimos lotes 27, 28 y 29 (Ver Tabla 6.5) se observa que la roca va perdiendo capacidad de neutralización debido a un recubrimiento en la superficie el cual es producto de los precipitados de hidróxidos de hierro (Fe (OH)<sub>3</sub>) (color amarillo ocre) como se observa en las Figuras 6.1-6.4.

Este recubrimiento es producto de la precipitación del Fe<sup>3+</sup> en forma de hidróxidos (Fe(OH)<sub>3</sub>) y oxihidróxidos (FeOOH) de hierro. Sin embargo, los hidróxidos mediante una reacción de hidrólisis pueden formar minerales secundarios como la jarosita y la schwertmanita en los que hay una sustitución del radical OH-por el sulfato y se forma hidroxisulfato (Ecuaciones 6.1 y 6.2). Los procesos de hidrólisis también producen acidez, la cual contribuye también a bajar el pH.





Por lo general, a pH entre 2.3 a 3.5 el ion férrico por hidrólisis precipita como hidróxido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  lo que provoca un descenso del pH. Algunos cationes férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) que no precipitan en la solución, pueden seguir oxidando y formar nuevamente iones ferrosos, sulfato e hidrógeno.



*Figura 6. 1. Recubrimiento de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en F1*



*Figura 6. 2. Recubrimiento de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en F2*



*Figura 6. 3. Recubrimiento de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en CF1*



*Figura 6. 4. Recubrimiento de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en CF2*



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Fue posible neutralizar 29 lotes de F1 y F2. A continuación se muestra los resultados del primer lote (Tabla 6.4).

*Tabla 6. 4. Valores de pH y CE del primer lote*

Parámetros	1ª Etapa de agitación		
	Lote 1		
pH	DAM	F1	F2
CE[mS/cm]	2.38	6.04	6.02
T [°C]	10.09	7.64	7.82
	19.4	18.6	18.7

El pH del agua ácida con la que se realizaron las pruebas dio un valor de 2.38, y la conductividad eléctrica fue de 10.09 mS/cm a una temperatura de 19.4°C. A partir de ese valor se colocó el primer lote y en un tiempo de hora y media la F1 alcanzó un valor de 6.04 de pH y una CE de 7.64 mS/cm, y la F2 obtuvo un pH de 6.02 y una CE de 7.82 mS/cm, por lo que se demostró que en un tiempo de 1.5 horas es suficiente para neutralizar la solución y tener valores de pH mayores a 5.

A partir del primer lote se repitió el mismo procedimiento, hasta lograr tratar 29 lotes (29 adiciones de DAM a la misma muestra de roca manteniendo los mismos parámetros, relación sólido-líquido, granulometría y tiempo de agitación).

Al término de cada lote, se realizó la medición de pH y CE, y la solución obtenida de cada lote, se conservó y se separó por decantación, separando el sedimento de la solución, para un posterior análisis por Microscopía Electrónica de Barrido Acoplada con Espectrometría de Rayos X por Energía Dispersa (MEB-EDS).



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Tabla 6. 5. Valores obtenidos de pH y CE de los 29 lotes de F1 y F2

Muestra F1			Muestra F2		
No. Lote	pH	C.E.	No. Lote	pH	C.E.
1	6.04	7.64	1	6.02	7.82
2	5.76	7.89	2	5.71	8.13
3	5.64	8.28	3	5.62	8.31
4	5.74	8.45	4	5.72	8.57
5	5.33	9.25	5	5.41	9.22
6	5.33	9.39	6	5.37	9.44
7	5.27	9.39	7	5.23	9.43
8	5.24	9.37	8	5.25	9.47
9	5.23	9.27	9	5.25	9.43
10	5.25	9.35	10	5.26	9.41
11	5.23	9.41	11	5.18	9.38
12	5.24	9.13	12	5.24	9.18
13	5.05	9.42	13	5.09	9.44
14	5.18	9.13	14	5.13	9.24
15	5.82	8.96	15	5.83	8.98
16	5.38	9.49	16	5.32	9.52
17	5.09	9.24	17	5.02	9.33
18	5.08	9.2	18	5	9.23
19	5	9.27	19	4.96	9.29
20	5.13	9.27	20	5.06	9.27
21	5.08	9.15	21	4.97	9.27
22	5.24	9.1	22	4.84	9.19
23	5.01	9.14	23	4.91	9.35
24	5.04	9.09	24	4.87	9.2
25	5.33	9.7	25	5.09	9.86
26	5.17	9.63	26	5.01	9.6
27	4.93	9.73	27	4.74	9.82
28	4.87	9.76	28	4.59	9.87
29	4.88	9.93	29	4.71	9.81

A partir de los valores obtenidos de los 29 lotes (Tabla 6.5), se obtuvieron las gráficas tanto para F1 como para F2.

Para la gráfica de F1 (Figura 6.5) se observa que para el lote número 26 el pH fue de 5.17 y a partir de dicho lote ya no se alcanzó a obtener ningún valor por arriba de 5, llegando al lote número 29 con valor de pH=4.88 y C.E.=9.93 mS/cm, sin embargo, para F2 se puede observar que a partir del lote número 18 el pH bajó de 5 hasta llegar al lote número 29 con valor de pH=4.71 y C.E. de 9.81 mS/cm (Figura 6.7).

Estos valores son congruentes con los resultados obtenidos por Cervantes (2014) que determinó que la roca F2 tiene un potencial de neutralización menor que la muestra F1.



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Se tuvo un mayor rendimiento en la roca F1 que en la F2 y esto es debido a las características químicas y mineralógicas que presentan los dos tipos de rocas, ya que la F1 presenta mayor concentración de calcita que F2 (Cervantes, 2014).

En la Figura 6.5, se observan valores de pH iniciales del agua ácida (en color rojo) que se tomaron antes de preparar los lotes: 1, 6, 8, 13, 19 y 24, y dichos valores de pH se encuentran por debajo de 2.5, por lo que se mantiene una similitud entre estos valores.

En la Figura 6.6, se muestra la línea de tendencia que se tiene para F1. El coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.52$ ), indica que hay una relación directa entre ambas variables el pH y el número de lotes (número de adiciones de adiciones de DAM que se hace a la misma muestra de roca).

En la Figura 6.7, se observa el comportamiento que presentan los valores de F2 (No. Lotes vs pH) y es similar al de F1. Para el primer lote se obtuvo un valor de pH de 6.02, conforme se fueron colocando más lotes el pH fue disminuyendo, hasta llegar al lote 15 donde se presenta un incremento de pH de 5.83. El incremento que se presentó al igual que en F2, fue debido a que a no se hizo la medición inmediatamente después de haber finalizado la agitación y la muestra se dejó reposar por varias horas. Al llegar al lote 19 se obtuvo un pH de 4.71

En la Figura 6.8 se observa que los valores de pH para F2 se acercan un poco más a la línea de tendencia, por lo que existe una mayor correlación entre datos. El coeficiente  $R^2$  es de 0.70 lo que quiere decir que la dispersión entre los puntos es estrecha y la relación que existe es más mayor comparado con la tendencia de F1.

Con 50 g de roca filita (F1 y F2) se logró subir el pH de 1,450 mL de DAM desde valores iniciales de 2.20 a 2.38 hasta obtener valores de pH entre 5 y 6. De acuerdo con esto se podría hacer una estimación muy preliminar, con 1 kg de roca (F1 y F2) se podría elevar el pH de 29 L de DAM.

$$29 \text{ Lotes} * 50 \text{ ml DAM} = 1,450 \text{ ml de DAM}$$

$$1,450 \text{ ml} - 50\text{g de Roca}$$

$$x - 1,000 \text{ g de Roca}$$

Por lo que  $x = 29,000 \text{ ml de DAM}$

$\therefore$  1 kg de roca filita a una granulometría de #4 +6 y en agitación permitiría tratar 29 L de DAM.



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

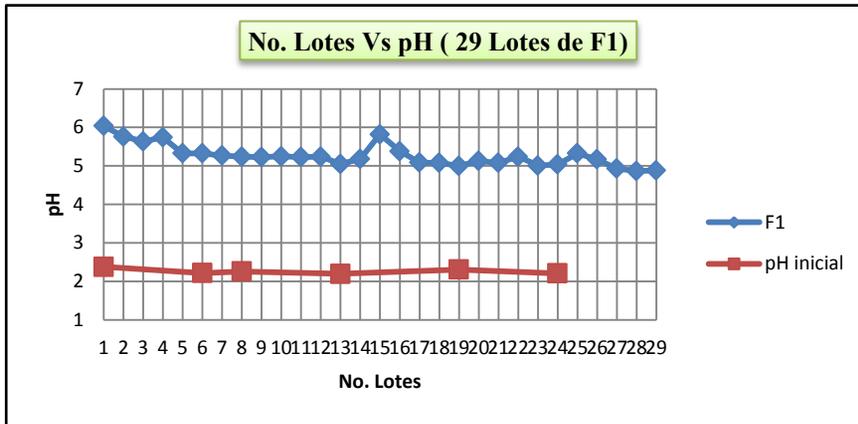


Figura 6. 5. Variación del pH respecto al número de lotes neutralizados con la roca F1

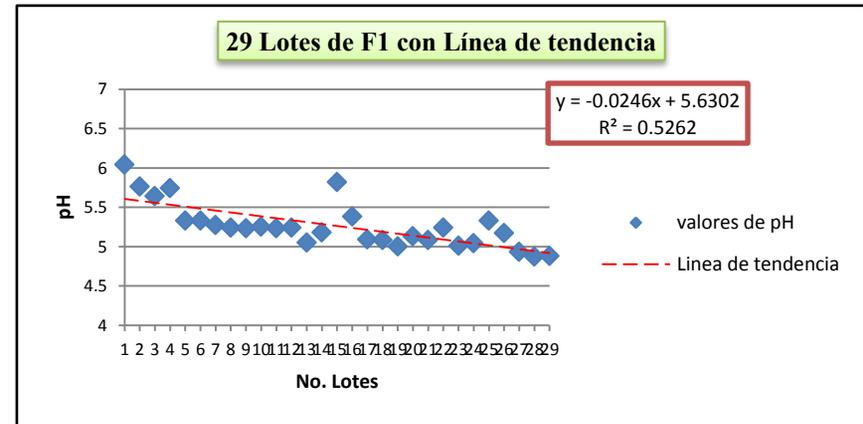


Figura 6. 6. Línea de tendencia respecto al número de lotes de F1

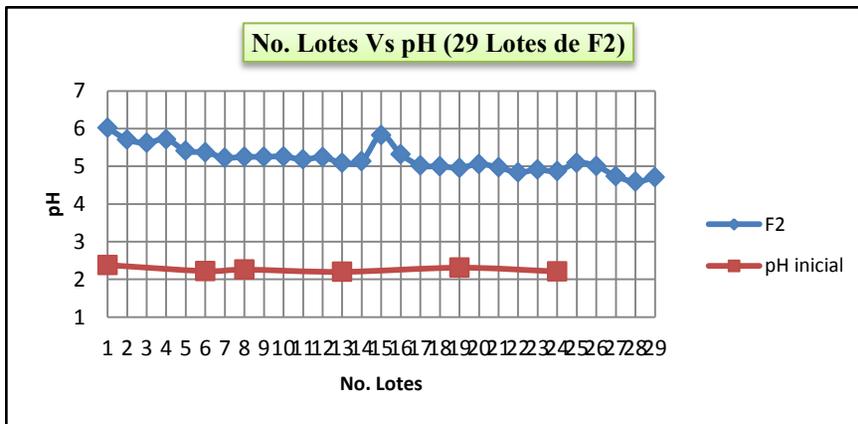


Figura 6. 7. Variación del pH respecto al número de lotes neutralizados con la roca F2

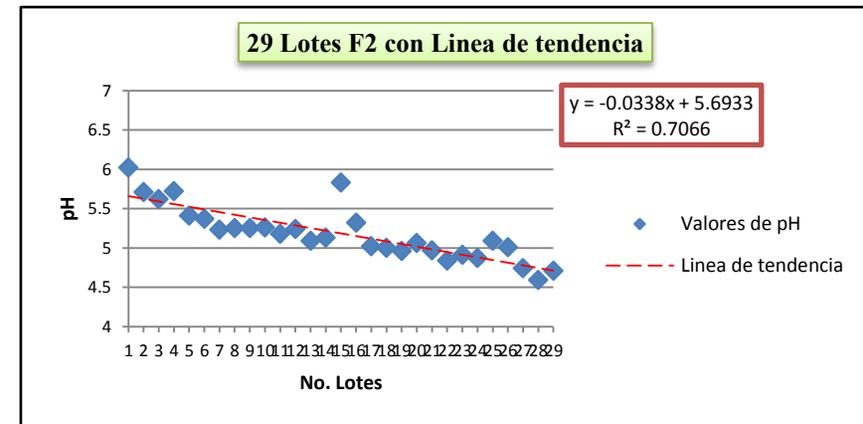


Figura 6. 8. Línea de tendencia respecto al número de lotes de F2



## 6.2 2ª Etapa de agitación por lotes con caliza

### 6.2.1 Tiempo óptimo de agitación

Los valores de pH y CE del DAM y del primer lote puesto en agitación se observan en la Tabla 6.6.

