



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

## **PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

*Desarrollo y evaluación de sistemas en columna para el tratamiento de drenaje ácido de mina en Zimapán, Hidalgo.*

### **TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

### **MAESTRO EN CIENCIAS**

### **PRESENTA**

Q. Miguel Ángel Rosales César

### **TUTORA**

Dra. María Aurora Armienta Hernández

Instituto de Geofísica



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

***JURADO EVALUADOR***

***Presidente***

***Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero (Facultad de Química)***

***Vocal***

***Dr. Francisco Martín Romero (Instituto de Geología)***

***Secretario***

***Dra. María Aurora Armienta Hernández (Instituto de Geofísica)***

***Suplente***

***Dr. José Iván Morales Arredondo (Instituto de Geofísica)***

***Suplente***

***Dra. Diana Meza Figueroa (Universidad de Sonora)***

## **AGRADECIMIENTOS**

***Gracias a CONACYT por brindarme el apoyo económico para poder llevar a cabo este proyecto.***

***Agradezco también el apoyo económico otorgado por el proyecto DGAPA-PAPIIT IN106918.***

***Gracias a Alejandra Aguayo y a Olivia Cruz por su ayuda en los experimentos realizados en el laboratorio, así como por los consejos de vida que me brindaron, y al señor Lucas Rodríguez, por brindar las mejores condiciones de trabajo en el laboratorio.***

***Gracias a mis sinodales por aceptar ser parte de la evaluación de este proyecto y por sus valiosas aportaciones a mi trabajo, pues han servido para mejorar su calidad y lo han enriquecido en su totalidad.***

***Mi mayor agradecimiento es a la Dra. Armienta, porque ha permitido desarrollarme en muchos aspectos de mi vida, desde la parte profesional hasta la humana, convirtiéndose en mi casa, el Laboratorio de Química Analítica, y sus integrantes, mi familia. Ella depositó su confianza en mí y eso siempre lo tendré en mis pensamientos y en mi corazón.***

***“Química Analítica es formación para el Espíritu”***

***Gaston Charlot***

## CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VI
ÍNDICE DE TABLAS .....	IX
RESUMEN .....	XI
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.0. Trabajos previos .....	1
1.1. JUSTIFICACIÓN.....	3
1.2. OBJETIVOS .....	4
1.2.1. General .....	4
1.2.2. Particulares.....	4
1.3. HIPÓTESIS .....	5
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.0. Actividad minera en México.....	6
2.1. Presas de jales y drenaje ácido de mina .....	7
2.2. Jales y DAM en Zimapán .....	10
2.3. Sistemas de tratamiento del DAM .....	13
2.3.0. Sistemas de tratamiento pasivo: barreras permeables .....	15
2.3.1. Roca caliza como sistema de tratamiento .....	16
2.4. Función de los oxihidróxidos de hierro en la retención de EPT's .....	18
2.4.0. Retención de arsénico en oxihidróxidos de hierro.....	20
2.5. Precipitación y coprecipitación de iones metálicos .....	22
2.6. Diseño de experimentos .....	24
2.6.1. Diseño factorial .....	25
3. METODOLOGÍA.....	27
3.0. Fabricación del sistema de tratamiento.....	27
3.1. Columna de tratamiento .....	29
3.1.1. Rocas calizas .....	29
3.1.2. Material permeable.....	30
3.2. Pruebas preliminares a los diseños .....	30
3.2.1. Concentración de los metales en el DAM .....	31
3.2.1. Tamaño de las rocas.....	32
3.2.2. Velocidad de flujo, cantidad de roca y cantidad de aserrín por columna.....	33
3.2.3. Volumen de entrada.....	34

3.3.	Durabilidad del sistema de tratamiento .....	35
3.4.	Diseño experimental para la optimización de las columnas.....	35
3.5.	Diseño experimental para asociación de los metales .....	37
3.6.	Pruebas con DAM de mina real y con DAM artificial .....	39
3.7.	Fraccionamiento geoquímico.....	39
3.8.	Difracción de rayos X.....	41
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
4.0.	Durabilidad de la columna .....	42
4.1.	Diseño experimental para la optimización de las columnas.....	46
4.2.	Diseño experimental para asociación de los metales .....	50
4.2.1.	Supuestos estadísticos .....	54
4.2.2.	Hierro.....	56
4.2.3.	Arsénico.....	59
4.2.4.	Zinc .....	62
4.2.5.	Cadmio .....	65
4.3.	Procesos con DAM real .....	68
4.4.	Fraccionamiento geoquímico.....	69
4.5.	Difracción de rayos X.....	77
5.	CONCLUSIONES .....	82
6.	SUGERENCIAS.....	83
7.	ANEXOS .....	84
7.0.	Descripción detallada de la extracción secuencial por el método BCR SES.....	84
7.0.1.	Fracción soluble en ácido e intercambiable.....	84
7.0.2.	Fracción reducible .....	84
7.0.3.	Fracción oxidable.....	84
7.0.4.	Fracción residual .....	85
7.1.	Datos obtenidos para construir el gráfico de durabilidad .....	85
7.2.	Datos de concentraciones en la extracción secuencial.....	86
7.3.	Variables de respuesta del segundo diseño experimental expresadas como porcentajes de remoción .....	87
7.4.	Diagramas de superficie de respuesta no significativos en el segundo diseño experimental.....	88
7.4.1.	Hierro.....	88
7.4.2.	Arsénico.....	89

7.4.3.	Zinc .....	90
7.4.4.	Cadmio .....	91
8.	REFERENCIAS.....	92

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Fraccionamiento geoquímico de Zn, Cd, Fe y As. Las masas de cada uno de los elementos que representan el fraccionamiento son: 6.724 mg, 0.1112 mg, 40 mg y 2.0817 mg, respectivamente. Se aprecia que tanto el hierro como el arsénico se localizan principalmente en la fracción residual, la más estable; en cuanto al zinc, a pesar de que prácticamente la mitad se encuentra en la fracción residual, el 31% pertenece a la fracción reducible, la cual también se considera estable, lo que sucede también con el Cd, al tener 72% del total en esta fracción (Rosales César 2016).....	2
Figura 2.	Etapas principales del proceso de beneficio de minerales. ....	6
Figura 3.	Mapa de la ubicación geográfica del municipio de Zimapán (en rojo) (INAFED 2010). ....	10
Figura 4.	Mapa de ubicación geográfica de algunas de las presas de jales en el municipio de Zimapán (Molina Garduño 2018).....	11
Figura 5.	Vista frontal de la presa de jales Compañía Minera Zimapán (septiembre del 2016).....	12
Figura 6.	Gran acumulación de DAM a unos metros de la presa de jales (septiembre del 2016)... ..	12
Figura 7.	Parte a: Formación de un complejo superficial entre un ion (ejemplo: catión) sobre la superficie del oxihidróxido. El ion puede formar un complejo de esfera interna (enlace químico), un complejo de esfera externa (par iónico), o encontrarse en la doble capa eléctrica. Parte b: representación de la superficie de un oxihidróxido en donde se muestran los planos asociados con los grupos hidroxilo (s), los complejos de esfera interna (a), los complejos de esfera externa (β) e iones difusos (d). En el caso de un complejo de esfera interna con un ligando (ejemplo: fluoruro o fosfato monoácido), los hidroxilos superficiales son reemplazados por estos ligandos (intercambio iónico). (Sposito 2008). ....	19
Figura 8.	Posibles complejos formados en la superficie de un oxihidróxido de hierro. a) complejo bidentado binuclear (más estable). b) complejos bidentado mononuclear. c) complejos monodentado mononuclear. (Distancias en angstroms). (Sherman y Randall 2003). ....	21
Figura 9.	Diagrama esquemático de la complejación superficial y la precipitación superficial en donde se muestran los 3 pasos para llegar a la precipitación. (Jiang et al. 2015) .....	22
Figura 10.	Gráficos de porcentaje de remoción (precipitación) en función de concentración de cal (mg/L), pH y tiempo (min), respectivamente. Para el primer gráfico, se observa que desde una concentración de cal de 500 mg/L, el porcentaje remanente de metales fue del 10%, el cual disminuyó prácticamente al 100% en concentraciones de 900 mg/L o más. En segundo gráfico se identifica visualmente el intervalo de pH en donde los 4 metales son removidos casi en su totalidad, siendo este entre pH 8 y 10. Para el tercer gráfico se observa cómo en un mayor tiempo de agitación, los metales se remueven mucho mejor que a bajos tiempo de agitación. (Chen et al. 2009).....	23
Figura 11.	Sistema de tratamiento en el que se pueden apreciar todas las partes ensambladas. Imagen que representa la primera prueba para determinar el volumen de DAM que se agregará en cada uno de los experimentos del diseño.....	28
Figura 12.	Zona de recolección de las rocas calizas en Zimapán. ....	29



Figura 13. Curva que representa la relación entre la concentración de Fe al equilibrio y la masa de roca caliza, después de un tratamiento “en lote”. Para cada experimento se utilizaron 50.0 mL de disolución de Fe.....	31
Figura 14. Esquema para la clasificación de los diseños de experimentos (Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar 2008).....	36
Figura 15. Gráfico de concentración de Fe y pH contra el tiempo de tratamiento. La línea horizontal naranja representa la concentración inicial de Fe (168 mg/L); la línea amarilla indica la concentración de Fe a lo largo del tratamiento, hasta llegar prácticamente a la concentración inicial (el volumen total fue de aproximadamente 10 L; la línea roja muestra la variación del pH con durante el tiempo de tratamiento. ....	42
Figura 16. Gráfico de logaritmo de concentración en función del pH. Los precipitados considerados en este sistema fueron: Hematita (rombos rojos), Goetita (cuadros azules), Lepidocrocita (triángulos rosas), Ferrihidrita (dobles triángulos azules), Maghemita (triángulos amarillos), Jarosita (círculos verdes) y sulfato férrico (cruces rosas). Además, las estrellas azules representan la variación de la concentración de Fe a diferentes valores de pH, teniendo una disminución máxima entre pH 8 y 8.5. ....	44
Figura 17. Una de las capas centrales de la columna de tratamiento en la cual se logran apreciar al centro de la circunferencia a las rocas calizas, dentro de las cuales se aprecian dos coloraciones, una blanca-beige y otra anaranjada rojiza. ....	45
Figura 18. Diagrama de Pareto del primer diseño experimental.....	47
Figura 19. Gráfico de superficie de respuesta que consta de 3 ejes: el eje X (masa de roca en g), eje Y (tamaño de roca en mm) y eje Z (concentración de Fe en mg/L). ....	48
Figura 20 y 21. Gráfico de valores predichos contra los residuales y gráfico de probabilidad normal residuales para comprobar los supuestos de normalidad de los datos.....	49
Figura 22 y 23. Diagramas de Pareto de Fe y de As respectivamente. ....	52
Figura 24 y 25. Diagramas de Pareto de Zn y Cd respectivamente.....	53
Figura 26 y Figura 27, Figura 28, Figura 29. Gráficos de probabilidad normal para Fe, As, Zn y Cd, de derecha a izquierda, de arriba abajo, respectivamente. ....	54
Figura 30, Figura 31, Figura 32, Figura 33. Gráficos de valores predichos contra residuales para Fe, As, Zn y Cd de derecha a izquierda, de arriba abajo, respectivamente. ....	55
Figura 34, Figura 35 y Figura 36. Diagramas de superficie para concentración de hierro como respuesta y, As con Fe, Zn con Fe y Cd con Fe como factores, respectivamente. ....	56
Figura 37. Gráfico de logaritmo de concentración de Fe (mol/L) contra el pH, en presencia de As, Zn y Cd. En color azul claro se representa el $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en color rojo se presenta a la hematita y en azul oscuro a la concentración total de hierro.....	59
Figura 38. Diagrama de superficie para concentración de salida de arsénico como respuesta, y concentraciones de entrada de As y Fe como factores. ....	59
Figura 39. Gráfico de logaritmo de concentración de As (mol/L) contra el pH. En color azul se representa el óxido de arsénico (V) y en color rojo la concentración total de As. ....	61
Figura 40. Gráfico de logaritmo de concentración de As (mol/L) contra el pH, en presencia de Fe, Zn y Cd. En color rojo se representa el arseniato de hierro (III) dihidratado, en color azul al arseniato de zinc y en amarillo la concentración total de As.....	61
Figura 41. Diagrama de superficie para concentración de salida de zinc como respuesta, y concentraciones de entrada de Zn y Fe como factores. ....	62

Figura 42. Gráfico de logaritmo de concentración de Zn (mol/L) contra el pH. En color azul claro se representa el carbonato de zinc monohidratado, la línea con triángulos azules oscuros representa al óxido de zinc y la línea azul oscura con asteriscos es la concentración total de zinc. ....	64
Figura 43. Gráfico de logaritmo de concentración de Zn (mol/L) contra el pH, en presencia de Fe, As y Cd. En color azul claro se representa el arseniato de zinc, la línea con triángulos azules oscuros representa al óxido de zinc y la línea azul oscura con asteriscos es la concentración total de zinc. 64	64
Figura 44. Diagrama de superficie para concentración de salida de cadmio como respuesta, y concentraciones de entrada de Cd y Fe como factores. ....	66
Figura 45. Gráfico de logaritmo de concentración de Cd (mol/L) contra el pH. En color azul se representa al mineral otavita, en rosa al hidróxido de cadmio y en amarillo a la concentración total de cadmio. ....	66
Figura 46. Gráfico de logaritmo de concentración de Cd (mol/L) contra el pH, en presencia de Fe, As y Zn. En color azul claro se representa al mineral otavita, en rosa al hidróxido de cadmio, en rojo a un hidróxido polinuclear de cadmio con 4 átomos del metal y en azul oscuro a la concentración total de cadmio. ....	67
Figura 47 y figura 48. Gráficos de la distribución de los elementos en cada una de las fracciones de la muestra sólida, para el DAM real y artificial, respectivamente. ....	71
Figura 49. Difractograma correspondiente a la roca caliza sin tratamiento de DAM. ....	78
Figura 50. Difractograma de la roca caliza utilizada para el tratamiento de DAM real. ....	78
Figura 51. Difractograma obtenido con la roca caliza proveniente del tratamiento con DAM artificial. ....	79
Figura 52, Figura 53 y Figura 54. Diagramas de superficie de respuesta no significativos en el segundo diseño experimental para la concentración de hierro de salida como respuesta. De derecha a izquierda, de arriba abajo se aprecian los diagramas con las concentraciones de entrada de Zn y As, Cd y As, Cd y Zn, como factores, respectivamente. ....	88
Figura 55, Figura 56, Figura 57, Figura 58 y Figura 59. Diagramas de superficie de respuesta no significativos en el segundo diseño experimental para la concentración de arsénico de salida como respuesta. De derecha a izquierda, de arriba abajo se aprecian los diagramas con las concentraciones de entrada de Zn y As, Cd y As, Fe y Zn, Cd y Zn, Cd y Fe, como factores, respectivamente. ....	89
Figura 60, Figura 61, Figura 62, Figura 63 y Figura 64. Diagramas de superficie de respuesta no significativos en el segundo diseño experimental para la concentración de zinc de salida como respuesta. De derecha a izquierda, de arriba abajo se aprecian los diagramas con las concentraciones de entrada de Zn y As, Cd y Zn, Fe y As, Cd y Fe, Cd y As, como factores, respectivamente. ....	90
Figura 65, Figura 66, Figura 67, Figura 68 y Figura 69. Diagramas de superficie de respuesta no significativos en el segundo diseño experimental para la concentración de cadmio de salida como respuesta. De derecha a izquierda, de arriba abajo se aprecian los diagramas con las concentraciones de entrada de Cd y As, Zn y Cd, As y Fe, Zn y As, Zn y Fe, como factores, respectivamente. ....	91