*Tabla 6. 6. Valores de pH y CE del primer Lote*

Prueba preliminar			
Lote 1			
Parámetros	DAM	F1	F2
pH	2.33	6.61	6.55
CE[mS/cm]	10.15	7.62	7.90
T[°C]	19.5	19.2	19.2

En la Tabla 6.6 se observa que en el primer lote la F1 alcanzó un pH = 6.61 y la F2 pH = 6.55. A partir de estos valores y con la solución neutra, se comenzó el segundo paso de agitación con caliza, para ello se realizaron 5 pruebas preliminares (Tabla 6.7).

En la primera prueba se estableció un tiempo de agitación de 2.5 horas y al concluir la agitación se obtuvieron valores de pH de 7.43 (CF1) y 7.36 (CF2), en la segunda prueba se le dio un incremento a 4 horas, posteriormente en la tercera prueba el tiempo fue de 6 horas, y finalmente en la cuarta prueba a 8 horas en la que se obtuvieron valores de pH de 8.01 para CF1 y 7.94 para CF2.

Por último para corroborar que a 8 horas de agitación se obtienen valores de pH cercanos a 8 se finaliza con la quinta prueba, consiguiendo alcanzar un pH de 7.94 (CF1) y 7.81 (CF2) ambos valores similares a los obtenidos en la cuarta prueba (Tabla 6.7).

*Tabla 6. 7. Resultados de pH alcanzados en 4 tiempos de agitación con roca caliza*

Prueba	Tiempo de agitación (horas)	pH	
		caliza F1 (CF1)	caliza F2 (CF2)
1	2.5	7.43	7.36
2	4	7.53	7.43
3	6	7.72	7.65
4	8	8.01	7.94
5	8	7.94	7.81

A pesar de que a 2.5, 4 y 6 horas se tienen resultados superiores a 7, se buscó incrementar más el pH para asegurar la remoción de metales divalentes (Zn, Cd y Mn) y que la roca tuviera un mayor rendimiento. Por lo que el tiempo establecido para el segundo paso de agitación fue de 8 horas.



### 6.2.2 Agitación con roca caliza

En el segundo paso de agitación por lotes, se empleó roca caliza. En esta prueba, como se menciona anteriormente, se pretende elevar el pH por arriba de 7 de la solución neutra que quedó en el primer paso. Durante la primera agitación se tuvieron pérdidas de solución tanto de F1 como de F2 dando como resultados, los siguientes volúmenes recuperados:

- \* *Volumen Total F1 = 700 mL*
- \* *Volumen Total F2 = 575 mL*

Los sedimentos de la precipitación al igual que la roca residual, se secaron a temperatura ambiente y se embolsaron para un posterior análisis vía MEB-EDS. La solución obtenida del primer paso de agitación con roca filita tuvo un pH final que se muestra en la Tabla 6.8. Este valor de pH se tomó como inicial para el segundo paso de agitación con roca caliza.

*Tabla 6. 8. Valores iniciales de pH y CE para la segunda etapa de agitación con roca caliza*

	F1		F2
pH	5.61	pH	5.56
CE[mS/cm]	11.92	CE[mS/cm]	13.03
T[°C]	19	T[°C]	20

Una vez conocido el pH inicial de cada solución de F1 y F2, se continuó con el procedimiento, se colocaron en agitación lotes de 50 mL de solución por 8 horas, hasta terminar con los volúmenes dados.

El número de lotes obtenidos para CF1\* fue de 13 y para CF2 se obtuvieron 11 (Tabla 6.9). Se logró elevar el pH de CF1 a 7.51 y de CF2 a 7.47 con una CE de 8.27 mS/cm y 8.85 mS/cm respectivamente.

De cada lote, el pH fue disminuyendo por la pérdida de la superficie de reacción en la roca, esto ocasiona un incremento en la CE debido a que se mantiene la presencia de iones en solución y de sólidos disueltos totales (SDT), es decir cuanto mayor sea dicha concentración, mayor será la conductividad (Tabla 6.9).

- \* *CF1 fue la abreviación que se le dio a las muestras de solución de filita 1 (F1) junto con muestra de roca caliza, lo mismo aplica para CF2, pero con solución tratada de F2 (Ver capítulo 5.2.3.)*



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Tabla 6. 9. Número de lotes tratados en la 2ª etapa de agitación con caliza

CALIZA-F1 (CF1)			CALIZA- F2 (CF2)		
No. Lote	pH	CE	No. Lote	pH	CE
1	7.51	8.27	1	7.47	8.85
2	7.46	8.84	2	7.52	9.48
3	7.29	9.5	3	7.53	9.46
4	7.34	9.32	4	7.22	10.01
5	7.21	9.49	5	7.01	10.21
6	6.88	9.92	6	6.58	10.86
7	7.06	9.77	7	6.92	10.77
8	6.95	9.84	8	6.85	10.75
9	6.66	10.09	9	6.89	11.09
10	6.9	9.87	10	6.62	11.56
11	6.88	10.48	11	6.77	12.54
12	6.86	10.5			
13	6.68	10.49			

Para CF1 se obtuvieron 13 lotes, el último dio un valor de pH de 6.68 y una CE de 10.49 mS/cm. Para CF2 fueron 11 lotes y el último alcanzó un valor de pH de 6.77 y una CE de 12.54 mS/cm. Se detuvo el experimento debido a que se terminó la solución recuperada, sin embargo, se puede observar que la caliza conserva capacidad para neutralizar un mayor volumen.

A continuación se muestra el comportamiento de la segunda agitación con la solución de F1 y caliza (CF1) (Figura 6.9) y la tendencia en los valores de pH se comparan con los obtenidos en la primera agitación.

En la Figura 6.10 se muestra cómo la correlación ( $R^2$ ) tiende a 1, por ser un valor absoluto positivo éste indica que existe una buena correlación entre los valores, es decir la relación tiende a ser lineal y por lo tanto las variables se mueven en la misma dirección.

En la Figura 6.11 se observa el comportamiento de la caliza (CF2), el descenso comienza con el valor de pH igual a 7.47 hasta llegar a 6.77. Con la caliza y la solución de F2 (CF2) cuyo volumen fue de 575 mL, se pudieron tratar 11 lotes.

Los valores de pH logrados con CF2 (Figura 6.12) es menor comparado con el de CF1), pero aun así la correlación que se tiene entre los valores es buena dando un coeficiente  $R^2=0.72$ .



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

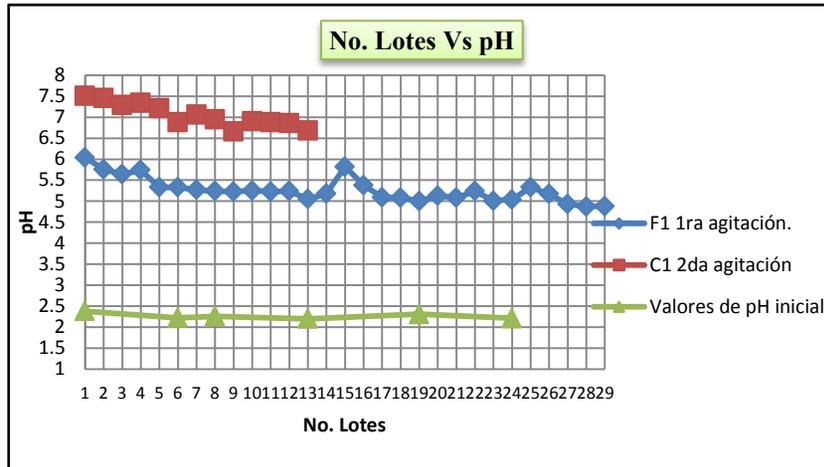


Figura 6. 9. Variación de pH respecto al número de lotes tratados en la 1ª y 2ª agitación de F1-CF1

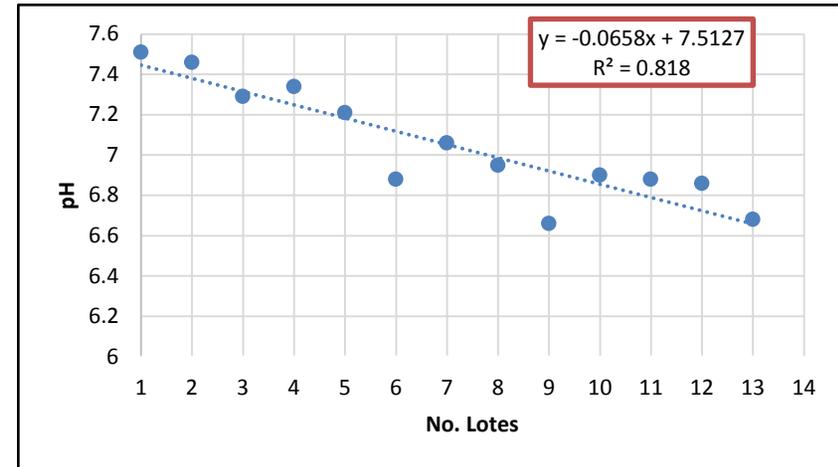


Figura 6. 10. Línea de tendencia de la 2ª agitación de CF1

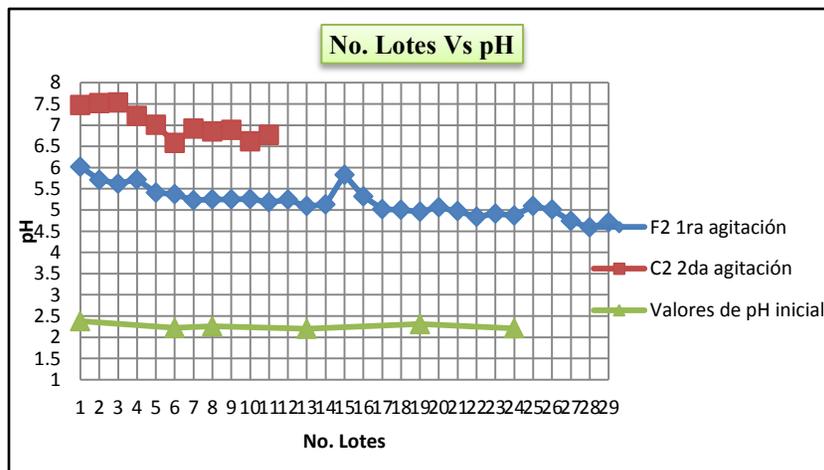


Figura 6. 11. Variación de pH respecto al número de lotes tratados en la 1ª y 2ª agitación de F2-CF2

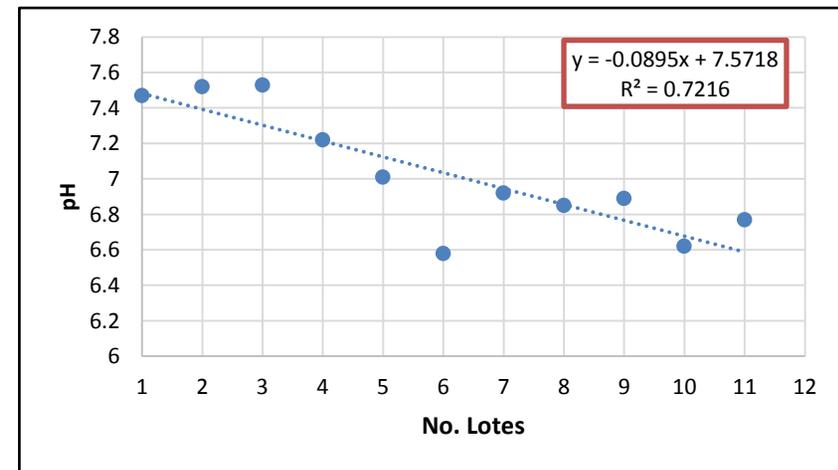


Figura 6. 12. 2ª agitación con línea de tendencia de CF2



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN



En resumen, la capacidad de la caliza para elevar el pH de la solución obtenida con la filita en el primer paso de agitación se puede determinar de la siguiente manera:

Para la solución tratada de F1 y caliza “CF1” se obtiene que con 50 g de roca caliza se elevó el pH de 650 mL de solución tratada desde un valor inicial de 5.61 hasta un valor final de 6.68. En total se hicieron 13 lotes (13 adiciones de DAM).

$$13 \text{ Lotes} * 50 \text{ ml solución neutra (SN)} = 650 \text{ ml de solución neutra (SN)}$$

Haciendo una estimación preliminar se puede establecer que con 1 kg de roca caliza se podría elevar el pH de 13 L de la solución obtenida en el primer paso de agitación con la filita 1 (F1) hasta un valor de 6.68.

$$\begin{aligned} 650 \text{ ml (SN)} &- 50 \text{ g de Roca} \\ x &- 1,000 \text{ g de Roca} \end{aligned}$$

$$x = 13,000 \text{ ml de solución neutra}$$

Para F2 (CF2):

50 g de caliza se elevó el pH de 550 mL de solución neutra desde un valor de 5.56 hasta un valor final de 6.77. En total se hicieron 11 lotes.

$$\begin{aligned} 11 \text{ Lotes} * 50 \text{ ml de SN} &= 550 \text{ ml de SN} \\ 550 \text{ ml SN} &- 50 \text{ g de Roca} \\ x &- 1,000 \text{ g de Roca} \end{aligned}$$

$$x = 11,000 \text{ ml de solución neutra}$$

∴ 1 kg de roca caliza permitiría el tratamiento de 11 litros de solución neutra obtenida en el primer paso con F2 hasta un pH de 6.77.