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones antes y después del tratamiento del DAM artificial con la roca caliza KIT1 (Labastida et al. 2013). .....	1
Tabla 2. Selección de minerales primarios que contienen contaminantes inorgánicos potenciales (Jamieson et al. 2015). .....	8
Tabla 3. Algunas de las ecuaciones de las reacciones de oxidación que ocurren en la formación de drenaje ácido de mina (Blowes et al. 1991). .....	9
Tabla 4. Concentraciones de diferentes elementos potencialmente tóxicos en dos muestras de DAM en Zimapán, Hidalgo. ....	13
Tabla 5. Sumario de algunas opciones para remediar el drenaje ácido de mina con sus ventajas y desventajas (Kefeni et al. 2017). .....	15
Tabla 6. Reacciones llevadas a cabo en el proceso de eliminación de acidez a partir de roca caliza (carbonato de calcio). (Plummer et al. 1979). * $[H_2CO_3] = [H_2CO_3O] + [CO_2](ac)$ .....	17
Tabla 7. Óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos más comunes en suelos. $\gamma$ denota un empaquetamiento cúbico y $\alpha$ se refiere a un empaquetamiento hexagonal. $M$ es un catión intercapa monovalente y $X$ es un catión vacante. (Sposito 2008) .....	18
Tabla 8. Características de la columna de tratamiento del DAM. ....	27
Tabla 9. Materiales utilizados para la construcción del sistema de tratamiento. ....	27
Tabla 10. Cuatro intervalos de tamaño diferentes en los que se separaron las rocas. (T: tamaño en mm de abertura del tamiz). .....	30
Tabla 11. Concentraciones de los elementos para realizar los diseños experimentales. ....	32
Tabla 12. Tamaños de las rocas que se utilizarán en el segundo diseño experimental. ....	33
Tabla 13. Masas de roca y aserrín que se utilizarán en el primer diseño experimental. ....	34
Tabla 14. Diseño factorial $3^2$ con la notación de Yates, en la que se incluyen los 9 tratamientos por realizar. ....	37
Tabla 15. Diseño factorial $2^4$ en la que se incluyen los 16 tratamientos por realizar. ....	38
Tabla 16. Metodología simplificada del método BCR SES en la que se incluyen 6 fracciones de la roca caliza en donde pueden encontrarse el Fe, el As, el Zn y el Cd. La descripción detallada del procedimiento se puede encontrar en el anexo 10.0. (Rao et al. 2008). ....	41
Tabla 17. Resultados de las concentraciones de hierro en el primer diseño. La nomenclatura “t” corresponde a cada uno de los tratamientos realizados, así como “t” es cada una de las réplicas. ....	46
Tabla 18. Tabla de ANOVA del primer diseño experimental. ....	46
Tabla 19. Resultados experimentales de las concentraciones de cada uno de los elementos antes y después de los tratamientos (en mg/L). $C_e$ y $C_s$ representan las concentraciones de entrada y de salida de cada elemento respectivamente. ....	50
Tabla 20, Tabla 21, Tabla 22, Tabla 23. Tablas de ANOVA únicamente con los valores-p para cada una de las respuestas. De izquierda a derecha comenzando de arriba, las tablas corresponden hierro, arsénico, zinc y cadmio. En la columna “factor” se muestran los 10 factores con los que se elaboró el diseño experimental, los símbolos de los elementos solos indican que únicamente ese elemento puede influir en la retención cuando se modificó su concentración inicial; aquellos factores que se	

componen de dos símbolos indican que cuando ambos elementos cambian su concentración inicial, podría existir influencia en la variable de respuesta. En rojo se representan los factores que fueron significativos para cada una de las respuestas.....	51
Tabla 24. Tabla de verificación de los supuestos estadísticos a través de los respectivos gráficos de probabilidad normal y residuales.....	55
Tabla 25. Concentraciones de los metales antes y después del tratamiento del DAM, así como las concentraciones que teóricamente se deberían obtener .....	69
Tabla 26. Masas de las mezclas roca/aserrín para la extracción secuencial.....	69
Tabla 27. Valores de concentraciones de cada elemento por fracción, obtenidos por medio de la técnica de absorción atómica. ....	70
Tabla 28. Datos en masa para cada elemento en cada una de las fracciones. Además, se añaden los porcentajes de recuperación .....	70
Tabla 29. Información acerca de las fases en donde pueden asociarse los elementos potencialmente tóxicos y la forma en la que pueden liberarse a través de la extracción secuencial. (Rao et al. 2008). ....	73
Tabla 30. Discusión sobre las fases probables en donde se encontrarían los elementos de estudios con base en la fracción en donde se obtuvieron. ....	76
Tabla 31. Factores que propiciarían la movilidad de Fe, As, Zn y Cd, según la fracción en la que se encuentren.....	77
Tabla 32. Interpretación mineralógica de los 3 difractogramas. ....	80
Tabla 33. Porcentajes en masa de cada uno de los elementos sobre la roca caliza, como átomos y como posibles minerales.....	81
Tabla 34. Datos de concentraciones y pH durante el tratamiento para determinar el volumen máximo de DAM que se puede tratar con la columna de tratamiento. ....	85
Tabla 35. Concentraciones de las disoluciones obtenidas después de cada una de las etapas de la extracción secuencial, para el tratamiento con DAM real y artificial, con sus respectivas réplicas. El arsénico no tuvo medición de réplica debido a que con la técnica solo se puede medir un número de muestras limitado, y la repetibilidad se vería afectada. ....	86
Tabla 36. Datos de los factores (mg/L) y las respuestas (%) del segundo diseño experimental, en donde se aprecia de forma más clara la influencia positiva del Fe en la retención de As y negativa en la retención del zinc y del cadmio. ....	87

## **RESUMEN**

Los sistemas de tratamiento de drenaje ácido de mina (DAM) son medios complejos debido a que las características del DAM pueden ser muy variadas dependiendo del tipo de residuos que se generaron después del beneficio de metales de interés económico. La complejidad aumenta cuando se tratan de remediar lixiviados multicomponentes, sin embargo, si la concentración de hierro es alta, entonces se puede propiciar su precipitación para favorecer la remoción de éste y otros elementos que pueden ser potencialmente tóxicos (EPT's) para el humano.

Las barreras con calizas funcionan como sistemas de tratamiento de Fe y algunos EPT's, en donde el hierro precipita casi inmediatamente por su baja solubilidad, lo cual perjudica al tratamiento, pues la barrera pierde su permeabilidad y por ende su funcionamiento.

En este trabajo se logró eliminar el problema de la pérdida de permeabilidad a través de la utilización de residuos de madera (aserrín), además de la caliza nativa de la zona minera de Zimapán, logrando que un DAM con 200 mg/L de Fe continuara fluyendo hasta la saturación superficial de la caliza con el hierro, y no hasta que dejara de permear el sistema. Para encontrar el sistema óptimo, se realizó un diseño experimental de tipo factorial, en donde se propusieron como variables independientes a la cantidad de roca por tratamiento y el tamaño de partícula. Con lo anterior se determinó que existe una diferencia considerable en la retención de Fe cuando el tamaño de roca cambia apenas unos milímetros, tal que entre menor sea el tamaño, el tratamiento se verá favorecido. También se refleja un incremento en la remoción del Fe cuando la cantidad de roca aumenta, no obstante, es necesario diseñar el sistema de tratamiento por capas, es decir, una capa de aserrín y otra de caliza, tomando en cuenta que las capas de caliza sean lo más delgadas posible para que durante la formación de oxihidróxidos de hierro no se aglomeren e impidan el flujo del DAM.

A partir de un segundo diseño experimental de tipo factorial multivariado se determinó que para drenajes ácidos con Fe, As, Zn y Cd, los primeros dos se encontraron asociados a una fase estable dentro de la mezcla roca-aserrín, de tal forma que podrían permanecer inertes por lapsos prolongados, no así el zinc y el cadmio, cuya fase es de menor estabilidad y podrían pasar nuevamente a disolución; Estas fases se determinaron a través de un proceso de extracción secuencial que involucró a los residuos sólidos generados después del tratamiento del DAM, y disoluciones químicas que reaccionan selectivamente con los analitos de interés. Lo anterior se manifiesta principalmente por los procesos de sorción que se llevan a cabo durante el tratamiento geoquímico y también por la posible generación de fases cristalinas, que podrían formarse cuando aumenta el pH del lixiviado en el tratamiento del DAM. Sin embargo, con las bajas concentraciones de los metales retenidos en la columna, no es posible identificar fases cristalinas o poco cristalinas por la técnica de DRX.

En cuanto a la correlación que guardan los EPT's entre sí, el hierro y el arsénico mantienen una relación directamente proporcional, es decir, cuando uno se retiene, el otro también. No obstante, el cadmio y el zinc se retienen en menor medida en presencia de hierro.

La modelación matemática realizada funcionó parcialmente para el DAM artificial, pero no así para el real, puesto que se debió considerar que las muestras presentan una composición global diferente.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.0. Trabajos previos

Zimapán se ha caracterizado por tener a la minería como principal actividad económica, sin embargo, las empresas mineras, en algunos casos, se han despreocupado por el impacto ambiental negativo que provocan al generar grandes cantidades de residuos que contienen elementos potencialmente tóxicos (EPT's) que contaminan el acuífero somero y los suelos, aunado a los niveles de arsénico que se presentan por procesos naturales en el acuífero profundo y que superan el límite permisible de agua para consumo humano (Armienta y Rodríguez 1996). No obstante, en el año 2000, se comenzaron a probar diferentes materiales geológicos para la remoción de As en el agua (Romero 2000), los cuales provienen de dos de las plataformas carbonatadas de Zimapán, la formación Soyotal y la formación Tamaulipas (Romero et al. 2004).

Las rocas calizas utilizadas para el tratamiento de arsénico en agua de pozos de Zimapán (denominadas KIT1), también se han aprovechado para el tratamiento de muestras artificiales de drenaje ácido de mina, las cuales se pueden obtener a partir de la interacción de agua destilada con jales de Zimapán (Labastida et al. 2013). Lo anterior se realizó con base en estudios previos en los que se llevó a cabo el fraccionamiento geoquímico a diferentes muestras de jales y con ello se evaluó la movilidad de los EPT's (Méndez y Armienta 2003).

Especie o parámetro	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)
As	34 ± 4.15	0.04 ± 0.00
Zn	165 ± 1.25	20 ± 1.25
Cd	1.4 ± 0.05	0.13 ± 0.02
Fe (III)	~605	BLD
Fe (II)	~100	BLD
Al	22 ± 0.07	BLD
Ca	383 ± 10	695 ± 10
SiO <sub>2</sub>	121 ± 20	0.3
Na	0.48 ± 0.06	0.42 ± 0.02
K	0.15 ± 0.03	1.69 ± 0.23
SO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3975 ± 120	1777 ± 69
Cl	0.15 ± 0.01	1.34 ± 0.04
F	0.50 ± 0.01	3.27 ± 0.04
Acidez neta	2200	32
pH	2.18	6.10

BLD: Bajo el límite de detección.

Tabla 1. Concentraciones antes y después del tratamiento del DAM artificial con la roca caliza KIT1 (Labastida et al. 2013).

Como se observa en la tabla anterior, las concentraciones de los EPT's disminuyeron casi en su totalidad, lo que significa que el sistema de tratamiento es eficiente para la remoción de estos. Otro aspecto importante que evaluar es la estabilidad de los elementos potencialmente tóxicos en la matriz del sistema, puesto que después del tratamiento, existe la posibilidad de que los EPT's se reincorporen al agua, de tal forma que el sistema será eficiente a corto plazo, pero no a largo. Pese a lo anterior, se han empezado a realizar estudios sobre dicha estabilidad de los EPT's en las rocas, a partir de un fraccionamiento geoquímico para identificar las fases en las que se localizan estos y con ello evaluar su estabilidad bajo condiciones oxidantes, reductoras, ácidas, etc. En 2016, se mostró que el As, el Fe, el Cd y el Zn, se localizaron en fases altamente estables (fracción reducible y fracción residual), lo que conlleva a la conclusión de que el sistema de calizas, a pesar de permanecer expuesto al ambiente (aire y lluvias), puede inmovilizar por largas temporadas a los EPT's (Rosales César 2016). Los resultados de este estudio se localizan en la figura 1, donde se muestra el fraccionamiento del Zn, el Cd, el Fe y el As.