Recordando que en la parte experimental se tuvieron pérdidas de solución de F1 y F2, únicamente se lograron realizar 13 lotes con la solución de F1 y 11 lotes con la solución de F2. Comparando los resultados de pH en ambas muestras se observa que la roca F1 tiene mayor capacidad de neutralización que la roca F2 debido al mayor contenido de carbonatos que la roca presenta.



### 6.3 Concentraciones de elementos traza en el sedimento por MEB-EDS

Con el propósito de corroborar la presencia de los elementos traza de interés tales como: Al, Fe, Cu, Mn, Cd y Zn, con ayuda del microscopio electrónico de barrido (Hitachi TM1000) se realizó la microscopia únicamente de las muestras de sedimento que quedaron de la 1ª y 2ª agitación, ya que es ahí en donde se tiene la precipitación de dichos elementos.

Partiendo de los resultados obtenidos de la caracterización de la roca, la cual se hizo por FRX (Cervantes, 2014), estos se tomaron como referencia para observar el incremento considerable en la concentración de Fe en el sedimento de la filita y de Zn y Mn en el sedimento de la caliza. Es recomendable analizar también por FRX la composición de los sedimentos, para hacer una comparación en la concentración inicial de los metales presentes en la roca vs la concentración de los metales precipitados en el sedimento.

Para la etapa final de agitación en dos pasos no se analizó el sedimento, únicamente se analizaron las muestras de solución por ICP- EOS indicando la concentración de los metales presentes en la solución tratada.

En la Tabla 6.10 se observan las concentraciones iniciales que presentan las rocas (C, F1 y F2).

Tabla 6. 10. Caracterización de las rocas (F1, F2 y C) mediante FRX

Muestra	Equipo	Concentración (%)				
		Al	Fe	Zn	Mn	Ca
F1	WD-FRX	3.85	2.06	0.02	0.03	22.03
F2	WD-FRX	4.74	2.85	0.02	0.07	15.7
C	WD-FRX	1.95	1.46	0.01	0.1	31.71

#### 1ª Agitación con filita

En la Tabla 6.11 se presentan los resultados de la muestra de sedimento de F1.

La partícula que presenta mayor porcentaje en peso de Fe corresponde a la partícula 9, con un contenido del 72%, y el menor porcentaje fue de la partícula 5, con un contenido del 35.1%, en el Al el mayor contenido se presenta en la partícula 9 (%) y el menor en la 4 (%) (Tabla 6.11). En el sedimento de F1, se tuvo la precipitación principalmente de Fe con un promedio del 47.35%, seguido del Al (4.64%) y por último del Zn (1.71%); se nota un incremento en la concentración de Fe, Al y Zn del sedimento respecto a la concentración inicial que tiene la roca (Tabla 6.10).



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN



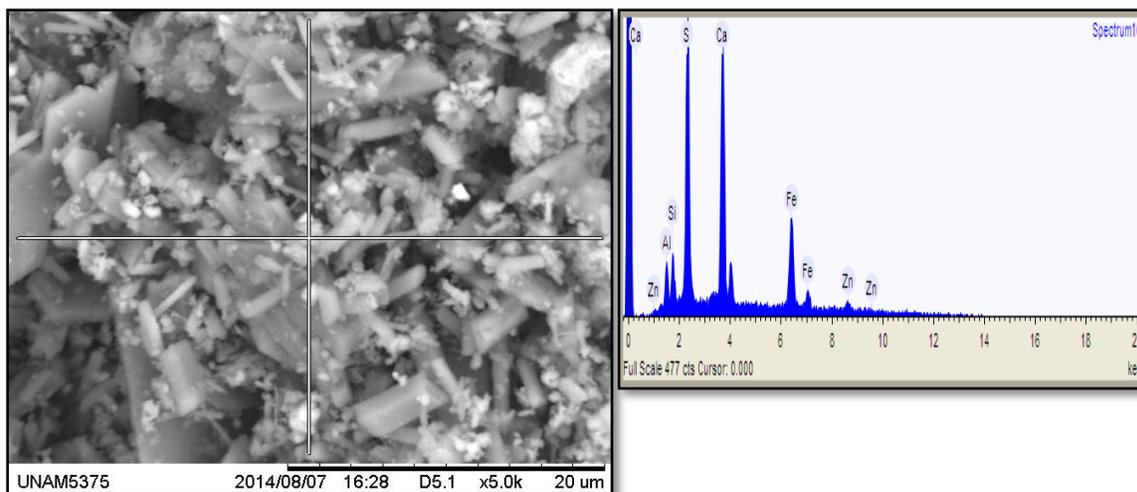
El incremento se puede asociar a la precipitación de Fe y Al en forma de hidróxidos y en el caso del Zn posiblemente por el fenómeno de adsorción (Romero, *et al.*, 2007).

**Tabla 6. 11. Concentraciones en % de 10 partículas analizadas de la muestra de sedimento (F1-S) mediante MEB-EDS**

Partícula	F1-S						
	Fe	Al	Zn	Si	S	K	Ca
1	40.5	4	2.7	10.9	18	1.5	22.4
2	40.8	3.5	2.4	10.2	18.7	ND	24.4
3	42.5	3.6	1.9	3.4	19.8	ND	28.8
4	36	3.3	<b>2.8</b>	3.6	21	1.2	32.1
5	35.1	3.5	2.6	3.5	22.6	ND	32.7
6	53.3	4.8	0.7	4	11.4	2.7	23.1
7	62	5.7	0.6	3.9	8.7	1.9	17.2
8	53.3	6.1	1.4	5.5	10.1	5.5	18.1
9	<b>72</b>	<b>6.2</b>	0.4	3.7	4.8	ND	12.9
10	38	5.7	1.6	5.9	19.3	2.1	27.4
$\bar{X}$	<b>47.35</b>	<b>4.64</b>	<b>1.71</b>	<b>5.46</b>	<b>15.44</b>	<b>1.49</b>	<b>23.91</b>

**ND: No Detectado**

En el caso del Ca, la caracterización produjo valores de 22.03% (FRX) y 23.91 % en el sedimento, estos valores se mantienen posiblemente por la poca precipitación de Ca como yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y el resto del Ca que no precipitó continua en la solución. A continuación se muestran las micrografías y los espectros obtenidos por el equipo (Figuras 6.13 y 6.14).



**Figura 6. 13. Micrografía y espectro de la partícula 4 obtenidos mediante MEB-EDS**

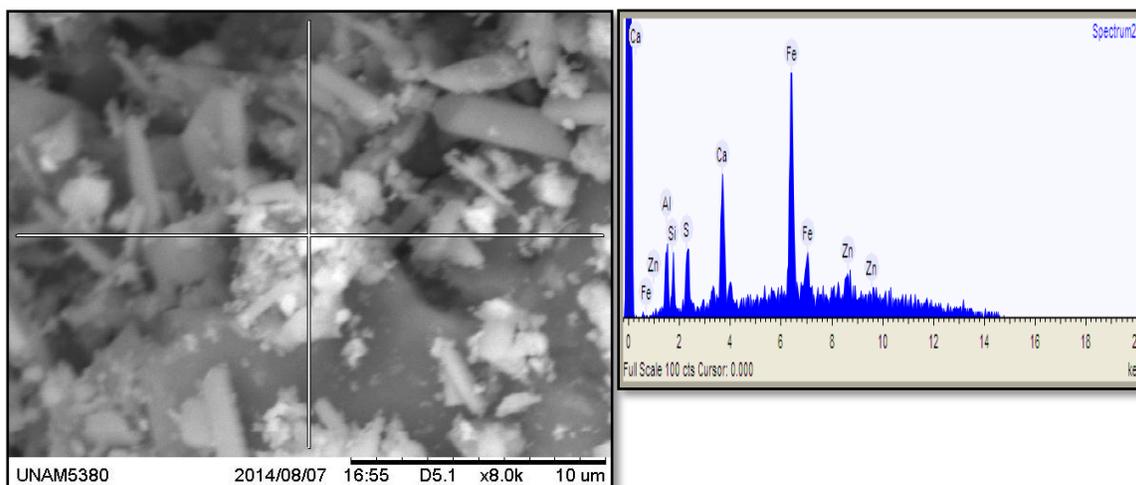


Figura 6. 14. Micrografía y espectro de la partícula 9 obtenidos mediante MEB-EDS

En cuanto al sedimento de F2 (F2-S) la partícula que presenta mayor porcentaje en peso de Fe corresponde a la partícula 3, con un contenido del 47.3% y el menor porcentaje fue de la partícula 2, con un contenido del 19.5% (Tabla 6.12).

Tabla 6. 12. Concentraciones en % de 10 partículas analizadas de la muestra de sedimento (F2-S) mediante MEB-EDS

Partícula	F2-S					
	Fe	Al	Si	S	K	Ca
1	33	7.8	9.3	17.2	7.9	24.8
2	19.5	11.4	12.9	21.1	12.3	22.8
3	47.3	13.8	17.4	21.5	ND	ND
4	ND	16.4	ND	37.3	ND	46.3
5	ND	18.9	20.8	32.8	ND	27.5
6	27.3	7.7	6.9	27.6	ND	30.5
7	ND	13.9	22.2	24.1	16.9	22.9
8	ND	15	28.9	30.9	ND	25.2
9	ND	20	ND	ND	ND	ND
10	ND	9.5	ND	ND	ND	30
$\bar{X}$	12.71	13.44	11.84	21.25	3.71	23

ND: No Detectado



La partícula que contiene mayor porcentaje en peso en Al es la partícula 9 con 20%, y la menor es la partícula 1 con 7.8%. Al igual que en F1, se tiene mayor incremento en la concentración de Fe y Al con respecto a la caracterización por causa de la precipitación de los mismos elementos presentes en el DAM. En las muestra F2-S no se logró detectar Zn (Figuras 6.15 y 6.16).