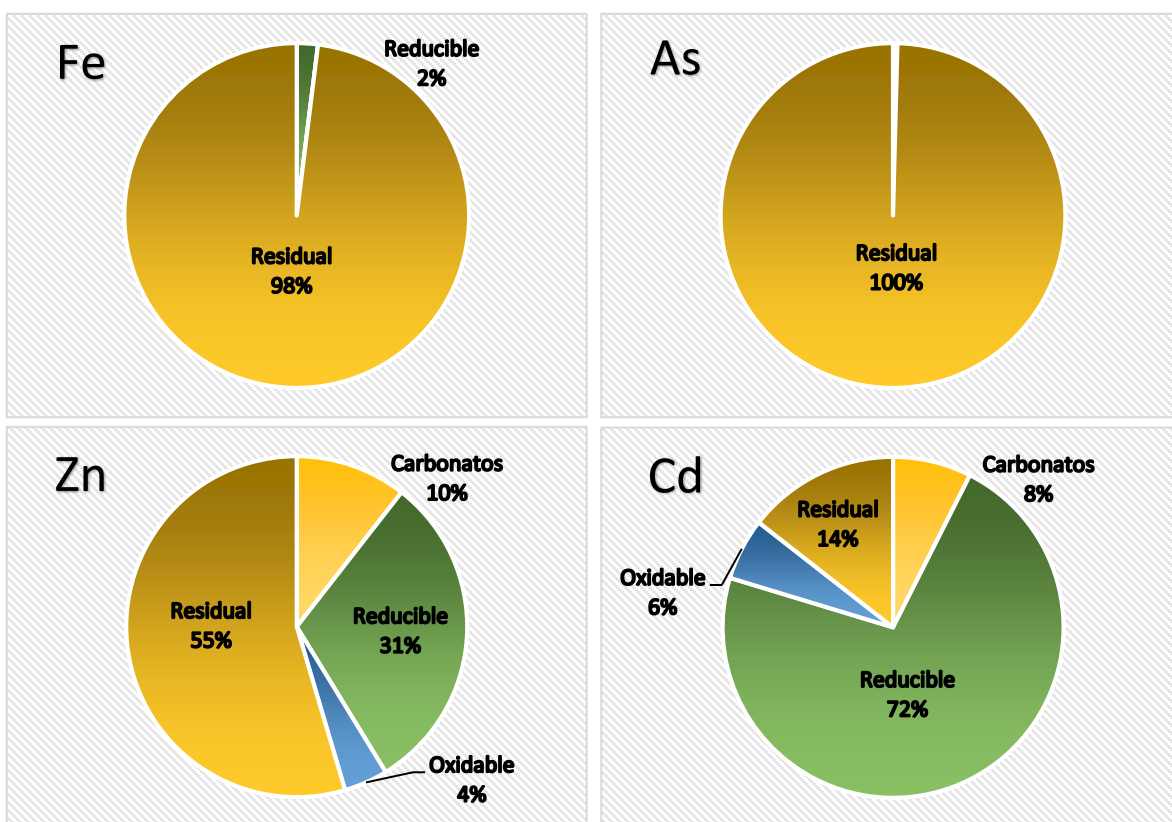


Figura 1. Fraccionamiento geoquímico de Zn, Cd, Fe y As. Las masas de cada uno de los elementos que representan el fraccionamiento son: 6.724 mg, 0.1112 mg, 40 mg y 2.0817 mg, respectivamente. Se aprecia que tanto el hierro como el arsénico se localizan principalmente en la fracción residual, la más estable; en cuanto al zinc, a pesar de que prácticamente la mitad se encuentra en la fracción residual, el 31% pertenece a la fracción reducible, la cual también se considera estable, lo que sucede también con el Cd, al tener 72% del total en esta fracción (Rosales César 2016).

Que alguno de los elementos se encuentre en la fracción residual, implica que éstos son parte de una estructura cristalina altamente estable, como la ferrihidrita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), la schwertmannita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) y la chamosita ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$ ) (Labastida et al. 2013). Los elementos localizados en la fracción reducible, en general se encuentran coprecipitados, como el cadmio (Martínez 1998; Simón et al. 2005) o bien en estructuras poco cristalinas.

Si bien el sistema en columna, basado en rocas calizas (rocas de 0.5 mm a 1.41 mm de diámetro), resulta eficiente debido a que se aumenta el pH y se remueven casi en su totalidad los metales y metaloides, la durabilidad del sistema es baja ya que con el paso del tiempo precipitan óxidos e hidróxidos de hierro sobre la superficie de las rocas, y se ve afectada su permeabilidad, quedando tapado e ineficaz (Labastida et al. 2013), ya que los precipitados de hierro por sus característica coloidales, ocupan los espacios que existen entre las rocas.

### 1.1. JUSTIFICACIÓN

Dentro de los tipos de sistemas de tratamiento de drenaje ácido de mina, se han clasificado a las barreras permeables como uno de los más eficientes para el DAM producido en presas de jales abandonadas. En Zimapán, se tienen caracterizadas al menos 5 presas de jales (Méndez y Armienta 2003), de las cuales, la correspondiente a la “Compañía Minera Zimapán”, es una de las presas abandonadas, que permanecen expuestas a la intemperie, resultando en la generación de DAM en época de lluvias.

Desde hace varios años se ha evaluado la capacidad de las rocas calizas de Zimapán para remediar el DAM y las aguas contaminadas con arsénico y fluoruros. El énfasis que se le da a este material es que el costo por su adquisición sería menor en comparación con la compra de reactivos químicos para el tratamiento.

Debido a la baja permeabilidad de los sistemas a causa de la precipitación del hierro, lo ideal sería llevar a cabo un pretratamiento, en donde primeramente se elimine al Fe, para que, en una segunda etapa, las calizas puedan seguir funcionando para disminuir la acidez del DAM. Sin embargo, la función de los oxihidróxidos de hierro es de suma importancia en la eliminación de otros metales o metaloides, ya que su estructura permite que diferentes metales o metaloides sean retenidos bajo procesos de sorción, manteniéndose muy estables en diversas condiciones.

Un aspecto que también afecta al funcionamiento de las calizas es el tamaño de las mismas, pues a pesar de que los experimentos con partículas en un intervalo entre 0.5 mm y 1.41 mm de diámetro, hayan resultado en una alta eficiencia en el tratamiento del DAM (Labastida et al. 2013), su tamaño podría disminuirse aún más, conllevando a un aumento en el área superficial, lo cual provocaría que los fenómenos de sorción sobre la roca se favorezcan, así como habría una mayor disponibilidad de los carbonatos de la roca para llevar a cabo la neutralización de forma más rápida y puedan precipitar algunos metales.

Una alternativa para que los sistemas sean durables es el combinar las rocas calizas con materiales inertes que le brinden mayor permeabilidad, de esta forma el sistema de tratamiento tendría una eficiencia máxima. Uno de los materiales que puede ser utilizado para promover la permeabilidad



es el aserrín, cuyo costo es bajo ya que es el desecho de cortar madera, por lo que el nuevo sistema seguiría siendo económico.

En contraste, de forma general, el sistema de tratamiento resultaría barato, ya que las rocas pertenecen al material geológico de Zimapán, el cual es abundante debido a la extensión de los afloramientos de la formación Tamaulipas en la zona; el aserrín es el residuo del corte de la madera producido en cualquier carpintería convencional, por lo tanto, puede ser fácilmente asequible. La implementación de este nuevo sistema brindará una alternativa para tratar el DAM de presas abandonadas a un bajo costo y sin generar gastos de supervisión constante. Al encontrar las características con las cuales el sistema resulte óptimo, este podrá aplicarse para abatir los casos reales de contaminación por DAM en Zimapán.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. General**

Evaluar el funcionamiento de los sistemas de tratamiento propuestos para remediar sistemas de aguas contaminados con hierro, arsénico, zinc y cadmio.

### **1.2.2. Particulares**

- Determinar el tamaño de roca caliza y la cantidad de ésta para que el sistema de tratamiento con la mezcla de rocas y aserrín funcione óptimamente con alta durabilidad, probando únicamente un DAM con hierro.
- Demostrar estadísticamente las asociaciones fisicoquímicas que existen entre Fe con As, Cd y Zn, así como todas las asociaciones que resulten de combinar los 4 elementos mencionados durante la retención de éstos en el sistema de tratamiento.
- Establecer un modelo matemático por medio del cual se puedan predecir las concentraciones de los metales después de que se lleva a cabo el tratamiento.
- Evaluar el mejor sistema de tratamiento con drenaje ácido real y comparar las concentraciones de los metales después del tratamiento con las obtenidas a través del modelo matemático.
- Establecer los diagramas de solubilidad para cada uno de los elementos químicos de estudio para identificar a las posibles especies minerales que podrían formarse después del tratamiento del DAM.
- Realizar un fraccionamiento de los elementos potencialmente tóxicos para proponer los mecanismos de retención de éstos en la matriz del sistema y su estabilidad.
- Obtener los difractogramas correspondientes a muestras de roca caliza después del tratamiento con DAM para comparar a las fases minerales encontradas con las obtenidas mediante los diagramas de solubilidad.

### **1.3. HIPÓTESIS**

- En la optimización del tratamiento, se espera que sea mejor cuando la columna empacada contenga mayor cantidad de roca, así como que dicha roca corresponda con el menor tamaño de partícula dentro de los seleccionados.
- Durante el tratamiento, la cantidad de Fe en la solución de salida al será inversamente proporcional al pH de ésta.
- La retención de As, Pb, Cd y Zn será dependiente de la presencia de hierro en el medio, entre mayor cantidad de hierro haya, los elementos antes mencionados se retendrán en mayor proporción y de forma más estable, es decir, dentro de las fracciones se espera que haya mayor proporción en la reducible y la residual.
- Al utilizar drenaje ácido real, se proyecta que las concentraciones de salida para cada uno de los metales sean semejantes a las arrojadas por el modelo matemático.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.0. Actividad minera en México

La riqueza de los yacimientos minerales en México es uno de los aspectos que más ha influido en la historia económica del país, puesto que lo han colocado en un primer plano en el contexto mundial. A lo largo de la historia de México la minería ha sido una actividad exportadora; su producción se realiza básicamente para el mercado externo y en mucho menor medida para el interno, que por más de cuatro siglos ha estado, mayoritariamente, en manos del capital extranjero (Sariego Rodríguez 1988).

Actualmente el sector minero-metalúrgico en México contribuye con el 4% del Producto Interno Bruto nacional; además, México ocupa el primer lugar en la producción de plata a nivel mundial y se ubica entre los 10 principales productores de 16 diferentes minerales: plata, bismuto, fluorita, celestita, wollastonita, cadmio, molibdeno, plomo, zinc, diatomita, sal, barita, grafito, yeso, oro y cobre. Además, al mes de julio de 2015, este sector generó 352 mil 666 empleos directos y más de 1.6 millones de empleos indirectos, de acuerdo con el reporte del Instituto Mexicano del Seguro Social (Secretaría de Economía 2018).

El proceso por medio del cual se extraen los minerales de interés económico se conoce como beneficio, durante éste se llevan a cabo diferentes etapas como: la recepción de material en camiones de carga, el pesaje del material, la trituración, la molienda, la concentración de ciertos minerales por flotación agregando diferentes reactivos químicos, la disposición de los jales y la fundición (Figura 2).

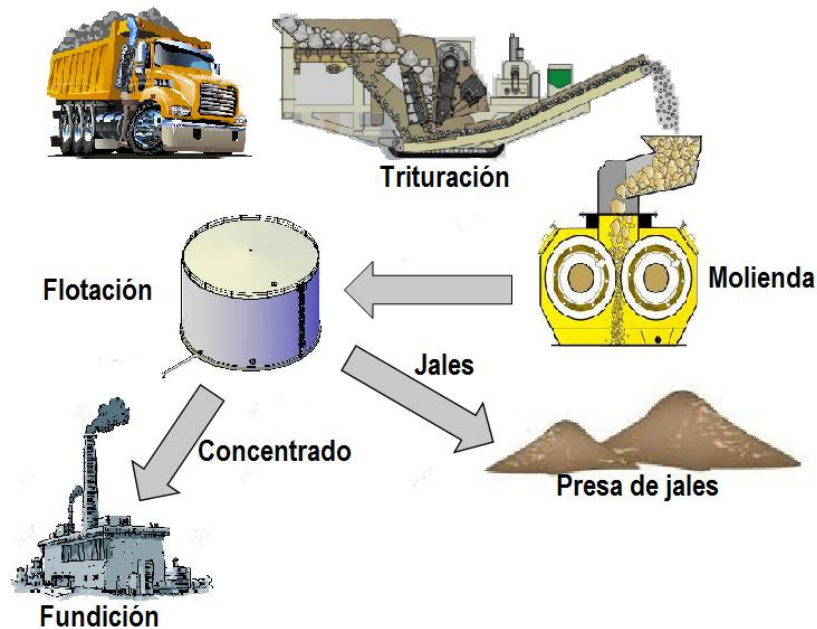


Figura 2. Etapas principales del proceso de beneficio de minerales.

Los minerales sulfurados de mena generalmente se concentran mediante flotación con espuma, que a su vez produce residuos que contienen minerales de ganga y sulfuros residuales. Previo a esto se realiza la molienda, en la cual se trituran y muelen las rocas para reducir el tamaño de partícula y liberar los minerales de la matriz de la roca. Las partículas resultantes, con tamaño de arcilla a limo, se combinan con agua para formar una suspensión, la cual se trata con surfactantes aniónicos para hacer que los minerales sulfurados se vuelvan hidrofóbicos. Algunos de los tensoactivos comúnmente utilizados para el proceso de flotación incluyen los xantatos y los ditiofosfatos. La suspensión se introduce luego en las celdas de flotación, donde se agrega un agente espumante para promover la formación de burbujas. Los minerales sulfurados hidrofóbicos se unen por tensión superficial a la interfase de la burbuja y se transportan verticalmente a la superficie de la celda de flotación. Finalmente, la espuma que contiene los sulfuros de interés se recoge por decantación. La selectividad de la flotación con espuma para minerales sulfurados específicos depende del surfactante, el pH de la suspensión y de las interacciones superficiales con los iones disueltos. Después de que los minerales han sido extraídos y concentrados, los residuos resultantes, conocidos como jales, son comúnmente deshidratados y depositados en presas sub-aéreas (Lindsay et al. 2015).