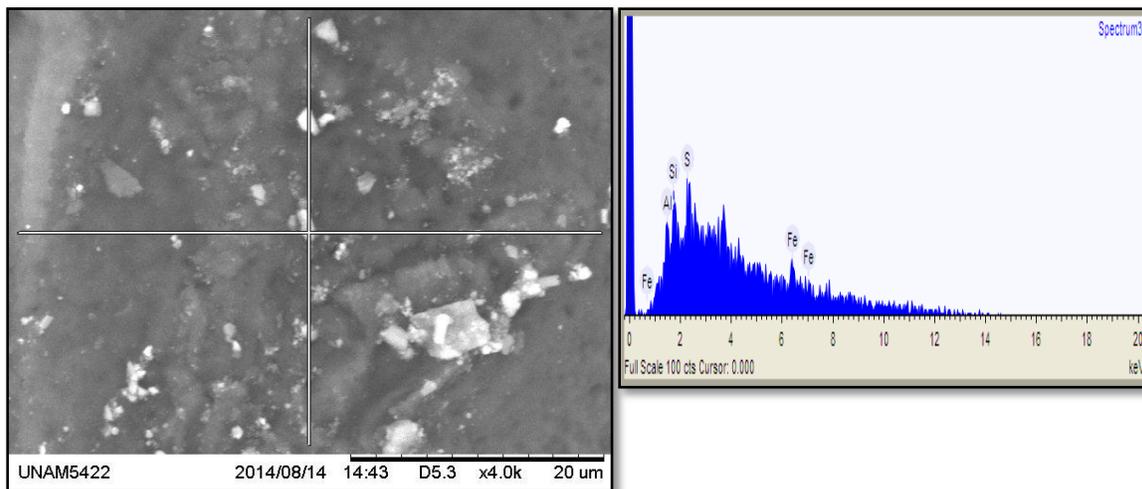


Figura 6. 15. Micrografía y espectro de la partícula 3 obtenidos mediante MEB-EDS

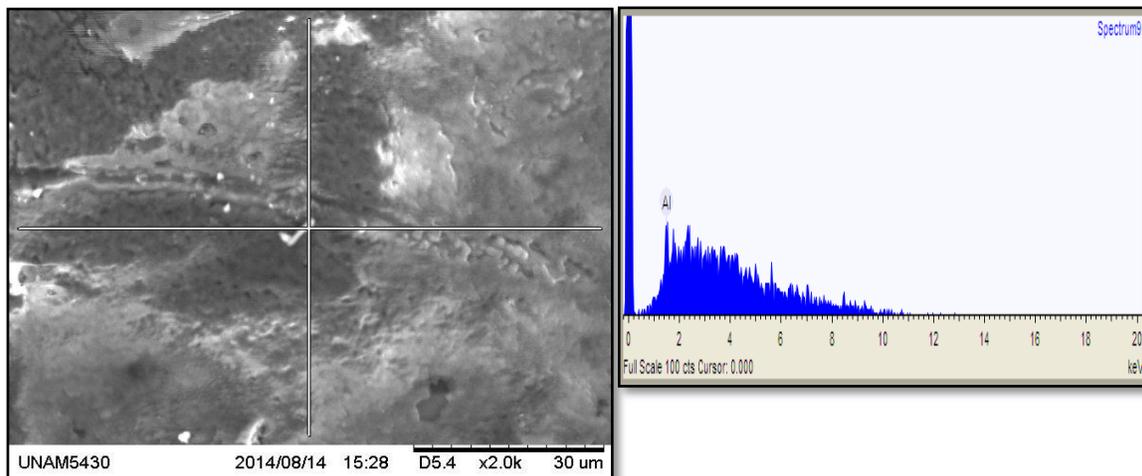


Figura 6. 16. Micrografía y espectro de la partícula 9 obtenidos mediante MEB-EDS

### 2ª Agitación con caliza

Los resultados de la microscopia de la segunda agitación muestran que a pH superiores a 5 la concentración de Fe y Al disminuye dando un promedio en porcentaje en peso de 1.18% en Fe y 3.346% en Al; esto es debido a que la mayor proporción de estos elementos precipitó en la primera agitación (Tabla 6.13).



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN



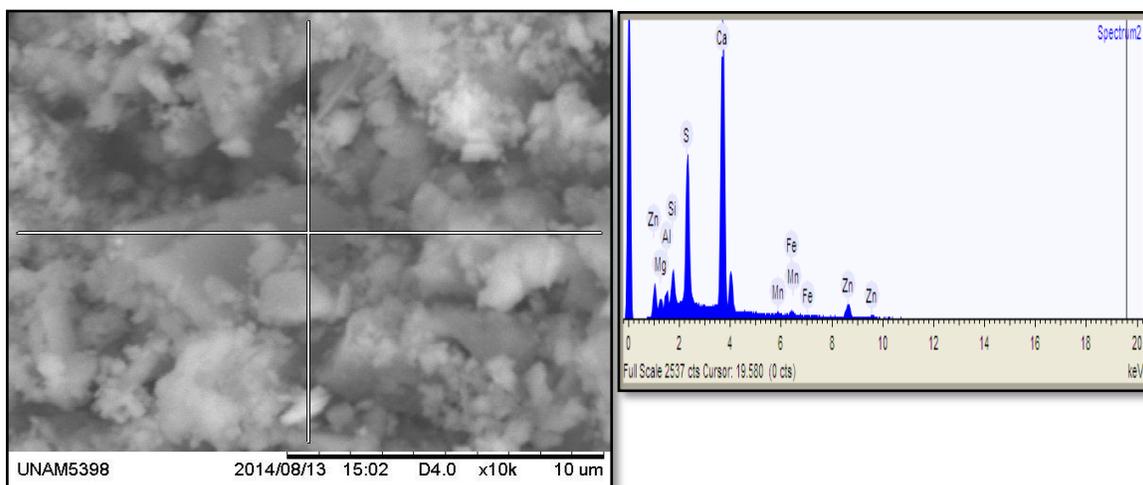
**Tabla 6. 13. Concentraciones en % de 10 partículas analizadas de la muestra de sedimento (FIC-S) mediante MEB-EDS**

Partícula	FIC-S							
	Fe	Al	Mn	Zn	Si	S	Ca	Mg
1	2	1.9	ND	16.4	4.7	16.8	56	2.2
2	2.5	2.1	1.1	<b>16.8</b>	3.8	17.7	53.9	2.1
3	ND	<b>6.2</b>	0.7	2.3	ND	ND	47.2	ND
4	ND	2.5	ND	7.9	2.8	9.7	77.1	ND
5	ND	3.3	ND	6.3	2.5	12.7	75.2	ND
6	ND	3.7	0.8	1.9	3.4	16.4	73.8	ND
7	ND	6.1	<b>1.2</b>	7.1	4.1	10.2	71.3	ND
8	ND	2.6	ND	4.9	2.2	13.4	76.9	ND
9	<b>4.9</b>	2.8	ND	8.5	3.1	8.4	72.3	ND
10	2.4	2.4	1.1	15.7	5.4	15.1	55.6	2.3
$\bar{X}$	<b>1.18</b>	<b>3.36</b>	<b>0.49</b>	<b>8.78</b>	<b>3.32</b>	<b>12.04</b>	<b>65.93</b>	<b>0.66</b>

ND: No Detectado

En esta segunda agitación con caliza, se observa una mayor retención de Zn y éste aparece en un porcentaje en peso con un promedio de 8.78% y se comienza a ver la remoción de Mn (0.49%) posiblemente por adsorción y co-precipitación (Cravotta., Trahan, 1999).

La concentración de Ca en promedio es del 65.93% en peso, este aumento de la concentración se puede explicar por la liberación de este catión divalente a partir de la reacción de disolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), una vez que el Ca está disuelto puede precipitar como sulfato (yeso  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) pero la cinética de esta reacción es muy lenta. Y La presencia de Mg y K se puede explicar por la disolución/alteración de silicatos y de los minerales que contienen a estos elementos como el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), clorita  $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_2(\text{OH})_6$ , moscovita  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .



**Figura 6. 17. Micrografía y espectro de la partícula 2 obtenidos mediante MEB-EDS**

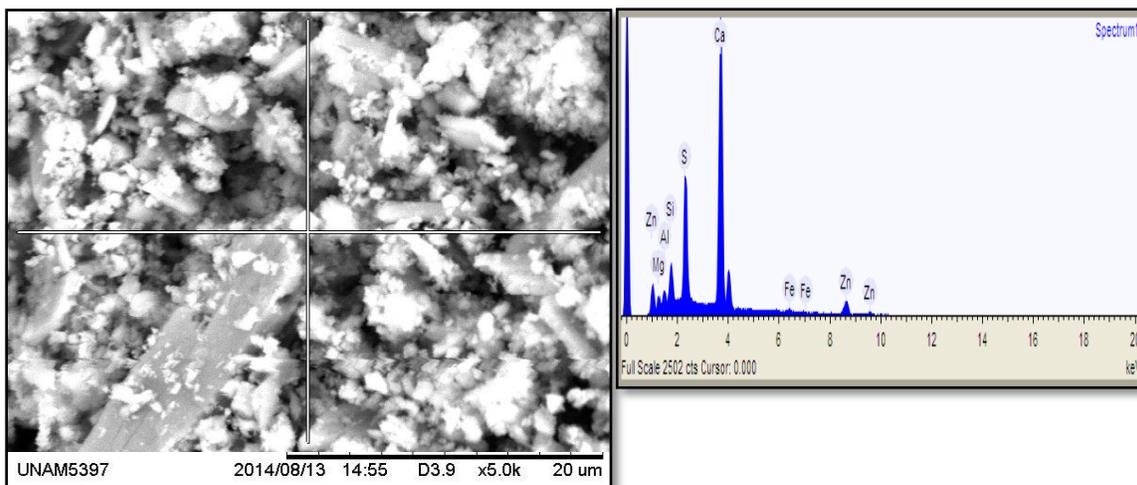


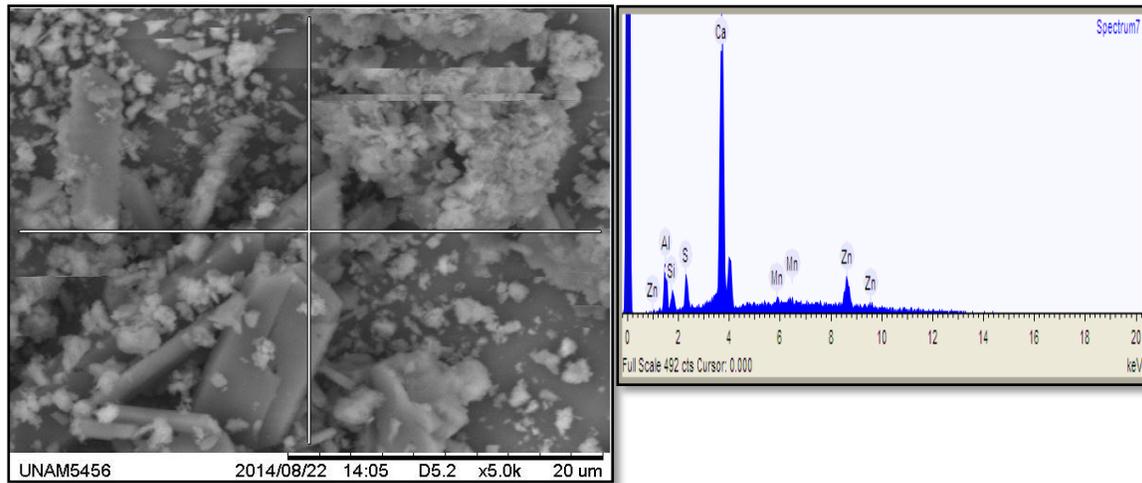
Figura 6. 18. Micrografía y espectro de la partícula 1 obtenidos mediante MEB-EDS

En cuanto a los resultados de la muestra F2CS, a continuación se muestran en la Tabla 6.14. Al igual que en F1CS se presenta una mínima concentración de Fe (0.73% en promedio). La partícula en la que se encontró una mayor concentración de Al fue en la partícula 6 (13.6%) y la menor fue en la partícula 2 (2.4%). En las partículas 3, 6 y 9 se detectaron concentraciones bajas de Mn con un promedio de 0.64% y el Zn con un promedio del 5.2% (Figuras 6.19 y 6.20).