### **2.1. Presas de jales y drenaje ácido de mina**

Los jales son residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales, representan entre el 80% y el 99% del yacimiento minero y por sus características fisicoquímicas pueden ser un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud de la población en general.

En cuanto a la mineralogía de los jales, además de los minerales de mena, están presentes diferentes fases amorfas o sintéticas, no propiamente clasificadas como minerales debido a que no poseen una alta cristalinidad pero que para fines de simplicidad se manejan así. Además, son de suma importancia en el contexto medioambiental, por lo que se enlistan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (Jamieson et al. 2015).

El más costoso y serio problema ambiental relacionado con la actividad minera y con la molienda de minerales metálicos es la dispersión de los jales hacia su entorno. En las zonas lluviosas, esta problemática ambiental está relacionada con la generación de drenaje ácido de mina (Jamieson et al. 2015; Romero et al. 2008) y su dispersión a través de los escurrimientos superficiales (dispersión hídrica), mientras que en las zonas áridas se relaciona con la dispersión provocada por el viento (dispersión eólica) (Romero et al. 2008).

El drenaje ácido de mina conocido como DAM por sus siglas, se origina cuando los sulfuros metálicos, provenientes de presas de jales u otras excavaciones a gran escala, son expuestos al oxígeno y al agua, se oxidan y generan especies solubles como protones, sulfatos e iones metálicos. El agua que contiene estos productos tiene un pH bajo y altas cantidades de metales disueltos tales como hierro y aluminio. Las concentraciones de los metales en el DAM dependen del tipo y la cantidad de sulfuros metálicos presentes. Por lo tanto, los materiales ricos en sulfuro y pobres en carbonato producen drenaje ácido (Skousen 2002). La oxidación de los jales generalmente es muy limitada durante las operaciones de beneficio y se desarrolla lentamente a lo largo del tiempo,

después de que cesa la acumulación de jales en el depósito y la porosidad en el mismo permite la difusión del oxígeno atmosférico dentro de ellos (Romero et al. 2008).

Mineral	Nombre
<i>Pirita</i>	$FeS_2$
<i>Marcasita</i>	$FeS_2$
<i>Pirrotita</i>	$Fe_{(1-x)}S$
<i>Calcopirita</i>	$CuFeS_2$
<i>Esfalerita</i>	$(Zn,Fe)S$
<i>Pentlandita</i>	$(Fe,Ni)_9S_8$
<i>Enargita</i>	$Cu_3AsS_4$
<i>Galena</i>	$PbS$
<i>Molibdenita</i>	$MoS_2$
<i>Tetrahedrita</i>	$(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$
<i>Tennantita</i>	$(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$
<i>Cinnabar</i>	$HgS$
<i>Cobaltita</i>	$CoAsS$
<i>Estibnita</i>	$Sb_2S_3$
<i>Realgar</i>	$As_4S_4$
<i>Willemita</i>	$Zn_2SiO_4$
<i>Cerusita</i>	$PbCO_3$
<i>Uranita</i>	$UO_2$
<i>Monacita</i>	$(Ce,La,Th)PO_4$
<i>Jarosita</i>	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
<i>Alunita</i>	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
<i>Goetita</i>	$\alpha-FeO(OH)$

*Tabla 2. Selección de minerales primarios que contienen contaminantes inorgánicos potenciales (Jamieson et al. 2015).*

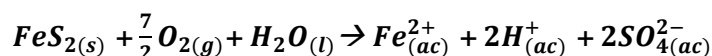
Cuando el DAM ingresa a los cuerpos de agua superficiales, a menudo ocurre un deterioro biótico por toxicidad directa a las especies, alteración del hábitat, por precipitaciones de metales, alteraciones en los ciclos de los nutrientes u otros mecanismos, además de que el agua no es apta para usos domésticos, agrícolas e industriales (Skousen et al. 2017) puesto que puede tener altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), los cuales son peligrosos para los seres humanos y los ecosistemas (Méndez y Armienta 2012). La calidad química del agua también puede tener un gran impacto en los sistemas de almacenamiento y transporte de la misma, por ejemplo, puede atacar diversos materiales como cemento, tuberías de fierro o calentadores de agua (Loewenthal et al.1988).

Además, el DAM producido en presas de jales abandonadas, es una forma persistente de contaminación debido a la descarga de una amplia gama de EPTs a las aguas superficiales (Mayes et al. 2011), las aguas subterráneas (Méndez y Armienta 2012), los suelos y los sedimentos (Armienta et al. 2001), por lo que es un contaminante ambiental que afecta los recursos hídricos aledaños a

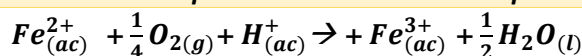
las regiones mineras de todo el mundo y es indispensable su tratamiento de forma eficiente y continua (Zipper et al. 2011).

Los EPTs que frecuentemente contiene el DAM son: hierro, aluminio, cobre, zinc, cadmio, plomo, níquel, cobalto, cromo, arsénico, antimonio, molibdeno, uranio y flúor, en diferentes especies químicas dependiendo del pH y potencial redox del medio (Nordstrom 2011).

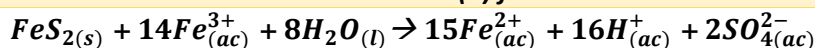
El principal proceso de producción de ácido es la exposición de la pirita al aire y al agua, que promueven su disolución oxidativa en una reacción catalizada por microorganismos. Este proceso y sus efectos sobre los recursos hídricos se conocen desde hace siglos (Nordstrom 2011). Las reacciones involucradas en la oxidación de la pirita, así como las reacciones de oxidación de algunos otros sulfuros se muestran en la Tabla 3.



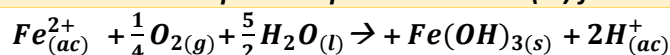
**1. Primer paso de la oxidación de la pirita.**



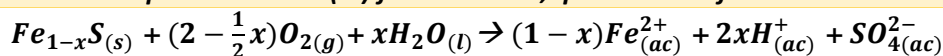
**2. Oxidación del Fe (II) formado en 1.**



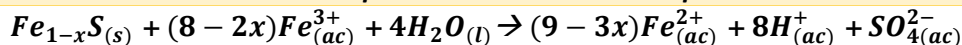
**3. Oxidación de la pirita en presencia del Fe (III) formado en 2.**



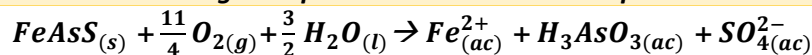
**4. Precipitación del Fe (III) formado en 2, que inhibe la formación del DAM.**



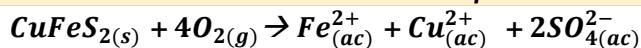
**5. Primer paso de la oxidación de la pirrotita.**



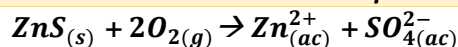
**6. Segundo paso de la oxidación de la pirrotita.**



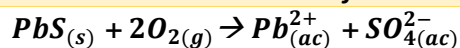
**7. Oxidación de la arsenopirita.**



**8. Oxidación de la calcopirita.**



**9. Oxidación de la esfalerita.**



**10. Oxidación de la galena.**

Tabla 3. Algunas de las ecuaciones de las reacciones de oxidación que ocurren en la formación de drenaje ácido de mina (Blowes et al. 1991).

El abandono de las presas de jales en muchos países deja responsabilidades legales ausentes o inciertas para la remediación del DAM generado, y la carga de los costos recae finalmente sobre el gobierno local, regional o nacional. Por lo tanto, la necesidad de implementar sistemas de tratamiento de bajo costo y bajo mantenimiento para aguas contaminadas por EPT's ha sido un foco de mucho esfuerzo en la investigación de los últimos años (Mayes et al. 2011). Por lo que, la minería actual y futura debe planificar la prevención y remediación de estas descargas de contaminantes mediante la aplicación de principios hidrogeoquímicos y las tecnologías disponibles, que pueden incluir la recuperación y el reciclaje de los materiales de desecho (Nordstrom 2011).

## 2.2. Jales y DAM en Zimapán

Zimapán es un municipio ubicado en el estado de Hidalgo, limita al norte con los municipios de Pacula y Jacala; al sur con Tecozautla y Tasquillo; al este con los de Nicolás Flores e Ixmiquilpan y al oeste con el Estado de Querétaro (INAFED 2010), como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Mapa de la ubicación geográfica del municipio de Zimapán (en rojo) (INAFED 2010).

Los residuos generados después del proceso de flotación se han acumulado en Zimapán durante más de 60 años. A pesar de que la mayor parte de la explotación actual se produce fuera de la cuenca de Zimapán, las presas de jales más antiguas cerca del borde de la ciudad siguen siendo una fuente de contaminación por arsénico, puesto que se midieron concentraciones de arsénico de hasta 0.437 mg/LI en pozos poco profundos ubicados cerca de tales presas (Armienta et al. 1993).

Debido a que en Zimapán existen diferentes empresas dedicadas a la extracción y beneficio de minerales de mena, se han caracterizado al menos siete presas de jales mineros, las cuales son: San Miguel Viejo, San Miguel Nuevo, El Espíritu, Compañía Minera Zimapán, Preisser, San Antonio y Reforestación, los cuales están representados en la Figura 4 (Molina Garduño 2018).

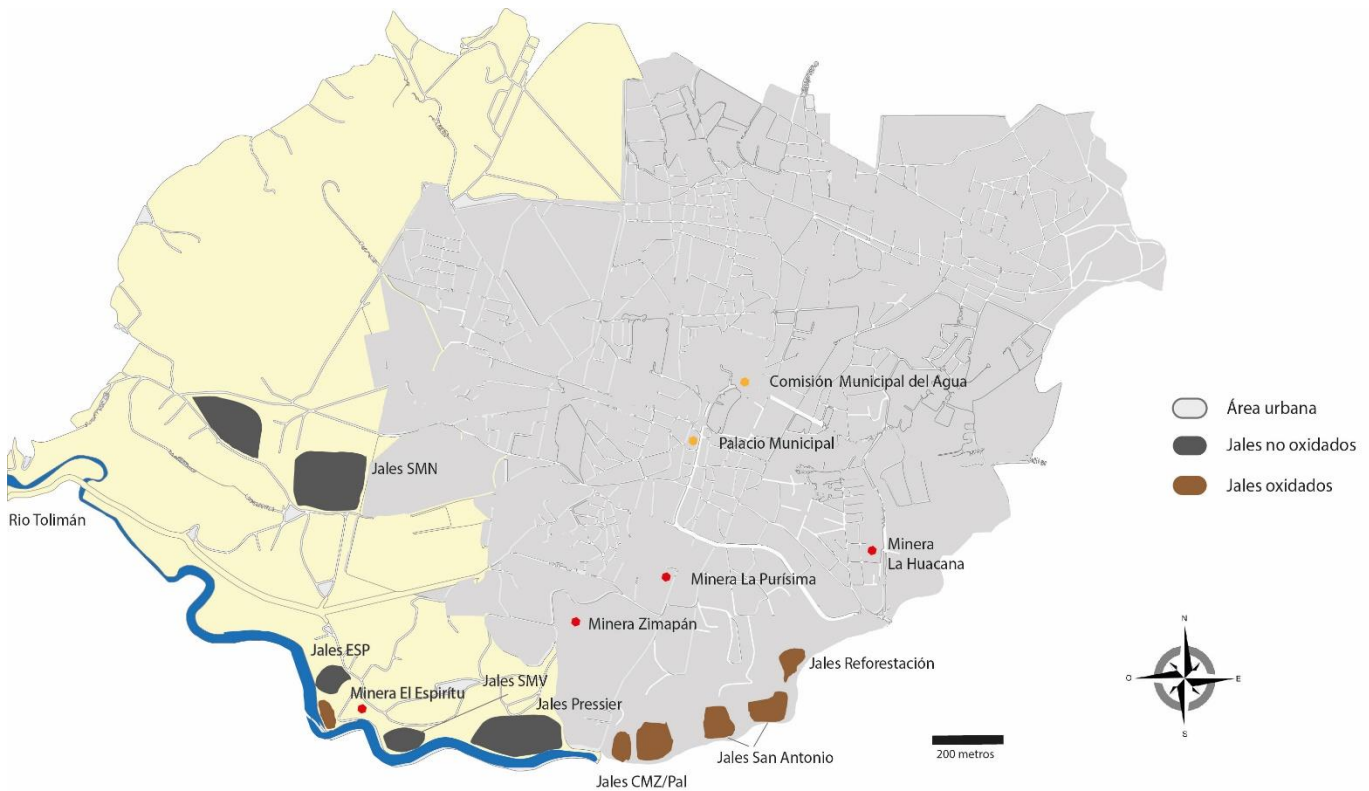


Figura 4. Mapa de ubicación geográfica de algunas de las presas de jales en el municipio de Zimapán (Molina Garduño 2018).

Dentro de las presas de jales más estudiadas se encuentra la producida por la “Compañía Minera de Zimapán” (Figura 5), la cual es una presa abandonada cuya composición mineralógica es la siguiente: Cuarzo, Pirita, Yeso, Lepidocrocita, Jarosita, Rosenita, Beundantita y Caolinita (Méndez y Armienta 2003; Romero et al. 2008).





*Figura 5. Vista frontal de la presa de jales Compañía Minera Zimapán (septiembre del 2016).*

En septiembre del 2016, el grupo de investigación del Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM, realizó dos muestreos de DAM en las orillas de la presa de jales Compañía Minera Zimapán; el primero fue en un pequeño charco ubicado en la orilla de la parte frontal de la presa y el segundo en una acumulación más grande, en la parte trasera de la presa (Figura 6), en donde se obtuvieron concentraciones muy elevadas de As, Fe, Zn, Cd y Pb, las cuales se muestran en la Tabla 4.



*Figura 6. Gran acumulación de DAM a unos metros de la presa de jales (septiembre del 2016).*

Analito	Concentración en charco (mg/L)	Concentración en acumulación (mg/L)
As	22,920	42.5
Zn	10,625	250
Cd	100	2.6
Pb	8.23	0.29
Fe	66,250	700

*Tabla 4. Concentraciones de diferentes elementos potencialmente tóxicos en dos muestras de DAM en Zimapán, Hidalgo.*

Estos valores de concentración son excesivamente elevados a la orilla de la presa, no tanto así pero considerablemente altos en la acumulación mostrada en la Figura 6, por lo que el problema puede llegar a afectar a los suelos y aguas superficiales cercanos a la presa.

### **2.3. Sistemas de tratamiento del DAM**

Como se ha mencionado en los subcapítulos anteriores, las consecuencias negativas que trae consigo la generación de drenaje ácido de mina, afectan a corto, mediano y largo plazo a la flora, la fauna y al hombre mismo. No obstante, desde inicios de los noventa hasta la actualidad, diferentes grupos de investigación se han adentrado en la creación de diversas tecnologías que permitan remediar el drenaje ácido de mina. De 1980 al 30 de agosto del 2016, en la base de datos de Scopus, se encontraron 4303 y 5590 artículos relacionados con las palabras clave “acid mine drainage” y “acid mine”, respectivamente, con temas sobre la prevención y remediación del DAM (Kefeni et al. 2017).

En cuanto al tratamiento de DAM, existen dos grandes categorías, el tratamiento activo y el pasivo (Kefeni et al. 2017). El tratamiento activo involucra la aplicación de reactivos químicos alcalinos para que pueda llevarse a cabo la precipitación de metales u otras técnicas como la adsorción (Fu y Wang 2011; Motsi et al. 2009) y el intercambio iónico (Gaikwad et al. 2010). Este tipo de tratamiento requiere de una supervisión constante del sistema, electricidad, insumos químicos, remoción de subproductos, entre otros (Chaparro Leal 2015).

El tratamiento pasivo constituye una de las herramientas más atractivas para las empresas mineras, especialmente en la fase de abandono y desmonte, ya que éste necesita un mínimo de intervención humana, rara vez requiere manejo de subproductos y no es necesario el uso de electricidad y reactivos químicos (Chaparro Leal 2015), además de que tiene un bajo costo operacional (Kefeni et al. 2017). Tan sólo de 1995 al 2005, en Estados Unidos se evaluaron 116 sistemas de tratamiento, siendo 8 tipos de sistemas distribuidos en 8 estados, donde se concluyó que la eficiencia en cada tratamiento es muy similar entre los mismos (Skousen y Ziemkiewicz 2005).

Opciones de tratamiento	Ventajas	Desventajas	Referencias
Pasivo: Carbonato, cal, cenizas, Bentonita, arcillas compuestas.	Rentable comparado con el tratamiento activo. Eficaz a pequeña escala. Reduce la acidez y concentración de los metales.	Un exceso puede movilizar los metales. Requiere agitación. Difícil recuperar recursos.	(Jain et al. 2014; Masindi et al. 2015; Pérez-López et al. 2009)
Harina de hueso	Económico. Tratamiento pasivo efectivo del DAM.	Necesita ser calentado a 500 °C, limpiado, triturado, hervido, secado. Difícil alcanzar un pH alto.	(Payus et al. 2014)
Lodos BOS	Rentable en relación con los productos químicos industriales alcalinos.	Insignificantes.	(Jafaripour et al. 2015)
Desechos celulósicos. Desechos de pollos. Cenizas de carbón.	Rentable en comparación con productos alcalinos. Más eficiente que el estiércol, aserrín, caliza o cal.	Baja velocidad de remoción. Se requieren altas concentraciones de materia orgánica lo que impide la retención de metales.	(Choudhary y Sheoran 2012; Madzivire et al. 2014; Zhang y Wang 2014)
Conchas trituradas.	Rentable.	Necesitan ser trituradas.	(Masukume et al. 2014)
Compost de estiércol.	Mínima generación de lodos tóxicos. Rentable en comparación con productos alcalinos.	Se requiere ajustar el pH para remover metales selectivamente.	(Zhang 2011)
Bacillus drentensis muertas en polímeros de polisulfonas	No requiere suministro de nutrientes. Eficiente a pH bajo para remover metales tóxicos.	Insignificantes.	(Kim et al. 2014)
Dunitas	Rentable. Elimina la mayoría de los metales del DAM.	Necesitan ser trituradas y tamizadas	(Demetriou et al. 2010)
Neutralización electroquímica	No se añaden otras sustancias.	El cátodo puede corroerse por el exceso de Fe (III).	(Bejan y Bunce 2015)
Electrodialisis	Más efectivo que el tratamiento convencional con cal.	Caro.	(Rojo et al. 2010)
Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Rápido y eficiente para remover metales. Se reúsan las nanopartículas.	Insignificantes.	(Kefeni et al. 2015)
Filamentos de algas verdes	Rentable en comparación con productos alcalinos. Se pueden reusar.	Adsorción dependiente del pH.	(Bakatula et al. 2014)
Compost a base de residuos de comida y zeolitas	Efectivo para la prevención del DAM producido por jales.	Insignificantes.	(Hwang et al. 2012)
Lignito	No tóxico. Rentable en comparación con productos alcalinos.	Es selectivo con metales. Puede agregar contaminantes adicionales.	(Mohan y Chander 2006)
Nanopartículas de cal	Más rápido y efectivo que el tratamiento convencional con cal.	Caro.	(Roy y Bhattacharya 2010)

Estiércol y tratamiento pasivo biológico	Eficiente. Rentable comparado con el tratamiento activo.	Insignificante.	(Choudhary y Sheoran 2012)
Polvo de mármol y tratamiento pasivo biológico	Efectivo para neutralización pasiva del DAM.	El agua tratada sólo se puede utilizar para riego.	(Barros et al. 2009; Martins et al. 2010)
Membranas	Eliminación casi completa de contaminantes.	Caro. Se ensucia la membrana. Se genera salmuera.	(Buzzi et al. 2013; Martí-Calatayud et al. 2014)
Estiércol de cerdo y desechos de mármol	Efectivo para remover Cd, Pb y Zn.	Remoción pobre de Cu.	(Zornoza et al. 2013)
Sustrato de hongos usados	Efectivo para tratamiento de drenaje ácido de carbón.	Efectivo sólo a pH mayor de 3. No es bueno eliminando Mn y Fe.	(Stark y Williams 1994)
Tratamiento pasivo biológico	Los metales se remueven como sulfuros precipitados.	Toma un largo tiempo remover por completo los contaminantes.	(Castillo et al. 2012)
Camas de escoria de acero	Mejora la alcalinidad.	Disminuye la alcalinidad con el tiempo.	(Goetz y Riefler 2014)
Cenizas de madera mezcladas con arena	Efectivo para remover altas concentraciones de Fe (II) con ayuda de biorreactores reductores de sulfatos.	Requiere más de 3 meses para remover casi todo el Fe (II) como Fe(OH) <sub>3</sub> precipitado.	(Genty et al. 2012)
Zeolitas	Buena capacidad de retención. Fácilmente accesibles.	Baja eficiencia de remoción.	(Abdel Salam et al. 2011)
Nanopartículas de Fe cero-valente	Efectivo para eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos.	Sin desventajas significativas.	(Klimkova et al. 2011)

Tabla 5. Sumario de algunas opciones para remediar el drenaje ácido de mina con sus ventajas y desventajas (Kefeni et al. 2017).

Actualmente existen decenas de diversos tratamientos, entre activos y pasivos, asimismo, cada año se crean nuevos y más novedosos sistemas; en la Tabla 5 se pueden apreciar algunos de ellos con sus respectivas ventajas y desventajas, pues hay que considerar que no todos los tipos de tratamientos pueden funcionar para un mismo drenaje ácido.

### 2.3.0. Sistemas de tratamiento pasivo: barreras permeables

Las barreras reactivas permeables son una alternativa emergente a los sistemas tradicionales de tratamiento para la remediación de aguas subterráneas. Estas han progresado rápidamente en la última década, desde estudios a escala de laboratorio hasta su implementación a escala mayor. Los estudios de laboratorio indican un alto potencial para el tratamiento de una gran cantidad de contaminantes inorgánicos, incluidos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tc, U, V, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub> y SO<sub>4</sub>. Las pruebas a pequeña escala en el campo han demostrado el tratamiento de Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub> y SO<sub>4</sub>. Las barreras permeables compuestas de hierro cero valente se han utilizado en instalaciones a gran escala para el tratamiento de Cr, U y Tc. El carbono orgánico en fase sólida en forma de composta se ha utilizado para eliminar los componentes disueltos asociados con el drenaje

ácido de mina, incluidos  $\text{SO}_4$ , Fe, Ni, Co y Zn. Los nutrientes disueltos, incluidos  $\text{NO}_3$  y  $\text{PO}_4$ , se han eliminado del efluente del sistema séptico doméstico y del drenaje agrícola. (Blowes et al. 2000).

El uso de barreras permeables proporciona un enfoque alternativo in situ para reemplazar o complementar las técnicas de tratamiento existentes. Estas deben colocarse en el camino de donde exista un flujo de drenaje ácido. (Blowes et al. 2000).

Se ha desarrollado y demostrado que las barreras permeables son efectivas en el tratamiento de metales disueltos (Blowes y Ptacek 1992; Blowes et al. 1997; Cantrell et al. 1995; Powell et al. 1995), drenaje ácido de mina (Benner et al. 1999; Waybrant et al. 1998) y nutrientes disueltos (Baker et al. 1997; Robertson y Cherry 1995; Schipper y Vojvodić-Vuković 2000).

Los mecanismos por medio de los cuales se puede llevar a cabo el tratamiento de especies cargadas tanto negativamente como positivamente incluyen la adsorción (Morrison y Spangler 1993), precipitación simple (McMurtry y Elton 1985), precipitación en adsorbentes (Baker et al. 1997), precipitación reductiva (Blowes y Ptacek 1992) o transformaciones biológicamente mediadas (Baker et al. 1997; Robertson y Cherry 1995; Waybrant et al. 1998).

Los materiales utilizados en las barreras se seleccionan para promover reacciones geoquímicas que estabilicen los contaminantes del agua subterránea. Idealmente, estos materiales son suficientemente reactivos para tratar el agua por períodos de años o décadas. Las mezclas empleadas para la atenuación de especies inorgánicas deben diseñarse para mantener su permeabilidad a medida que se acumulan los precipitados secundarios. El diseño de la barrera también debe asegurar que el contaminante permanecerá inmovilizado dentro del acuífero, o puede recuperarse con el material reactivo después del tratamiento. (Blowes et al. 2000).

Un aspecto importante en la utilización de las barreras permeables son los costos, ya que éstos deben incluir a los materiales requeridos pues deben ser costos competitivos en comparación con otros programas de remediación de aguas subterráneas. También se tienen que considerar los costos asociados con la implementación del sistema de tratamiento, como son el diseño, la instalación, la rehabilitación del sitio y el monitoreo del desempeño de la barrera. Asimismo, contemplar los costos asociados con la recuperación y eliminación del material reactivo después de la finalización del programa de tratamiento. (Blowes et al. 2000).

### ***2.3.1. Roca caliza como sistema de tratamiento***

Existen diferentes materiales utilizados para el tratamiento del DAM, y su uso depende de dos factores muy importantes que son la eficiencia y los costos de éstos. Algunos ejemplos de reactivos químicos son: hidróxido de sodio, amoníaco, óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, entre otros. También se han implementado materiales como zeolitas, nanopartículas de hierro cero-valente, roca caliza, arcillas, etc.

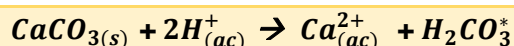
Dentro de los materiales mencionados, la roca caliza constituye una fuente natural para el tratamiento de drenaje ácido de mina, debido a que existen diversas plataformas carbonatadas y cuyo acceso puede ser fácil para el hombre.

Las rocas calizas generalmente forman parte de los sistemas de tratamiento basados en barreras permeables reactivas, con eficiencias no tan altas en comparación con los sistemas activos, pero que funcionan muy bien cuando se tienen casos de generación de DAM debido a presas de jales abandonadas.

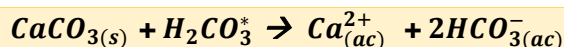
Desde 1978 se han utilizado las rocas calizas en Estados Unidos, como parte del tratamiento del drenaje ácido producido en las minas de carbón (Bernier et al. 2000).

El uso de roca caliza como sistema de tratamiento radica en dos componentes bajo los cuales algunos EPT's son removidos de la matriz del DAM, dichos componentes son la precipitación de óxidos y/o hidróxidos de ciertos elementos, así como los procesos de sorción, especialmente la adsorción. En cuanto al primero, se tiene una gran cantidad de estudios que involucran la precipitación de metales con el aumento del pH, pues hay que recordar que en nivel de acidez del DAM se ve disminuido cuando éste entra en contacto con las rocas calizas, esto se debe a la solubilización del carbonato de calcio, que conlleva a un consumo de la acidez, como se muestra en las siguientes ecuaciones de las reacciones ocurridas.

**1. Solubilización de la caliza con la acidez del DAM.**



**2. Solubilización de la caliza con el ácido carbónico generado.**



**3. Disolución de la caliza para aumentar la alcalinidad.**

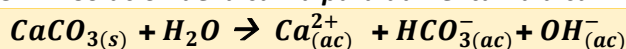


Tabla 6. Reacciones llevadas a cabo en el proceso de eliminación de acidez a partir de roca caliza (carbonato de calcio). (Plummer et al. 1979).

$$*[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3^0] + [\text{CO}_2]_{(ac)}$$

Dentro de los metales que pueden coprecipitar o ser sorbidos se encuentran los iones divalentes de hierro, manganeso, plomo, cobre, cobalto, níquel y zinc, los cuales con el paso del tiempo disminuyen la velocidad de solubilización de la caliza, debido a que empiezan a ocupar los espacios superficiales sobre la roca (Cravotta y Trahan 1999).

Dos factores cruciales en el tratamiento eficiente del drenaje ácido de mina son el tamaño de partícula de la roca caliza y la velocidad de flujo, esta última se ve reflejada en el tiempo de residencia. En cuanto al tiempo de residencia, se sugiere que éste sea el mayor posible, de hasta 15 horas, con el objetivo de que el sistema de tratamiento tenga una duración de años, considerando que el DAM tiene concentraciones de hierro mayores a 300 mg/L y una alta acidez, no obstante, se pueden justificar tiempos de residencia menores siempre y cuando las concentraciones de hierro y acidez sean bajas (Hedin y Watzlaf 1994).