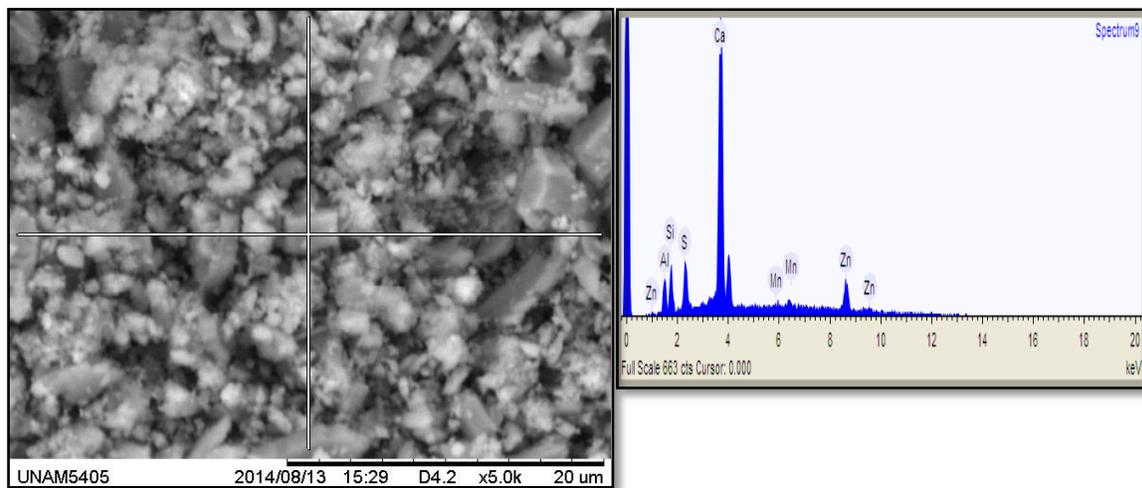
Tabla 6. 14. Concentraciones en % de 10 partículas analizadas de la muestra de sedimento (F2C-S) mediante MEB-EDS

Partícula	F2C-S							
	Fe	Al	Mn	Zn	Si	S	Ca	Mg
1	2.5	3.3	ND	10.2	18.7	12	51.3	2
2	2.4	2.4	ND	7.1	7.6	13.7	65.7	1.1
3	ND	5.1	0.5	7.3	45.4	3.3	36.1	2.3
4	ND	4.5	ND	3.9	27.9	8.9	53.3	1.5
5	ND	7	ND	5.2	18.4	8.9	59.2	1.3
6	ND	13.6	1.5	0.9	5.4	3.7	74.9	ND
7	ND	8.4	3.4	1.3	3.2	5.7	78	ND
8	ND	11.8	ND	1.8	4.5	3.7	78.2	ND
9	ND	5.5	1	2.1	6.4	7.4	77.6	ND
10	2.4	3.6	ND	12.2	28.7	6.4	44.5	2.2
$\bar{X}$	0.73	6.52	0.64	5.2	16.62	7.37	61.88	1.04

ND: No Detectado



*Figura 6. 19. Micrografía y espectro de la partícula 7 obtenidos mediante MEB-EDS*



*Figura 6. 20. Micrografía y espectro de la partícula 9 obtenidos mediante MEB-EDS*



## 6.4 Etapa final de agitación en dos pasos

### 6.4.1 Agitación en dos pasos

En esta última etapa, se buscó evaluar la eficiencia de tratamiento mediante agitación por lotes en dos pasos continuos. En el primer paso con el uso de roca filita (F1 y F2) se deseó elevar el pH por arriba de 5 en un tiempo de dos horas de agitación para que elementos tales como: Cu, Fe y Al precipitaran en forma de hidróxidos, y en el segundo paso de agitación se empleó roca caliza (C) para elevar el pH por arriba de 7 en un tiempo de 8 horas y así remover Cd, Mn y Zn. Se hicieron 19 lotes obteniendo 152 muestras (76 en el primer paso y 76 en el segundo paso), los resultados de pH y CE de los 19 lotes que se trataron se muestran en el Anexo 1.

En la Figura 6.21 se observa el comportamiento que tienen los lotes: F1, CF1 y el Bco1, con respecto a la variación del pH.

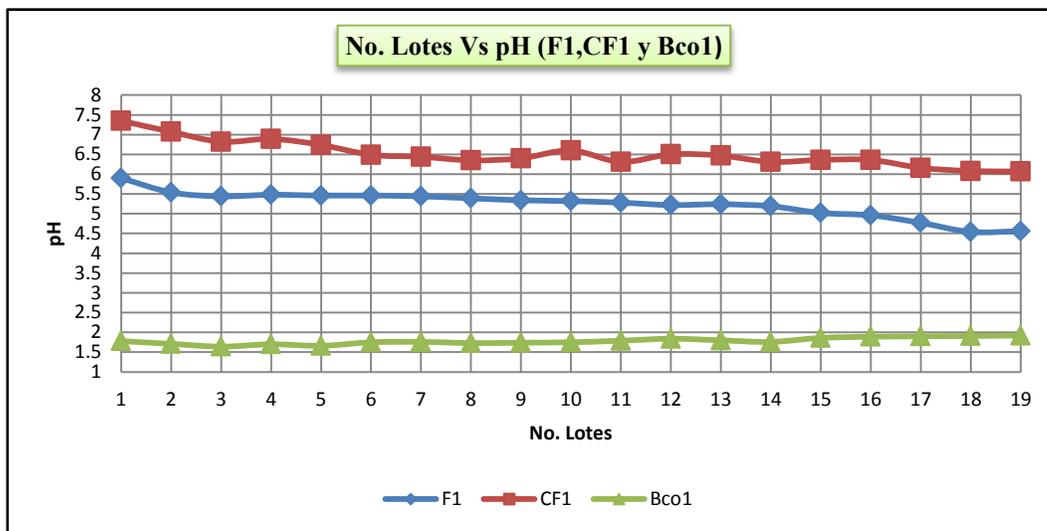


Figura 6. 21. Variación de pH respecto al número de lotes tratados (F1, CF1 y Bco1)

El pH del Bco1 se mantiene en el orden de 1.64 a 1.92, en cuanto a la F1, se muestra cómo hay un decremento de los valores, en el lote 1 se alcanza el valor máximo de pH (5.9), en el lote 2 el valor de pH disminuyó a 5.54 y para el lote 3, 4, 5, 6 y 7 el pH se mantuvo constante en un intervalo entre 5.44 a 5.48.

A partir del lote 7 (Figura 6.21) el decaimiento es más pronunciado, hasta llegar al lote 18 y 19 con valores de pH de 4.54 y 4.56 respectivamente. Sin embargo, a estos valores de pH de acuerdo con Goslinga (2015) se logra la remoción total de Fe, Cu y Al a valores de 4.5.



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN



En la Figura 6.22 se observa la variación de la CE contra el No. Lotes. Tanto en la F1 como en la CF1 en el primer lote se obtienen valores de 5.34 mS/cm y 8.96 mS/cm respectivamente; conforme el pH va disminuyendo la conductividad eléctrica va aumentando debido a que a un pH más ácido, la concentración de elementos sólidos totales aumenta, lo que hace que la CE aumente.

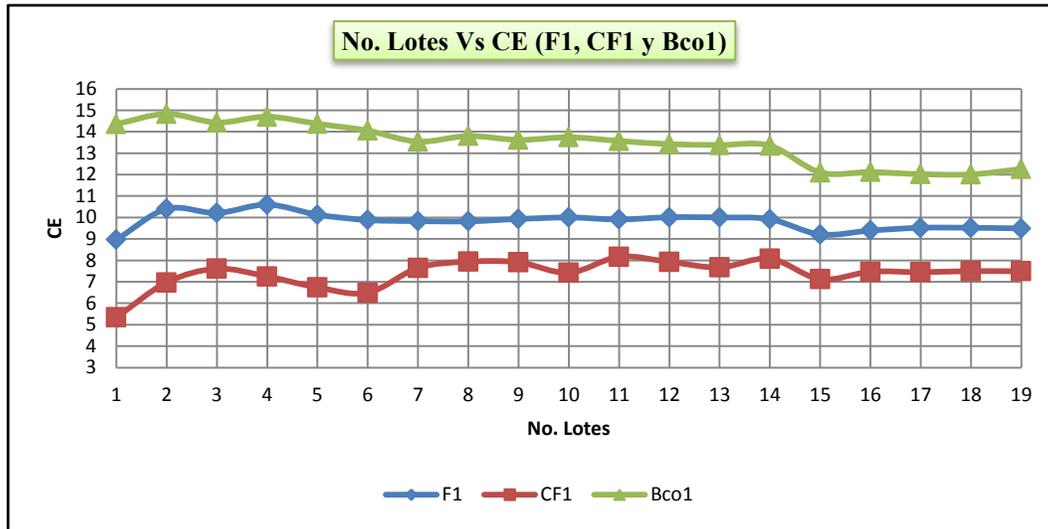


Figura 6. 22. Variación de CE Vs No. Lotes (F1, CF1 y Bco1)

En cuanto a los lotes F2 y CF2 (Figura 6.23) ambos en el primer lote alcanzaron valores menores de pH (5.69 y 7.04) comparados con F1 y CF2 (5.9 y 7.35). En el último lote de F2 se obtuvo un pH de 3.98, por lo que se obtuvo un menor rendimiento de F2 con respecto a F1, y el último lote de CF2 fue de 5.93.

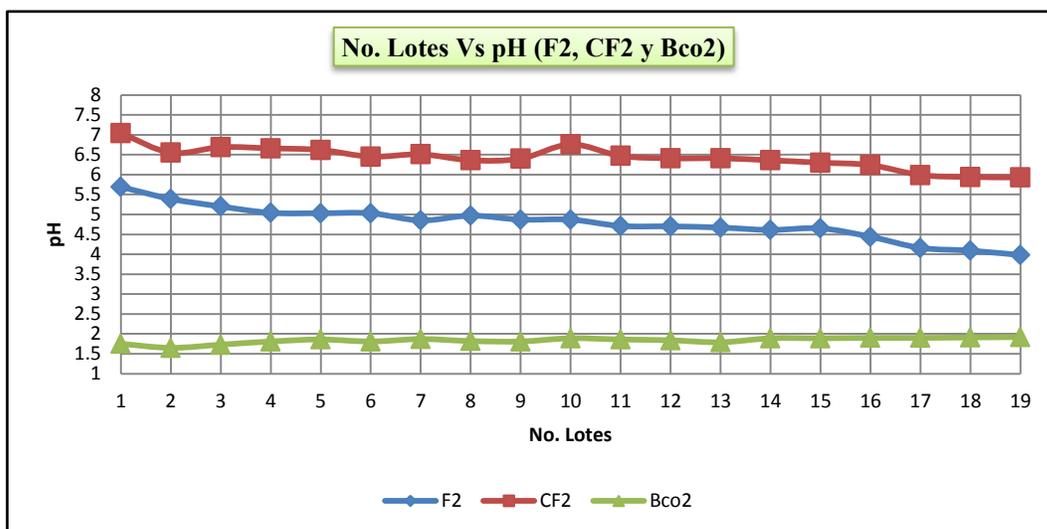


Figura 6. 23. Variación de pH respecto al número de lotes tratados (F2, CF2 y Bco2)

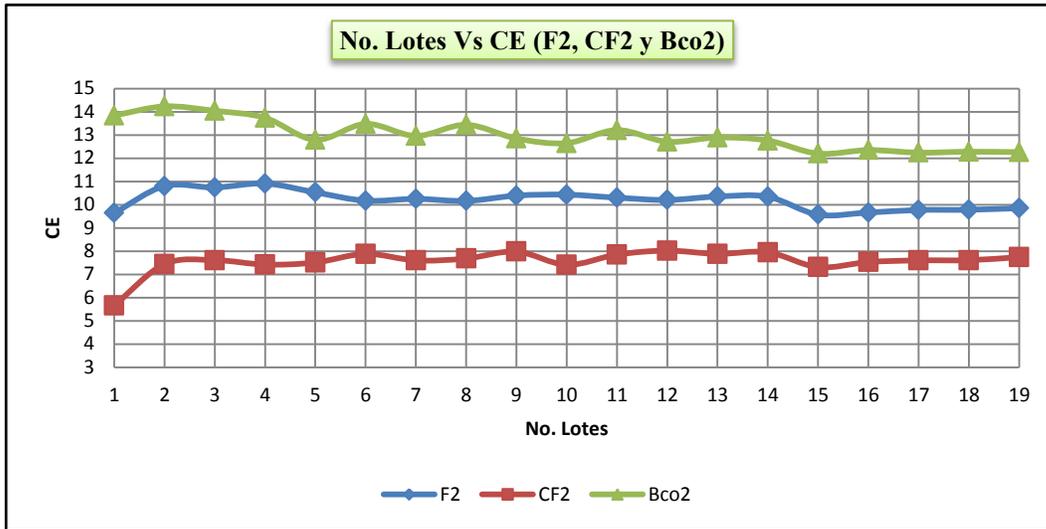


Figura 6. 24. Variación de CE respecto al número de Lotes tratados (F2, CF2 y Bco2)

En la Figura 6.24 se muestra la variación de CE respecto al No. Lotes, para el primer lote tanto de F2 como de CF2, se obtuvieron valores de 9.64 y 5.66 mS/cm ambos son más altos comparados con los de F1 y CF1; en el lote 19 la conductividad eléctrica es de 9.85 mS/cm para F2 y 7.74 mS/cm para CF2. En el Bco 2 el primer lote se obtuvo un valor de CE de 13.84 mS/cm y en el lote 19 de 12.26 mS/cm.

### 6.4.2 Concentración de metales en la solución neutralizada

Por medio de ICP-EOS, se hizo la determinación de los elementos traza, únicamente a las muestras impares (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 y 19) de los 19 lotes. A continuación se presenta el comportamiento que presentan los elementos traza (Al, Cu, Fe, Cd, Mn y Zn) tanto en la primera agitación, así como en la segunda.

#### Aluminio

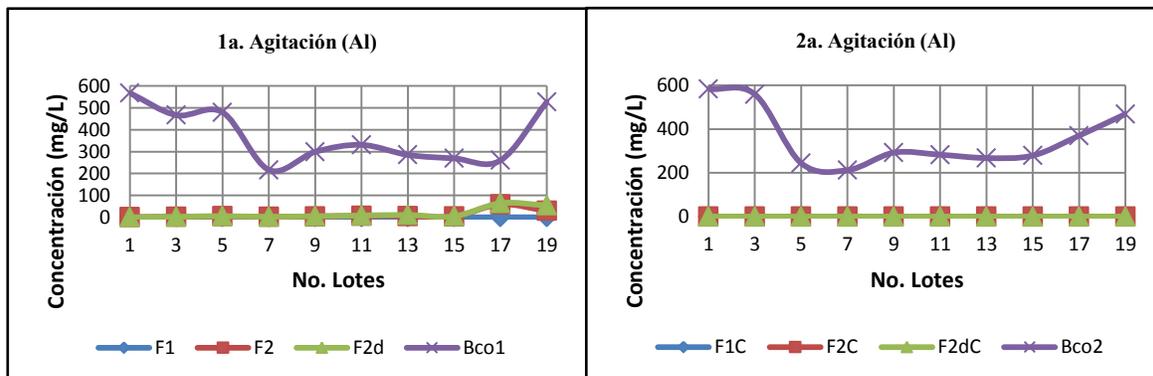


Figura 6. 25. Concentración de Al en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación



En la Figura 6.25 se observa el comportamiento del Al tanto en la primera agitación como en la segunda; las concentraciones de las muestras de F1 estuvieron por debajo del límite de detección ( $LD: 0.08$ ) es decir se tuvo la precipitación del 100% del Al.

En cuanto a las muestras de F2 y F2d éstas tuvieron concentraciones más altas con valores entre 2 y 7mg/L, aunque en el lote número 17 se tuvo una variación y la concentración fue de 58.97 para F2 y 64.29 para F2d. Ya en la segunda agitación, la concentración en los lotes de F1C se mantienen constantes y para el pH alcanzado ( $pH > 6$ ) se tiene una remoción completa de Al en las muestras F1C, F2C y F2dC.

Teóricamente el aluminio puede ser precipitado del DAM como un hidróxido de aluminio hidratado, descrito por:  $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$  y el pH óptimo para la precipitación del Al es 6. El aluminio tiende a formar complejos con un número de aniones tales como: sulfato, fosfato y fluoruro y también co-precipitarán con  $CaCO_3$  e hidróxidos de metal.

### Cobre

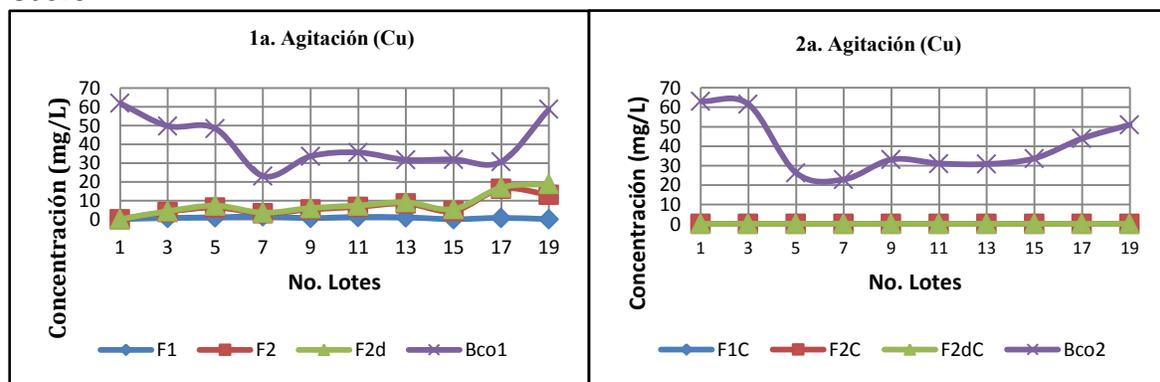


Figura 6. 26. Concentración de Cu en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación

De acuerdo a la Figura 6.26 se observa que en la primera agitación, en las muestras de F1 se logra tener la precipitación del Cu con valores por debajo de 1.60 mg/L. En las muestras de F2 y F2d en los primeros 15 lotes se tuvieron un promedio de 4.85 mg/L para F2 y 5.44 mg/L en F2d respectivamente, al llegar al lote 17 y 19 se tuvieron concentraciones de cobre cercanas a 20 mg/L; por lo que no se logra tener la precipitación del Cu en su totalidad a los valores de pH alcanzados.

En la segunda agitación no se tiene presencia de Cu, y en todos los lotes de las muestras F1C, F2C y F2dC las concentraciones están por debajo del límite de detección ( $LD: 0.12$  mg/L), por lo que se tiene la remoción del 100% de cobre en el segundo paso de agitación.



Hierro

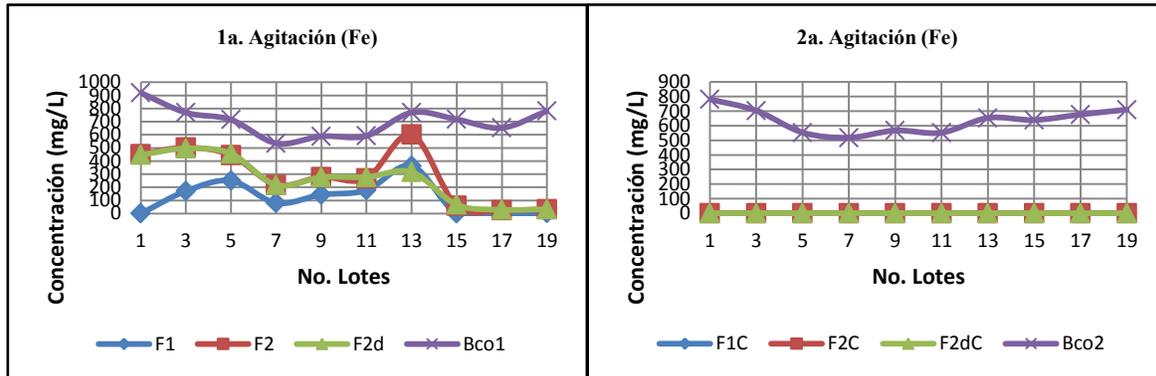


Figura 6. 27. Concentración de Fe en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación

En la Figura 6.27 se observa para F1 en la primera agitación se alcanzó la total precipitación del Fe en el primer lote, pero conforme van aumentando los lotes, la remoción del Fe va disminuyendo hasta llegar al lote 13 con una concentración de 363.27 mg/L. Para el lote 15 se tuvo un decremento en la concentración y a partir de este lote se tuvo la precipitación del Fe en su totalidad, el decremento en la concentración se debe a una pausa en el experimento por cerca de 15 días y posteriormente se retomó; este paro se relaciona con el nuevo comportamiento de la roca a partir del lote 15.

En cuanto a las muestras de F2 y F2d no se logra precipitar el Fe, la mayor remoción se tuvo en el lote 17 y 19. En el lote 17 se tuvo una concentración de 25.82 mg/L (F2) y 29.03 mg/L (F2d) para el lote 19 se tuvo 32.02 mg/L (F2) y 32.93 mg/L (F2d).

Ya en la segunda agitación al pH alcanzado cercano a 7, no se encontró presencia de Fe en las muestras, es decir se tuvo la remoción completa de Fe y éste precipitó como hidróxido en el sedimento.

Cadmio

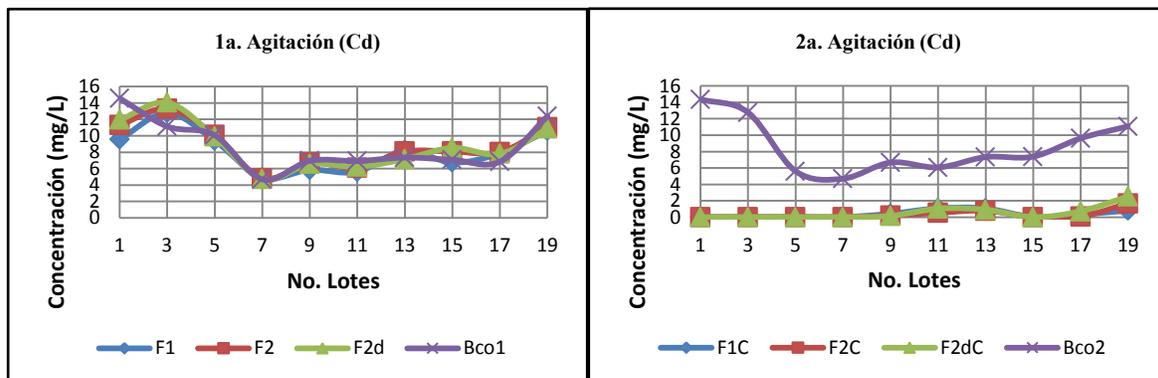


Figura 6. 28. Concentración de Cd en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación



La concentración de Cd en las muestras F1, F2 y F2d presentan un comportamiento similar, en la primera agitación difícilmente se puede observar remoción del cadmio.

En el lote 7 la concentración disminuye a valores de 4.91% (F1), 4.80% (F2) y 4.70% (F2d) y a partir de ese lote, nuevamente se incrementa la concentración. Para la segunda agitación se tienen unas ligeras variaciones en los lotes 11, 13 y 19, pero en sí el comportamiento es el mismo, logrando la remoción del cadmio en un porcentaje significativo (Figura 6.28).

### Manganeso

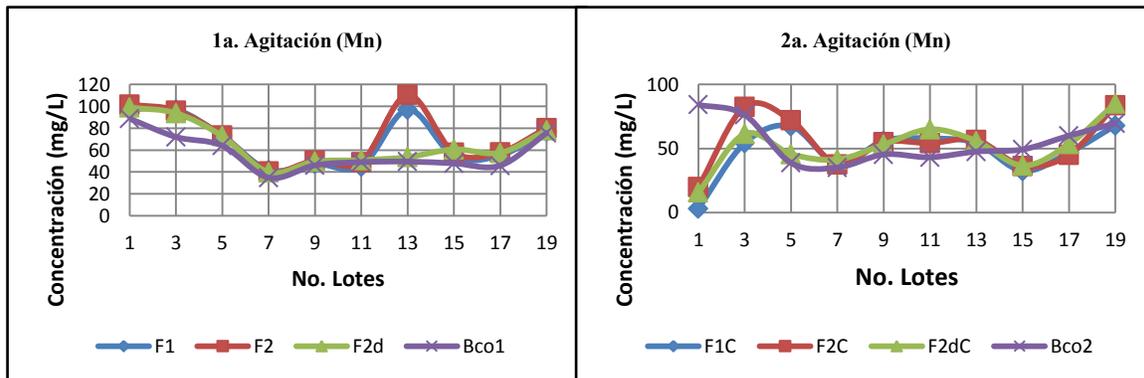


Figura 6. 29. Concentración de Mn en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación

De acuerdo a la Figura 6.29 se observa que en la primera agitación a valores de pH < 6 difícilmente se logra remover el Mn, ya en la segunda agitación, la concentración más baja se obtuvo en el primer lote, ya que el pH alcanzado fue de 7.35 para CF1 con una concentración de 3.16 mg/L, el pH de CF2 fue de 7.04 con una concentración de 19.89 mg/L y la muestra de F2d tuvo un pH de 6.98 y una concentración de 15.66 mg/L.

A partir del lote 1 debido a que la roca va perdiendo capacidad de neutralización, no se logra mantener el pH  $\geq 7$  en los lotes, por lo que no se tiene la remoción de Mn, ya que para que éste precipite se necesitan valores cercanos a 8.

El efecto del Potencial redox (Eh) en la solubilidad del manganeso, es afectada por el estado redox de la molécula. Cuando el Eh es alto, el manganeso existe en forma tetravalente ( $Mn^{4+}$ ). Estas formas ionizadas son insolubles y no accesibles para el consumo microbiano. La forma bivalente del manganeso ( $Mn^{2+}$ ) se generan a potenciales bajos y este es más soluble en el agua (Younger *et al.*, 2002).

Es por ello que las condiciones de pH y Eh en el medio, son de gran interés en la precipitación de este elemento; el manganeso presente en el DAM con valencia +2 debe de oxidarse primero a  $Mn^{3+}$  ó  $Mn^{4+}$  para después precipitar como  $MnO_2$  o bien como  $Mn_2O_3$ ; además el proceso de precipitación del hidróxido requiere una oxidación más lenta que puede ocurrir a través de una catálisis microbiana con un pH mayor a 8.