Al ser el hierro uno de los componentes principales del DAM, existe un momento a través del tiempo en un sistema de tratamiento en el que los precipitados de hierro cubren completamente los granos

de roca caliza, esto ocasiona que la capacidad de neutralización disminuya y por ende el sistema empiece a fallar (Santomartino y Webb 2007); no obstante, con la presencia de los precipitados de hierro comienzan a ocurrir fenómenos de sorción entre iones metálicos o aniones y los precipitados de hierro.

## 2.4. Función de los oxihidróxidos de hierro en la retención de EPT's

A causa de la gran abundancia del Fe, Al, Mn y Ti en la litósfera, sus respectivos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos, juegan un papel muy importante en la composición del suelo. Los minerales más representativos de éstos (Tabla 7) tienen como característica el poseer una tamaño de partícula pequeño y una baja solubilidad en cuanto al pH normal de los suelos se refiere (Sposito 2008).

Nombre	Fórmula química	Nombre	Fórmula química
<b>Rutilo</b>	TiO <sub>2</sub>	<b>Hematita</b>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Birnesita</b>	M <sub>x</sub> Mn(IV) <sub>a</sub> Mn(III) <sub>b</sub> X <sub>c</sub> O <sub>2</sub>	<b>Lepidocrosita</b>	γ-FeOOH
<b>Ferrihidrita</b>	Fe <sub>10</sub> O <sub>9</sub> ·H <sub>2</sub> O	<b>Litioforita</b>	LiAl <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> Mn(IV) <sub>2</sub> Mn(III)O <sub>6</sub>
<b>Gibbsita</b>	γ-Al(OH) <sub>3</sub>	<b>Maghemita</b>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Goethita</b>	α-FeOOH	<b>Magnetita</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

*Tabla 7. Óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos más comunes en suelos.  $\gamma$  denota un empaquetamiento cúbico y  $\alpha$  se refiere a un empaquetamiento hexagonal.  $M$  es un catión intercapa monovalente y  $X$  es un catión vacante. (Sposito 2008)*

Las superficies en los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de los metales antes mencionados, juegan un papel esencial en la retención de diversos elementos (metales alcalinos, alcalinotérreos y elementos de transición), gracias a los procesos de sorción que se pueden llevar a cabo, llámese adsorción, absorción, precipitación superficial (coprecipitación), polimerización, etc., los cuales representan uno de los más importantes procesos geoquímicos que controlan el transporte, el destino y la biodisponibilidad de metales en el agua y el suelo; lo anterior se debe a que éstos presentan una significativa área superficial y carga superficial, características que tienen un rol fundamental en la sorción de metales. En el caso de la carga superficial, ésta puede variar en función del pH, siendo positiva en valores bajos de pH y negativa cuando el pH aumenta. (Sparks 2005).

Para la retención de metales, se pueden tener fuerzas físicas o químicas. Las primeras incluyen a las fuerzas de Van der Waals y complejos de esfera externa electrostáticos (intercambio iónico). Las segundas resultan de interacciones en un intervalo de distancia corto, incluyendo a los complejos de esfera interna, enlaces covalentes y puentes de hidrógeno (Sparks 2005). Los tipos de complejos formado se pueden apreciar en la Figura 7.

Por medio de estudios utilizando la técnica de Espectroscopia de Rayos-X de Estructura Fina (XAFS), se ha demostrado qué tipo de complejos de esfera interna y externa son formados sobre la superficie de los minerales. También, con base en estudios a escala macroscópica y molecular, se ha

podido predecir el tipo de cationes que se encontrarán como complejos de esfera externa ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ ) y aquellos que se encontrarán como complejos de esfera interna ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ ); además, varios grupos de investigación han señalado que con altas concentraciones del metal y alto pH, se pueden formar complejos multinucleares y precipitados superficiales con  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ , sobre los minerales del suelo (Sparks 2005).

Por lo tanto, en coberturas de baja superficie, la complejación superficial (por ejemplo, adsorción de esfera externa e interna) tiende a dominar. A medida que aumenta la concentración en la superficie, se produce la nucleación y con ésta la formación de entidades o agregados distintos en la superficie, es decir, la precipitación superficial se convierte en el mecanismo dominante (Sparks 2005).

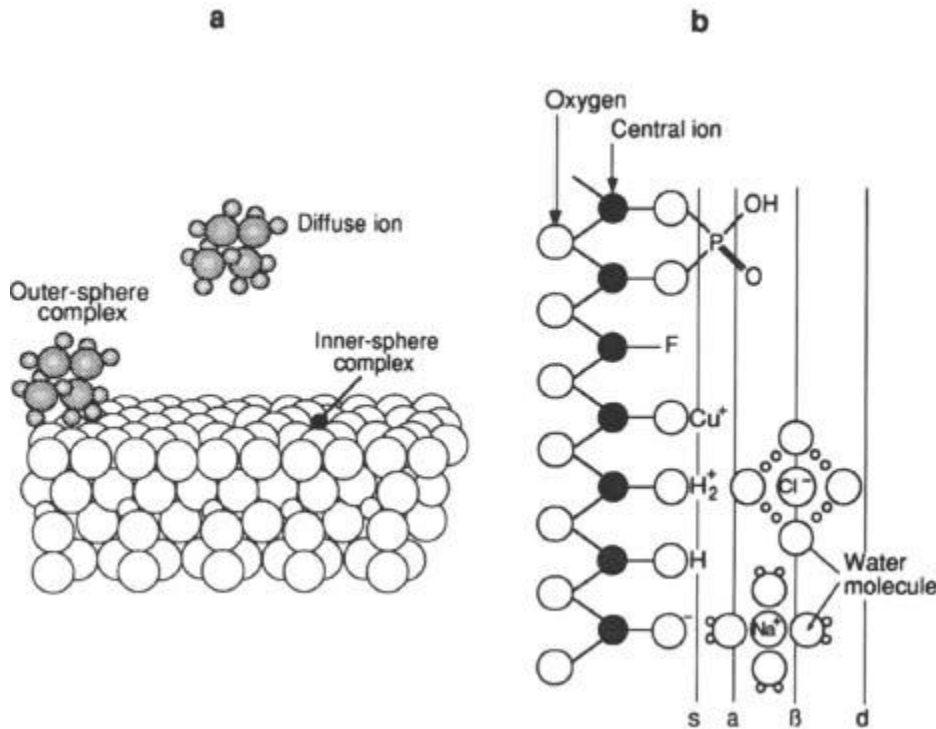


Figura 7. Parte a: Formación de un complejo superficial entre un ion (ejemplo: catión) sobre la superficie del oxihidróxido. El ion puede formar un complejo de esfera interna (enlace químico), un complejo de esfera externa (par iónico), o encontrarse en la doble capa eléctrica. Parte b: representación de la superficie de un oxihidróxido en donde se muestran los planos asociados con los grupos hidroxilo (s), los complejos de esfera interna (a), los complejos de esfera externa (β) e iones difusos (d). En el caso de un complejo de esfera interna con un ligando (ejemplo: fluoruro o fosfato monoácido), los hidroxilos superficiales son reemplazados por estos ligantes (intercambio iónico). (Sposito 2008).

Los procesos de sorción se ven favorecidos principalmente por el área superficial, pues a mayor superficie, mayor sorción, con la que se podrán llevar a cabo las reacciones o procesos fisicoquímicos de retención de otros elementos químicos; en los óxidos e hidróxidos de hierro el área superficial



se encuentra en un intervalo de 70 a 250 m<sup>2</sup>/g, el cual es un valor alto y sólo es superado por algunas arcillas como la montmorillonita o la vermiculita (600 a 800 m<sup>2</sup>/g) (Sparks 2005).

Distintos grupos de investigación han desarrollado técnicas para el tratamiento a partir de hierro cero-valente, con el cual han demostrado que se lleva a cabo la retención de TcO<sup>4-</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a partir de la reducción de éstos a especies más estables e inmóviles como Cr(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>, TcO(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>, U(OH)<sub>4</sub><sup>0</sup>, U(OH)<sub>5</sub><sup>-</sup> y Mo(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup> (Cantrell et al. 1995). No sólo aniones se pueden retener con ayuda del Fe<sup>0</sup>, también algunos metales como Al, Hg, As, Cd, Cu, Mn, Ni y Zn, con base en la adsorción o la coprecipitación de estos metales sobre la superficie de productos de oxidación del Fe<sup>0</sup> (Wilkin y McNeil 2003).

#### 2.4.0. Retención de arsénico en oxihidróxidos de hierro

Se han estudiado las vías por las cuales el arsénico es retenido sobre diferentes especies minerales de hierro. El arsénico puede encontrarse en el drenaje ácido de mina en diferentes especies dependiendo del pH y del potencial redox, sin embargo, generalmente está en forma de arseniato.

Por ser uno de los EPT's más comunes en el DAM, la retención del As ha sido evaluada de diferentes formas, una de las cuales es por medio de cálculos teóricos con respecto a la estabilidad de los posibles complejos formados entre la superficie de los óxidos de hierro y arseniato. Por medio del modelo de DFT (Density Functional Theory), fueron comparadas las energías de estabilidad de diferentes complejos formados (Figura 8), con lo cual se llegó a la conclusión de que el complejo bidentado binuclear es el más estable y por lo tanto el que tiene mayor probabilidad de formarse (Sherman y Randall 2003).

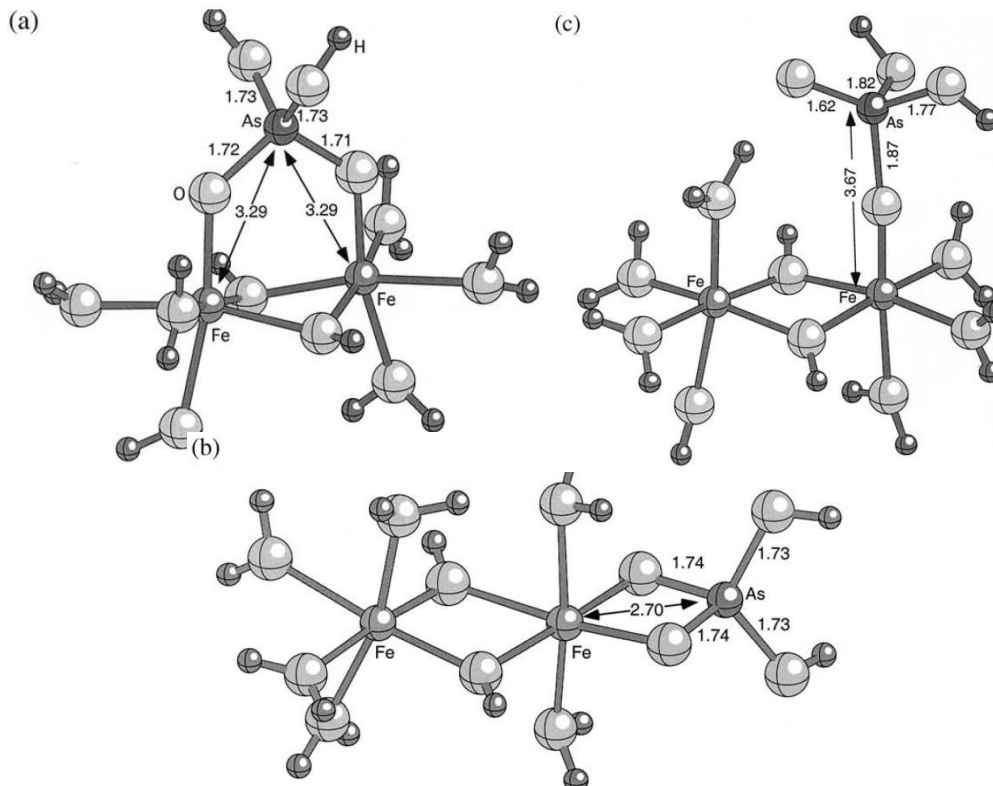
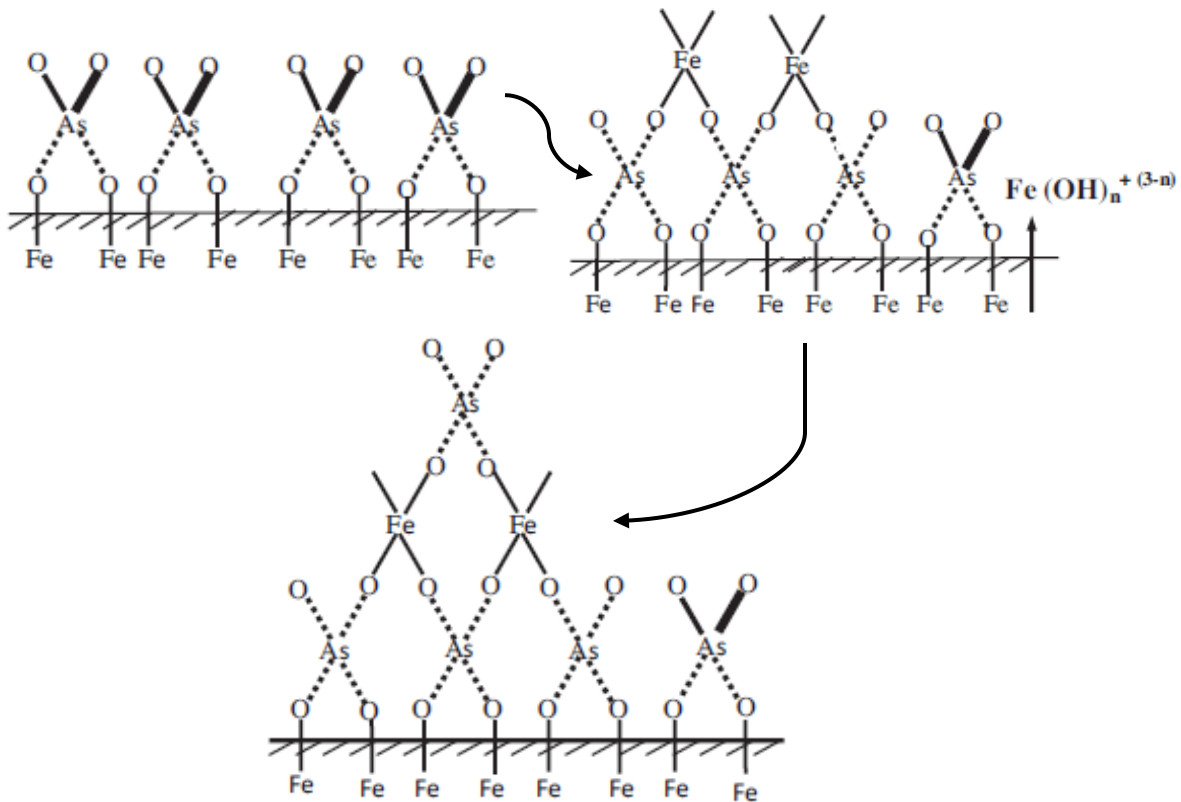


Figura 8. Posibles complejos formados en la superficie de un oxihidróxido de hierro. a) complejo bidentado binuclear (más estable). b) complejos bidentado mononuclear. c) complejos monodentado mononuclear. (Distancias en angstroms). (Sherman y Randall 2003).