## Zinc

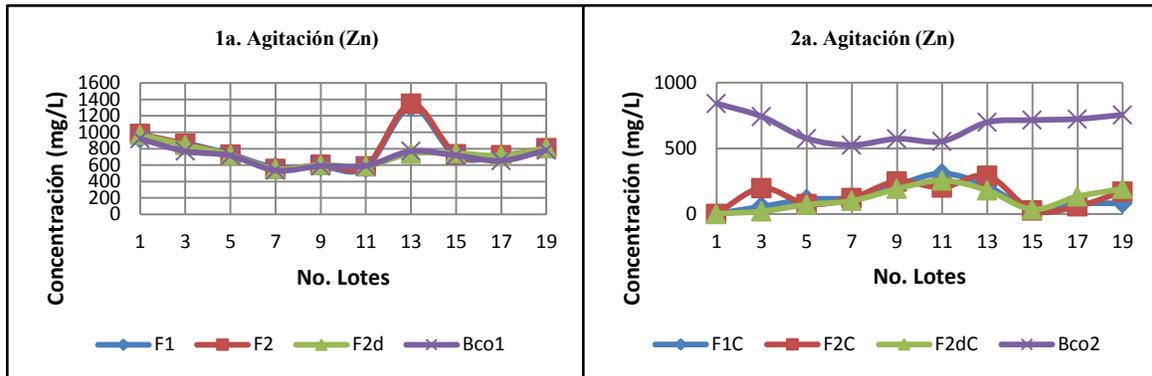


Figura 6. 30. Concentración de Zn en las muestras de F1, F2, F2d y Bco en la 1ª y 2ª agitación

En la Figura 6.30 se observa la concentración del Zn en las muestras y el comportamiento es similar al del Cd y Mn. En la primera agitación no se remueve Zn, los lotes en los que se tiene la menor concentración es el 7, 9 y 11, a partir de ahí nuevamente se incrementa el contenido, por lo que no se logra remover el Zn.

En la segunda agitación en el primer lote no se detecta zinc y conforme aumentan los lotes, la concentración aumenta, hasta llegar al lote 15 y a partir de ese lote, la concentración aumenta por lo que en la segunda agitación se tuvo una remoción máxima de 99.60% en F1 y 99.77% en F2 (Tabla 6.16).

### Discusión del Blanco (DAM sin roca)

En las Figuras 6.25-6.30 el comportamiento del Blanco (Bco) en todos lotes no se mantiene constante; se esperaría que en el análisis de Al, Cu, Fe, Cd, Mn y Zn tanto en la primera agitación como en la segunda, se comportara con tendencia a una línea recta porque las agitaciones del Bco únicamente fueron con DAM sin roca y por ende el comportamiento tendría que ser lineal.

Las variaciones del Bco en el experimento, posiblemente pueden atribuirse a una probable precipitación de los metales en forma de hidróxidos (previo a la agitación) y una posterior disolución de los metales, o bien a fenómenos de sorción y desorción de los cationes sobre la superficie de los hidróxidos, ya que no se tuvo control de los sólidos suspendidos totales (SST) en las muestras de DAM que se usaron.

Al llevarse a cabo la agitación del Bco, la muestra sufre un proceso de aireación, y aunque en la agitación únicamente sea drenaje ácido sin roca, esta aireación cambia las condiciones redox del medio. Un cambio en las condiciones oxidantes puede contribuir a la precipitación de los metales en la superficie de los hidróxidos.



## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---



Esta hipótesis se basa que en la muestra de DAM presentaba un alto contenido de SST y no se tuvo control de remover esos sólidos en cada uno de los lotes tratados. En algunos lotes el DAM se observaba cristalino y en otros turbios; por ello se piensa que los sólidos tienen influencia en las variaciones que se observan en la concentración de metales. Por lo que es conveniente realizar un estudio más a fondo y evaluar la influencia que los sólidos suspendidos pueden tener en la sorción y desorción de los elementos que se quedan precipitados en el sedimento.

El fenómeno de sorción puede definirse como la interacción de una fase líquida (en este caso el DAM) con una fase sólida (sólidos suspendidos) y comprende en el detalle tres mecanismos:

**Adsorción:** Es el proceso mediante el cual un sólido poroso (a nivel microscópico) es capaz de retener partículas de un fluido en su superficie tras entrar en contacto con éste.

**La precipitación superficial:** Consiste en la formación de un precipitado cristalino sobre el sólido, que puede tener su misma u otra composición

**La absorción:** Implica la incorporación de la o las fases dentro del sólido, de forma más o menos uniforme en la estructura cristalina.



### 6.4.3 Remoción de metales pesados

Tabla 6. 15. Porcentaje de Remoción (Cd, Mn y Zn)

No.	Lote	Muestra	% de Remoción					
			Cd		Mn		Zn	
			Agitación		Agitación		Agitación	
		1a	2a	1a	2a	1a	2a	
1		F1	34.33	99.86	0	96.25	0	99.60
		F2	22.33	99.86	0	76.38	0	99.77
		F2d	17.97	99.86	0	81.40	0	99.80
3		F1	0	99.84	0	28.91	0	92.45
		F2	0	99.84	0	0	0	73.49
		F2d	0	99.84	0	19.55	0	97.26
5		F1	6.49	99.64	0	0	0	80.59
		F2	0	99.64	0	0	0	86.89
		F2d	1.61	99.64	0	0	0	87.61
7		F1	0	99.57	0	0	0	76.25
		F2	0	99.57	0	0	0	76.81
		F2d	0	99.57	0	0	0	80.97
9		F1	15.82	93.69	0	0	0.90	61.41
		F2	3.47	96.79	0	0	0	56.51
		F2d	5.45	97.67	0	0	0	66.53
11		F1	18.93	82.00	8.18	0	4.15	44.24
		F2	11.71	91.04	0	0	1.41	63.57
		F2d	10.29	82.76	0	0	0.81	53.87
13		F1	0	85.29	0	0	0	69.42
		F2	0	89.05	0	0	0	58.31
		F2d	2.51	87.41	0	0	3.80	74.25
15		F1	4.73	99.73	0	34.09	1.12	96.16
		F2	0	99.73	0	26.07	0	96.15
		F2d	0	99.73	0	25.62	0	95.12
17		F1	0	94.86	0	0	1.05	88.28
		F2	0	98.77	0	1.58	0	90.93
		F2d	0	89.32	0	0	0	79.59
19		F1	14.25	92.72	0	2.35	0	89.11
		F2	10.90	84.74	0	0	0	77.29
		F2d	12.23	77.22	0	0	0	74.58

Tabla 6. 16. Valores Mínimos, Máximos y Medianas de las muestras de F1, F2 y F2d

Muestra	Valor	% de Remoción					
		Cd		Mn		Zn	
		1 <sup>a</sup> agitación	2 <sup>a</sup> agitación	1 <sup>a</sup> agitación	2 <sup>a</sup> agitación	1 <sup>a</sup> agitación	2 <sup>a</sup> agitación
F1	Mínimo	0	82.00	0	0	0	44.24
	Máximo	34.33	99.86	8.18	96.25	4.15	99.60
	Mediana	5.61	97.22	0	0	0	84.43
F2	Mínimo	0	84.74	0	0	0	56.51
	Máximo	22.33	99.86	0	76.38	1.41	99.77
	Mediana	0	99.17	0	0	0	77.05



En la Tabla 6.16 se observa el porcentaje de remoción de Cd, Mn y Zn que tuvo cada muestra en la primera agitación y posteriormente en la segunda agitación. Únicamente se consideraron las muestras de F1 y F2 ya que el duplicado (F2d) refleja resultados similares a los de F2.

### *F1*

En la primera agitación el valor máximo que tuvo la F1 en remoción de Cd fue de 34.33% y el mínimo de 0%, y de los 19 lotes la mediana fue de 5.61% por lo que en la primera agitación difícilmente se logra la remoción de Cd. Para la segunda agitación con solución de filita con roca caliza se alcanzó un valor máximo de 99.86%, un mínimo de 82% y una mediana de 97.22% por lo que en la segunda agitación se logra una remoción en su totalidad de Cd.

En cuanto al Mn, en la primera agitación la F1 tuvo valor máximo de 8.18% y en la segunda agitación se tuvo una mayor remoción del 96.25%. Para el Zn, en la primera agitación se alcanzó un valor máximo de 4.15% de remoción, pero ya en la segunda agitación este alcanzó un valor máximo de 99.60%, dando una mediana de 84.43%, lo que significa que sí se logra remover zinc en la segunda agitación (Tabla 6.16).

### *F2*

De acuerdo a la Tabla 6.16, la F2 en la primera agitación no logra remover Cd, pero en la segunda agitación se logró tener la remoción de Cd casi total con un porcentaje de 99.17%. Para el Mn al igual que con F1 en la primera agitación no se logra la remoción de éste, pero ya en la segunda agitación se logró remover el 76.38%.

Por último en cuanto a la remoción de Zn, en la primera agitación no se logra remover este elemento dando un porcentaje de 0%; ya en la segunda agitación el valor máximo obtenido fue de 99.77%, el mínimo de 56.51% y la mediana de 77.05%.



# CAPÍTULO 7

## CONCLUSIONES

En la primera etapa de agitación, con 50 g de roca filita (F1 y F2) se logró subir el pH de 1,450 mL de DAM desde valores iniciales de 2.20 a 2.38 hasta obtener valores de pH entre 5 y 6. Por lo que con 1 kg de roca de F1 y F2 se pueden tratar 29 L de DAM.

Con la microscopia que se le realizó al sedimento proveniente de los 29 lotes se identificó la precipitación principalmente de hierro (47.35% en F1 y 12.71% en F2), el aluminio también precipita en forma de hidróxido, pero en menor concentración (4.64% en F1 y 13.44% en F2).

En la segunda etapa de agitación, la capacidad que tuvo la caliza de elevar el pH de 5.61 de la solución obtenida con la roca F1 en el primer paso fue de 13 lotes, por lo que con 1 kg de roca caliza se logró elevar el pH de 13 L de la solución obtenida en el primer paso a 6.88.

La capacidad que tuvo la caliza con solución neutra de F2 fue de 11 lotes, lo que significa que con 1 kg de roca caliza se permitió el tratamiento de 11 L de solución neutra del primer paso de agitación llevándolos de pH de 5.56 a 6.77.

En el análisis del residuo sólido después del tratamiento por MEB-EDS, se detectaron bajas concentraciones de Fe y Al ya que la mayor parte de la remoción se llevó a cabo en la primera agitación. El Zn aparece en mayor concentración F1C = 8.78% y F2C = 5.2%, tomando como referencia en análisis de FRX en la roca (0.02% de zinc), se observa un incremento importante en la concentración de zinc en los sedimentos, pero sería conveniente analizar los sedimentos también por FRX.

Por los resultados de la MEB y el incremento de las concentraciones de Zn y Mn en los sedimentos, junto con lo reportado en la literatura, se puede asumir que los hidróxidos de hierro retienen estos elementos por medio de fenómenos de adsorción. Aunque se tendría que hacer un análisis más detallado por DRX acoplado a espectrometría para determinar si realmente hay adsorción

En la etapa final de agitación en dos pasos se trataron 19 lotes, hasta llegar a valores de pH menores a 5. En el primer paso con base en los análisis de ICP-EOS se determinó la remoción del 100% de Al, Fe y Cu en las muestras de F1 y F2, los cuales precipitaron en forma de hidróxidos en el sedimento y por lo tanto se encuentran libres de la solución.



## CAPÍTULO 7.- CONCLUSIONES

---



El Cd y el Zn únicamente se removieron en la segunda agitación con caliza y la mayor precipitación se logró con F1, obteniendo un 97.22% de remoción de cadmio y 84.43% de zinc.

De las concentraciones de metales en los blancos, se tuvieron variaciones, por lo que se recomienda realizar un estudio más a fondo y evaluar la influencia que los sólidos suspendidos pueden tener en la sorción y desorción de los elementos que se quedan adsorbidos en el sedimento.

Evaluando el rendimiento de las rocas carbonatadas, mediante pruebas en medios dinámicos, así como el análisis de la solución neutra y del residuo sólido después del tratamiento, es posible continuar con el siguiente paso del proyecto, el cual consiste en realizar pruebas estáticas en celdas empacadas con roca, para después llevarse a cabo el diseño a escala del sistema de tratamiento pasivo.