La adsorción del arsénico también ha sido estudiada de forma experimental en diferentes minerales de hierro como goethita, lepidocrocita, ferrihidrita, schwertmannita, hematita, magnetita, maghemita, siderita, algunos hidróxidos de hierro no definidos y hierro elemental, encontrándose altos porcentajes de remoción del As (Alarcón et al. 2014; Asta et al. 2009; Mähler y Persson 2013; Violante et al. 2009). Así como la adsorción, se han seguido los mecanismos de precipitación del As sobre la superficie de hidróxidos de hierro (ferrihidrita), en donde se ha propuesto la adsorción de arseniato como un complejo superficial como primer paso, posteriormente el hierro libre en la disolución se complejará con el arseniato superficial y en un tercer paso el arsénico se complejará nuevamente con el hierro de la segunda capa, formando así el precipitado superficial. Los tres pasos anteriores se pueden observar en la Figura 9. Lo anteriormente descrito da como resultado un aumento en la capacidad de la ferrihidrita para retener el As, contrariamente a lo que se esperaría, debido a que nuevamente vuelve a incorporarse el hierro libre sobre el sólido (Jiang et al. 2015). Lo descrito por Jiang y col. es un campo de estudio que debe de explotarse, pues podrían regenerarse las superficies y mantenerlas reactivas para la retención de arsénico en aguas.



*Figura 9. Diagrama esquemático de la complejación superficial y la precipitación superficial en donde se muestran los 3 pasos para llegar a la precipitación. (Jiang et al. 2015)*

En la remoción de arsénico se han probado distintas fases minerales con hierro, obteniéndose resultados favorables en su retención, sin embargo, se deben de considerar los posibles factores que la afectarían tanto positiva como negativamente; uno de estos factores es el pH, pues se han realizado estudios donde en valores de pH bajo, la retención del As es mayor, puesto que la carga superficial de los oxihidróxidos de hierro se vuelve más positiva y por ende habrá una mayor afinidad del ion arseniato. A pesar de lo mencionado anteriormente, se debe de considerar que en valores de pH bajos, algunos minerales que retuvieron al As, como la scorodita, pueden solubilizarse y reincorporar al As a la solución (Paktunc y Bruggeman 2010).

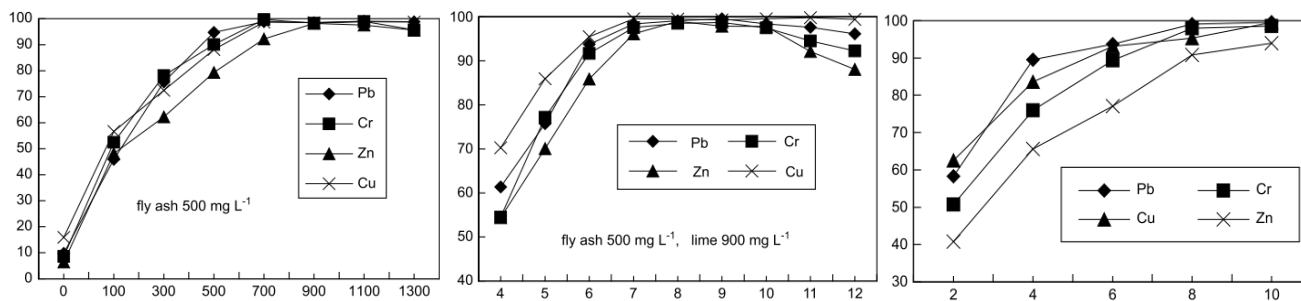
En la industria también se han fabricado diferentes sistemas cuyo objetivo es retener el arsénico, un ejemplo de ello es la empresa LANXESS Energizing Chemistry, cuyos filtros basados en ferrihidrita y goethita, han sido sacados a la venta para la purificación de agua potable contaminada con arsénico de forma natural, como el caso de Zimapán, Hidalgo, así como la eliminación de ciertos metales específicos e incluso fosfatos.

## **2.5. Precipitación y coprecipitación de iones metálicos**

La formación de una fase sólida en el seno de una solución saturada es un proceso altamente complejo y con características propias del precipitado que se está formando. Por otro lado, precipitados de una misma sustancia pueden cambiar profundamente según las condiciones en que se los obtuvo. Este panorama nos indica que no existe un mecanismo único de precipitación. Sin embargo, existen tres etapas en el proceso de precipitación que son comunes a todos los precipitados, que, si bien ocurren en cada caso con características propias, se han considerado para la elaboración de un proceso idealizado de precipitación. Este proceso supone que las etapas se cumplen sucesivamente y que una de ellas debe completarse antes de entrar en la siguiente, a pesar de evidencias de diferente tipo que indican que en general ocurren con algún grado de simultaneidad. Las tres etapas del modelo idealizado son: nucleación, crecimiento y envejecimiento (Romero y Romano 2017).

Dentro de los factores que afectan las características de los precipitados de metales se encuentran: la sobresaturación del medio, la temperatura, las concentraciones de los reactivos y el pH. Estas características pueden ser: el polimorfismo, la morfología, el tamaño de las partículas y la solubilidad. Por ejemplo, para la precipitación de  $\text{Ca(OH)}_2$  se comparan dos formas, una en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que da como resultado el cristal de  $\text{Ca(OH)}_2$  como placas hexagonales de entre 5 y 20 mm, mientras que en presencia de  $\text{NaCl}$  o  $\text{NaOH}$ , los cristales de  $\text{Ca(OH)}_2$  se encuentran entre 2 y 5 mm, los cuales son ligeramente más grandes que los formados en ausencia de aditivos (Giles et al. 1993; Glasson 2007; Xu et al. 1998). Otro ejemplo se suscita en la industria, cuando las aguas residuales generada con la actividad industrial suelen ser tratadas con cal para propiciar la precipitación de metales que sean parte de éstas, para separarlos y convertirlos en especies

químicamente inertes. Sin embargo, los precipitados de metales anfóteros, por ejemplo, el zinc y el plomo, tienden a disolverse a medida que el pH cambia más allá del intervalo óptimo. En consecuencia, el pH debe controlarse estrictamente, y generalmente se necesita un enfoque de precipitación fraccionada para el tratamiento de aguas residuales complejas que contienen diferentes metales (Chen et al. 2009). En experimentos de agitación, en donde disoluciones con los cationes divalentes de plomo, zinc y cadmio, y cromo (III), fueron tratadas con cenizas de combustión y cal, se determinó el porcentaje de remoción por precipitación de dichos metales en función de la cantidad de cal, el pH y el tiempo, obteniéndose los gráficos de la Figura 10. En los gráficos se puede observar que la precipitación está en función de las tres variables mencionadas y que se alcanza un máximo de precipitación en intervalos diferentes según la variable estudiada (Chen et al. 2009).



*Figura 10. Gráficos de porcentaje de remoción (precipitación) en función de concentración de cal (mg/L), pH y tiempo (min), respectivamente. Para el primer gráfico, se observa que desde una concentración de cal de 500 mg/L, el porcentaje remanente de metales fue del 10%, el cual disminuyó prácticamente al 100% en concentraciones de 900 mg/L o más. En segundo gráfico se identifica visualmente el intervalo de pH en donde los 4 metales son removidos casi en su totalidad, siendo este entre pH 8 y 10. Para el tercer gráfico se observa cómo en un mayor tiempo de agitación, los metales se remueven mucho mejor que a bajos tiempo de agitación. (Chen et al. 2009).*

A pesar de que la precipitación es un factor importante en la remoción de iones metálicos en agua, existe otro factor de relevancia, conocido como coprecipitación, dentro de la cual existen dos mecanismos posibles: el primero es la adsorción de impurezas en la superficie de un precipitado, y el segundo es la oclusión o arrastre de impurezas al interior de un precipitado. En el primer caso los iones metálicos son retenidos sobre la superficie de las partículas primarias, debido a que existen en la interfase sólido-solución, cargas puntuales no saturadas que atraen electrostáticamente a los iones presentes en el seno de la solución, formándose una capa primaria adsorbida sobre la superficie del retículo. La presencia de esa capa primaria determina la existencia de una capa difusa de contraiones en la solución cercana a la superficie del sólido. El sólido precipitado siempre tiende a adsorber como capa primaria al ion de su retículo presente en exceso. En cuanto a la oclusión, consiste en el arrastre de impurezas al interior de un cristal durante su crecimiento, y para ello se pueden presentar dos casos: uno es la oclusión de iones extraños en el retículo del precipitado, en la cual, existen iones capaces de sustituir a los cationes o aniones del retículo cristalino, y

generalmente los iones del cristal se sustituyen durante el crecimiento con iones de igual carga y tamaño, presentes en la solución. El otro caso es la oclusión de iones que se adsorbieron durante el crecimiento. Se trata de iones que no encajan en el retículo, es decir, no son capaces de sustituir a los iones normales del cristal; en consecuencia, la oclusión de éstos causa imperfecciones en el cristal formado. (Romero y Romano 2017).

Para estudiar la coprecipitación de diversos metales, se propició la formación de ferrihidrita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) a través de una titulación directa con KOH; en la solución se añadieron diferentes cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , y de esta forma se podrían identificar a los metales coprecipitados. Los resultados incluyeron que para la formación de especies más cristalinas es necesario realizar la titulación de forma lenta, es decir, que el tiempo de envejecimiento de los precipitados sea mayor; además de que la fracción de coprecipitados podría no ser tan cristalina que por medio de una técnica convencional como difracción de rayos X no se identificaría (Martinez y McBride 1998).

La utilización de rocas calizas en el tratamiento de DAM no solamente favorece la precipitación del hierro, puesto que otros metales que existan en disolución también tienden a precipitar o coprecipitar en función del pH que tenga el medio. De esta forma, los precipitados de hierro, al formarse rápidamente, se generan en nanopartículas con una alta área superficial, lo cual propicia la coprecipitación de otros metales en el retículo del precipitado. No obstante, es importante mencionar que, al ser nanopartículas formadas rápidamente, su estructura cristalina no será bien definida, por lo que caracterizarlas es un problema si no se cuenta con la técnica analítica adecuada.

## **2.6. *Diseño de experimentos***

Como ya se comentó a lo largo del capítulo, es necesario implementar diferentes alternativas para la remediación del DAM, principalmente en presas de jales abandonadas. Los sistemas pasivos como las barreras con calizas son convenientes para el tratamiento, pero debido a sus problemas de permeabilidad, es necesario seguir evaluando las características de éstas. Para realizar la evaluación de las barreras es necesario proponer diferentes factores que influyan en su funcionamiento, los cuales deben de ser probados en diferentes experimentos para posteriormente identificar los valores de los factores que arrojan la mejor respuesta esperada.

Es tal el poder de la experimentación que, en ocasiones, se logran mejoras a pesar de que el experimento se hizo con base en el ensayo y error. Sin embargo, en situaciones de cierta complejidad no es suficiente aplicar este tipo de experimentación, por lo que es mejor proceder siempre en una forma eficaz que garantice la obtención de las respuestas a las interrogantes planteadas en un lapso corto de tiempo y utilizando pocos recursos. El diseño estadístico de experimentos es precisamente la forma más eficaz de hacer pruebas (Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar 2008).

El diseño de experimentos consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera, para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder las interrogantes planteadas, y de esa manera clarificar los

aspectos inciertos de un proceso, resolver un problema o lograr mejoras (Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar 2008).

Algunos problemas típicos que pueden resolverse con el diseño y el análisis de experimentos son los siguientes (Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar 2008):

- a) Comparar a dos o más materiales con el fin de elegir al que mejor cumple los requerimientos.
- b) Comparar varios instrumentos de medición para verificar si trabajan con la misma precisión y exactitud.
- c) Determinar los factores (las  $x$  vitales) de un proceso que tienen impacto sobre una o más características del producto final.
- d) Encontrar las condiciones de operación (temperatura, velocidad, humedad, por ejemplo) donde se reduzcan los defectos o se logre un mejor desempeño del proceso.
- e) Reducir el tiempo de ciclo del proceso.
- f) Hacer el proceso insensible o robusto a oscilaciones de variables ambientales.
- g) Apoyar el diseño o rediseño de nuevos productos o procesos.
- h) Ayudar a conocer y caracterizar nuevos materiales.

El análisis estadístico en el diseño factorial tiene su sustento en una de las técnicas de análisis más utilizadas, el análisis de varianza (ANOVA). La idea general de esta técnica es separar la variación total en las partes con las que contribuye cada fuente de variación en el experimento. El objetivo del análisis de varianza en el DCA es probar la hipótesis de igualdad de los tratamientos con respecto a la media de la correspondiente variable de respuesta (Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar 2008).

### ***2.6.1. Diseño factorial***

Existen diferentes tipos de diseños experimentales que están en función de los objetivos que se quieran alcanzar. El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores. Por ejemplo, uno de los objetivos particulares más importantes que en ocasiones tiene un diseño factorial es determinar una combinación de niveles de los factores en la que el desempeño del proceso sea mejor.