# REFERENCIAS

- [1] Alfonso, Pura.; Torró, Lisard.; Canet, Carles.; Parcerisa, David.; García-Vallés, Maite.; Mata-Perelló, Josep M.; Mesa, Claudia.; González-Partida, Eduardo (2011). Mineralogía del Yacimiento VMS de Zn-Cu-Pb-Ag-Au de Tizapa, México, macla No.15.
- [2] Banks D, Younger PL, Arnesen RT, Iversen ER, Banks SB (1997). Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*.
- [3] Castillo Hernández Julio C. (2013). Procesos Biogeoquímicos de sulfato-reducción involucrados en la remediación de los drenajes ácidos de mina y las balsas de fosfoyeso. Tesis Doctoral. Universidad Internacional de Andalucía y Universidad de Huelva.
- [4] Cervantes Macedo A. H. (2014). Caracterización del drenaje ácido y de las rocas asociadas a una mina para evaluar su posible aplicación en un sistema de tratamiento pasivo. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- [5] Consejo de Recursos Minerales (COREMI). (1996). Monografía Geológico–Minera del Estado de México. Consejo de Recursos Minerales, México.
- [6] Cravotta, C., Trahan, M. (1999). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied geochemistry*, Issue 14, pp. 581-606.
- [7] Cravotta, C. (2008). Laboratory and field evaluation of flushable oxalic limestone drain for treatment of net-acidic drainage from a flooded anthracite mine, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*. Volume 23, Issue 12.
- [8] Ferguson, K., Erickson, M. (1987). Will it generate AMD. *Proceedings of 11th Annual British Columbia Mine Reclamation Symposium*. Campbell River, Canada.
- [9] Gatica G., Santos J. (2002). Identificación y prevención del drenaje ácido de mina en el proceso de extracción, en minas con sulfuros. *Memorias del XXV Convención Internacional de Minería*. Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A.C. Acapulco, Guerrero.



## REFERENCIAS

---



- [10] Goslinga Arenas, J.A. (2015). Evaluación de la capacidad de tres tipos de rocas para neutralizar el drenaje ácido generado en una mina. Tesis de Licenciatura. Facultad de ingeniería, UNAM.
- [11] Isidro Ángeles, M.G. (2014). Determinación de infiltración en suelo y permeabilidad y fracturamiento en roca para conocer patrones de escurrimiento de agua en la Mina Tiazapa. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- [12] Jambor, J.L., Blowes, D.W. (1998). Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste. In: Cabri L J, Vaughan DJ editors. Short Course Handbook on Ore and Environmental Mineralogy. Canada: Mineralogical Association.
- [13] Johnson D.B., Hallberg K.B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. Science of the Total Environment.
- [14] Labastida I., Armienta M.A., Castro L. R.H. Aguayo A., Cruz O., Ceniceros. (2012). Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapan México. Journal of Hazardous Materials.
- [15] Lee, G. G., Bigham, J. M., Faure, G., (2002). Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. Applied Geochemistry, Issue 17.
- [16] López Pamo, Aduvire, O., Baretino, D. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. Boletín Geológico y Minero, 21.
- [17] Lottermoser, B.G., (2007). Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts. Springer 3th ed. Berlin Heidelberg, New York.
- [18] Mayes, W.M., Potter, H.A.B., Jarvis, A.P. (2009). Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters usings pelletised recovered hydrous ferric oxide. Journal of Hazardous Materials. Volume 162.
- [19] Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program. (1996). Review of passive systems for treatment of acid mine drainage. Mend 197.



## REFERENCIAS

---



- [20] Neri Oliva, M.A. (2014). Medición del volumen de drenaje ácido generado en la mina de Tizapa y propuesta de manejo para su posterior tratamiento. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- [21] Nuttall, C.A., Younger, P.L. (2000). Assessment and experimental passive treatment of zinc-rich net alkaline minewaters. Net Valley, UK. Department of Civil Engineering, University of Newcastle upon Tyne.
- [22] Quispe Guzmán, D.L. (2008). Neutralization and metal retention in acid drainage from the Iberian Pyrite belt with paper industry waste from Huelva. Department of Geology, University of Huelva, Huelva, macla No. 12.
- [23] República del Perú, Ministerio de Energía y Minas, Dirección General de Asuntos Ambientales Mineros. Guía Ambiental para el Manejo de Drenaje Ácido de Minas (1994).
- [24] Romero, F., Armienta, M., González-Hernández, G. (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México. Applied geochemistry, Issue 22, pp. 109-127.
- [25] Romero, F. M. *et. al.* (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. Rev. Int. Contam. Ambient.
- [26] Romero, F., Núñez, A., Gutiérrez, M., Armienta, M., Cenicerros, A. (2011). Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for neutralization and removal of arsenic and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco mining area. Archives of Environmental Contamination and Toxicology.
- [27] SA Peñoles (2011). Minera Tizapa S. A. DE C. V. Documento interno. Servicios Administrativos Peñoles S.A DE C.V. División Minas.
- [28] Sengupta, M. (1993). Environmental Impacts of Mining: Monitoring, Restoration and Control. Lewis Publishers, USA.
- [29] Silva, A. M., Cunha, E. C., Silva, F. D. & Leao, V. A., (2012). Treatment of high-manganese mine water with limestone and sodium carbonate. Journal of Cleaner Production.



## REFERENCIAS

---



- [30] U.S. EPA (1983). Desing Manual: Neutralization of Acid Mine Drainage. Office of Research and Development – Industrial Environmental Research.Laboratory. U.S. Environmental Protection Agency. EPA-600/2-83-001. Chicago, Illinois.
- [31] Younger, P.L. (1997). The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making. The Science of the Total Environment.
- [32] Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S. (2002). Mine water; Hidrology, Pollution, Remediation. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 311-327 pp.



# ANEXO

## *Registros de laboratorio para las pruebas de agitación en dos pasos*

Lote	Valores Iniciales		Muestra	Valores al Terminio de la 1ª Agitación		Muestra	Valores al Terminio de la 2ª Agitación	
	pH	CE		pH	CE		pH	CE
1	1.74	14.4	PF1-1	5.9	8.96	PCF1-1	7.35	5.34
			PF2-1	5.69	9.64	PCF2-1	7.04	5.66
			PF2d-1	5.45	9.77	PCF2d-1	6.98	15.15
			PBCO1-1	1.78	14.36	PBCO2-1	1.75	13.84
2	1.75	14.6	PF1-2	5.54	10.4	PCF1-2	7.07	6.97
			PF2-2	5.39	10.8	PCF2-2	6.55	7.44
			PF2d-2	5.41	10.78	PCF2d-2	6.66	7.12
			PBCO1-2	1.71	14.83	PBCO2-2	1.65	14.23
3	1.71	14.31	PF1-3	5.44	10.21	PCF1-3	6.82	7.61
			PF2-3	5.2	10.74	PCF2-3	6.69	7.61
			PF2d-3	5.15	10.73	PCF2d-3	6.99	7.52
			PBCO1-3	1.64	14.43	PBCO2-3	1.73	14.04
4	1.7	14.78	PF1-4	5.48	10.6	PCF1-4	6.89	7.25
			PF2-4	5.04	10.91	PCF2-4	6.66	7.42
			PF2d-4	4.97	10.83	PCF2d-4	6.63	7.43
			PBCO1-4	1.7	14.7	PBCO2-4	1.81	13.74
5	1.68	14.32	PF1-5	5.46	10.13	PCF1-5	6.74	7.43
			PF2-5	5.03	10.53	PCF2-5	6.62	7.51
			PF2d-5	5.05	10.31	PCF2d-5	6.55	7.64
			PBCO1-5	1.66	14.37	PBCO2-5	1.86	12.79
6	1.67	14.14	PF1-6	5.46	9.88	PCF1-6	6.49	7.68
			PF2-6	5.03	10.17	PCF2-6	6.45	7.88
			PF2d-6	4.91	10.43	PCF2d-6	6.5	7.77
			PBCO1-6	1.75	14.05	PBCO2-6	1.81	13.48
7	1.72	13.5	PF1-7	5.44	9.83	PCF1-7	6.44	7.65
			PF2-7	4.85	10.25	PCF2-7	6.51	7.6
			PF2d-7	4.76	10.38	PCF2d-7	6.61	7.51
			PBCO1-7	1.76	13.54	PBCO2-7	1.87	12.96



## ANEXO



Lote	Valores Iniciales		Muestra	Valores al Termino de la 1ª Agitación		Muestra	Valores al Termino de la 2ª Agitación	
	pH	CE		pH	CE		pH	CE
8	1.77	13.83	PF1-8	5.39	9.82	PCF1-8	6.35	7.94
			PF2-8	4.97	10.16	PCF2-8	6.36	7.68
			PF2d-8	4.75	10.31	PCF2d-8	6.28	7.68
			PBCO1-8	1.73	13.8	PBCO2-8	1.82	13.44
9	1.79	13.68	PF1-9	5.34	9.93	PCF1-9	6.4	7.91
			PF2-9	4.87	10.39	PCF2-9	6.4	7.98
			PF2d-9	4.83	10.36	PCF2d-9	6.46	7.85
			PBCO1-9	1.74	13.62	PBCO2-9	1.81	12.85
10	1.73	13.6	PF1-10	5.32	10	PCF1-10	6.6	7.42
			PF2-10	4.87	10.43	PCF2-10	6.76	7.41
			PF2d-10	4.77	10.41	PCF2d-10	6.69	7.53
			PBCO1-10	1.75	13.74	PBCO2-10	1.89	12.65
11	1.77	13.7	PF1-11	5.28	9.91	PCF1-11	6.31	8.17
			PF2-11	4.71	10.3	PCF2-11	6.47	7.85
			PF2d-11	4.76	10.36	PCF2d-11	6.49	7.92
			PBCO1-11	1.79	13.57	PBCO2-11	1.86	13.21
12	1.75	13.38	PF1-12	5.22	10.01	PCF1-12	6.5	7.93
			PF2-12	4.7	10.2	PCF2-12	6.41	8.02
			PF2d-12	4.58	10.39	PCF2d-12	6.43	7.95
			PBCO1-12	1.84	13.42	PBCO2-12	1.84	12.71
13	1.8	13.26	PF1-13	5.24	10	PCF1-13	6.47	7.67
			PF2-13	4.67	10.35	PCF2-13	6.41	7.88
			PF2d-13	4.52	10.31	PCF2d-13	6.59	7.68
			PBCO1-13	1.8	13.38	PBCO2-13	1.79	12.89
14	1.76	13.38	PF1-14	5.19	9.92	PCF1-14	6.31	8.08
			PF2-14	4.61	10.34	PCF2-14	6.36	7.95
			PF2d-14	4.46	10.35	PCF2d-14	6.36	7.75
			PBCO1-14	1.76	13.35	PBCO2-14	1.89	12.76
15	1.82	12.08	PF1-15	5.02	9.21	PCF1-15	6.36	7.12
			PF2-15	4.65	9.57	PCF2-15	6.3	7.31
			PF2d-15	4.66	9.7	PCF2d-15	6.32	7.33
			PBCO1-15	1.86	12.1	PBCO2-15	1.89	12.2



## ANEXO



Lote	Valores Iniciales		Muestra	Valores al Termino de la 1ª Agitación		Muestra	Valores al Termino de la 2ª Agitación	
	pH	CE		pH	CE		pH	CE
16	1.84	12.32	PF1-16	4.96	9.39	PCF1-16	6.36	7.47
			PF2-16	4.44	9.66	PCF2-16	6.24	7.53
			PF2d-16	4.37	9.8	PCF2d-16	6.2	7.6
			PBCO1-16	1.89	12.12	PBCO2-16	1.9	12.35
17	1.85	12.11	PF1-17	4.77	9.52	PCF1-17	6.16	7.45
			PF2-17	4.16	9.77	PCF2-17	5.99	7.6
			PF2d-17	4.22	9.65	PCF2d-17	5.98	7.64
			PBCO1-17	1.9	12.02	PBCO2-17	1.9	12.24
18	1.8	11.97	PF1-18	4.54	9.52	PCF1-18	6.08	7.5
			PF2-18	4.09	9.78	PCF2-18	5.94	7.61
			PF2d-18	3.95	9.97	PCF2d-18	5.96	7.69
			PBCO1-18	1.91	12.01	PBCO2-18	1.91	12.28
19	1.89	12.15	PF1-19	4.56	9.49	PCF1-19	6.07	7.49
			PF2-19	3.98	9.85	PCF2-19	5.93	7.74
			PF2d-19	4.04	9.89	PCF2d-19	5.86	7.78
			PBCO1-19	1.92	12.26	PBCO2-19	1.92	12.26