Dentro de las ventajas que proporciona el uso de diseños factoriales se encuentran las siguientes:

- a) Permiten estudiar el efecto individual y de interacción de los distintos factores.
- b) Son diseños que se pueden aumentar para formar diseños compuestos en caso de que se requiera una exploración más completa.
- c) Se pueden correr fracciones de diseños factoriales, las cuales son de gran utilidad en las primeras etapas de una investigación que involucra a muchos factores, cuando interesa descartar de manera económica los que no son importantes, antes de hacer un estudio más detallado con los factores que sí son importantes.
- d) Pueden utilizarse en combinación con diseños de bloques en situaciones en las que no puede correrse todo el diseño factorial bajo las mismas condiciones.

- e) La interpretación y el cálculo de los efectos en los experimentos factoriales se puede hacer con aritmética elemental, en particular cuando cada factor se prueba en dos niveles.

Los diseños factoriales  $2^k$  y  $3^k$  son los más utilizados en el diseño experimental. Estos consisten en establecer “k” factores o variables independientes con dos y tres niveles respectivamente, es decir, valores que pueden tomar los factores.

En la evaluación de sistemas de tratamiento es indispensable utilizar diseños de tipo factorial, debido a que existen diferentes variables de interés para valorar el sistema, y todas pueden poseer la misma importancia sobre la variable de respuesta, por ejemplo, el tamaño de partícula del material en la columna, la cantidad de roca en la columna, la altura de la columna, la velocidad de flujo de DAM, la concentración de los EPT’s, el pH del DAM, etc.

En diseños donde se tienen únicamente dos factores y una respuesta, no sólo es posible identificar el valor de las variables que hacen óptimo al sistema, sino que, al tener al menos 3 niveles, se puede construir un gráfico de superficie de respuesta, el cual representa a una función aproximada de la influencia de los factores sobre la respuesta en ciertos intervalos definidos de las ordenadas y las abscisas.

También es importante mencionar que para que el análisis tenga validez, se requieren realizar las correspondientes pruebas de normalidad, homocedasticidad e independencia de los datos, las cuales se mencionarán con mayor detalle en los resultados.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.0. Fabricación del sistema de tratamiento

Las columnas de tratamiento que se han trabajado en estudios previos son de policloruro de vinilo, con una altura de 50 cm y 10 cm de diámetro interno, no obstante, el tiempo que se invierte para realizar un solo experimento es de meses, así como la cantidad de reactivos químicos es elevada, debido a que se tienen que preparar decenas de litros de disoluciones que simulen el DAM. Como parte de este proyecto, se propuso trabajar con columnas de tratamiento mucho más pequeñas, con el objetivo de poder realizar una mayor cantidad de experimentos en un plazo menor, así como ahorrar en cuanto a reactivos químicos se refiere, por lo tanto, las características de las columnas de tratamiento son las siguientes:

Botella de plástico	
Material	Polipropileno
Altura	13.5 cm
Diámetro interno	4.9 cm
Capacidad	250 mL

Tabla 8. Características de la columna de tratamiento del DAM.

Para adaptar la botella como columna de tratamiento, se hicieron agujeros de aproximadamente 2 mm de diámetro en la base de la botella con ayuda de un cautín, además se cortó la parte superior, correspondiente a la boca de la botella, dejándola totalmente abierta para poder recibir el agua contaminada. Por dentro de la parte inferior se introdujo una esponja delgada con la finalidad de que las rocas y el aserrín no pasen a través de los agujeros, pero sí pueda pasar el agua.

Los demás materiales que conforman el sistema de tratamiento se enlistan en la siguiente tabla:

1 regadera de plástico
10 cm de manguera de PVC
1 botellas de PET de 10 L
1 soporte universal
1 pinzas para soporte
1 garrafón de plástico de 20 L con llave
1 bote de plástico de 5 L con llave
1 mitad de botella de 500 mL (soporte)
1 botella de 250 mL (columna)

Tabla 9. Materiales utilizados para la construcción del sistema de tratamiento.



La descripción del ensamblaje se presenta a continuación:

- a) Se montó el garrafón de 20 L sobre una base constituida por botes para generar una altura de 80 cm aproximadamente.
- b) A la llave del garrafón se conectó la manguera de plástico y en el otro extremo de la manguera se ensambló la regadera.
- c) Se coloca la columna de tratamiento (empacada previamente) sobre la botella soporte y la botella que recibirá el agua tratada.
- d) Con las pinzas para soporte se sujeta la regadera, la cual debe quedar exactamente a la altura de la columna.



*Figura 11. Sistema de tratamiento en el que se pueden apreciar todas las partes ensambladas. Imagen que representa la primera prueba para determinar el volumen de DAM que se agregará en cada uno de los experimentos del diseño.*

### 3.1. Columna de tratamiento

Como ya se describió anteriormente, se utilizó una botella de polipropileno con las características ya mencionadas. El siguiente paso es determinar los materiales con los que se empacará dicha columna. Para ello se retomó el trabajo del Dr. Francisco Romero, pionero en la utilización de las rocas calizas de Zimapán para la remediación de aguas contaminadas con As, que más tarde se utilizaron para tratar el drenaje ácido de mina al realizar experimentos a nivel laboratorio, encontrando resultados exitosos en la remoción de As, Fe, Cd, Zn y Al (Labastida et al. 2013). Con base en lo anterior, se utilizará la roca caliza de Zimapán, Hidalgo, para este proyecto.

#### 3.1.1. Rocas calizas

Se realizó el muestreo de rocas calizas denominadas KIT1 (Labastida et al. 2013) en Zimapán, Hidalgo, en la zona correspondiente a la denominada "Formación Tamaulipas" del periodo cretácico inferior, en las coordenadas: N 20°46'21.4" y O 99°25'01.1", en un radio de aproximadamente 20 m y con una altura de 1878.5 m. sobre el nivel medio del mar (Figura 12). Para seleccionar las rocas se les aplicaron directamente un par de gotas de una disolución de ácido nítrico al 10%, con esto es posible observar la intensidad de la efervescencia la cual es un parámetro cualitativo de que las rocas tienen un alto contenido en carbonato de calcio, principal componente de las calizas, y con esto se asegura que los carbonatos están disponibles para que puedan reaccionar, a diferencia de otro tipo de rocas calizas en las que su estructura es más cristalina y por lo tanto son más estables. Las rocas fueron golpeadas por un mazo para tener un tamaño de roca que pudiera transportarse fácilmente dando un total de 30 kg de rocas, que fueron colocadas en bolsas de plástico.



Figura 12. Zona de recolección de las rocas calizas en Zimapán.

Las rocas fueron trituradas con un equipo de molienda, proporcionado por el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS), para tener un menor tamaño de partícula. Posteriormente, se separaron las rocas en diferentes intervalos con tamices analíticos según su tamaño:

<b>T &lt; 0.5</b>
<b>0.5 &lt; T &lt; 1.0</b>
<b>1.0 &lt; T &lt; 2.0</b>
<b>2.0 &lt; T &lt; 3.63</b>

*Tabla 10. Cuatro intervalos de tamaño diferentes en los que se separaron las rocas.  
(T: tamaño en mm de abertura del tamiz).*

Se seleccionaron los tamaños de partícula anteriores debido a que se pretende aprovechar al máximo los carbonatos presentes en las rocas.

### **3.1.2. Material permeable**

La pasivación que se presenta en las rocas cuando se está llevando a cabo el tratamiento de DAM, puede provocar que el sistema vaya disminuyendo su permeabilidad y con ello deje de funcionar, por esta razón es importante adicionar un material que permita la permeabilidad en todo momento mientras se está llevando a cabo el proceso de remediación.

El mayor reto para que una barrera permeable sea eficiente, es que se remuevan casi en su totalidad diversos metales, además de que se mantenga la permeabilidad y la conductividad hidráulica (Wilkin y McNeil 2003), es por ello que se han propuesto y evaluado diferentes materiales como: hojas secas que forman parte del mantillo del suelo, aserrín, lodos de aguas residuales y virutas de madera (Waybrant et al. 1998; Waybrant et al. 2002).

El material que se propuso en este proyecto fue el aserrín, por su fácil acceso a él en cualquier momento. Por lo tanto, se consiguió aserrín proveniente de una carpintería en el sur de la Ciudad de México. Este residuo fue tamizado hasta llevarlo a un tamaño de partícula en el intervalo de 1.0 mm a 3.63 mm, debido a que con un tamaño mayor podría aumentar la tortuosidad en el sistema y con ellos existirían flujos preferenciales, así como con un tamaño menor, la partícula fina podría propiciar el taponamiento del sistema, con lo cual quedaría inservible.

## **3.2. Pruebas preliminares a los diseños**

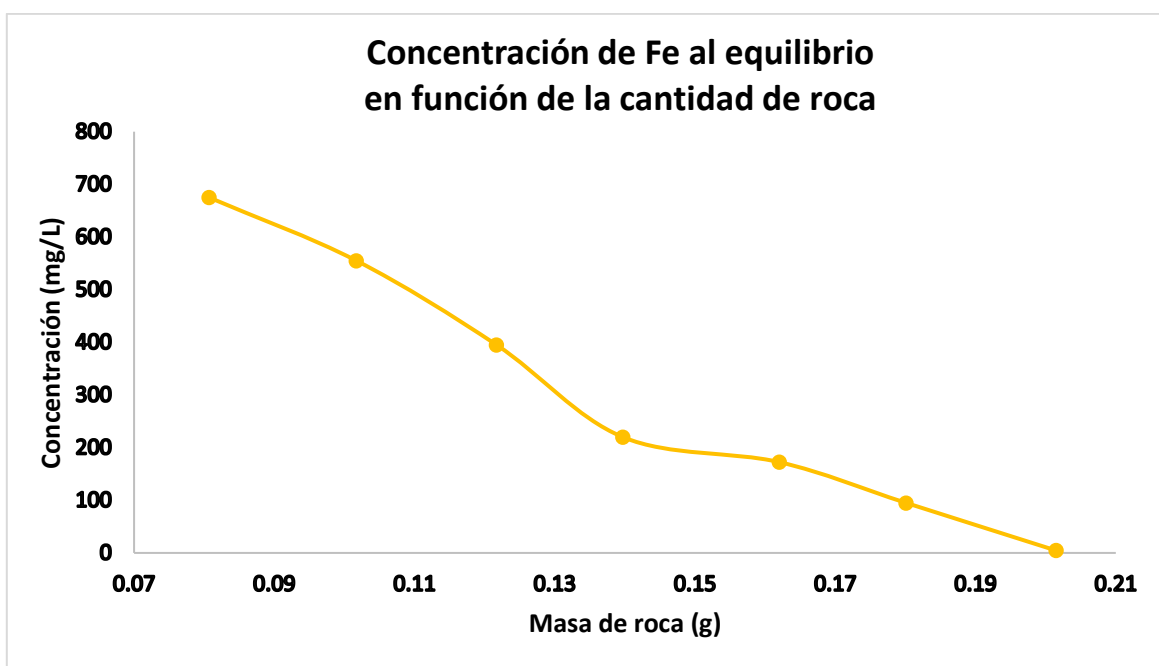
Para establecer el diseño de experimentos adecuado es necesario determinar las variables con las que se cuentan y los parámetros que se mantendrán constantes a lo largo del proceso experimental. Los parámetros para los cuales es necesario conocer sus valores son: volumen total de DAM para

cada sistema, velocidad de flujo de entrada del DAM, concentración de los metales en el DAM, tamaños de roca para el diseño experimental.

### 3.2.1. Concentración de los metales en el DAM

El primer metal por considerar es el hierro, elemento primordial en el drenaje ácido de mina. Para establecer su valor de concentración se tomaron como base los datos de concentraciones solubles de los metales en muestras de jales de Zimapán (Tabla 1), siendo de 700 mg/L la concentración total de Fe en la disolución.

Con base en el valor reportado, se realizaron experimentos “en lote” para determinar la cantidad de roca que se necesita para remediar 50.0 mL de disolución de Fe en la concentración antes propuesta, para ello se construyó una curva (Figura 13) que relaciona la concentración de Fe al equilibrio en función de la masa de roca añadida.



*Figura 13. Curva que representa la relación entre la concentración de Fe al equilibrio y la masa de roca caliza, después de un tratamiento “en lote”. Para cada experimento se utilizaron 50.0 mL de disolución de Fe.*

Como resultado de la curva se obtuvo que se pueden tratar 250 mL de disolución de Fe (700 mg/L) por cada gramo de roca caliza (menor a 0.5 mm) durante un tiempo de exposición de una hora, por lo tanto, si una columna es empacada con un máximo de 50 g de roca, la cantidad de DAM artificial que puede tratarse es de 12.5 L, sin embargo, los experimentos “en lote” consideran una exposición prolongada de la disolución con las rocas, a diferencia de los experimentos en columna, en donde el contacto es instantáneo; además, cabe mencionar que con un tamaño de partícula menor a 0.5 mm, la cantidad de carbonatos disponibles para reaccionar es mucho mayor que cuando el tamaño

de partícula aumenta, esto es de importancia porque en el siguiente subcapítulo se menciona la incapacidad de las columnas con roca menor a 0.5 mm en cuanto a permeabilidad se refiere. En conclusión, una concentración de 700 mg/L podría tapar el sistema casi inmediatamente, considerando una columna con un máximo de 50 g de roca, por lo tanto, se necesita ir disminuyendo la concentración de hierro para identificar una columna en donde no se tape el sistema rápidamente, y con otro experimento definir el volumen necesario para que el sistema comience a saturarse, y así, añadir un volumen mayor de disolución que dará como resultado una concentración de Fe en el agua después del tratamiento, para que existan valores numéricos en los resultado y puedan tratarse estadísticamente.

Entonces, para identificar la concentración de Fe que cumpliera con las características anteriores, se hicieron pruebas de permeabilidad, llegando a la conclusión de que con 200 mg/L era posible llevar a cabo el tratamiento por un tiempo prolongado y con eficiencia de remoción aceptable.

En cuanto a los demás elementos, As, Cd y Zn, lo ideal es considerar las concentraciones que se encuentran en el DAM real (Tabla 1 y Tabla 4), sin embargo, las concentraciones de estos elementos pueden variar significativamente en los diferentes drenajes ácidos, es por ello que, para tener una buena referencia, se propuso establecer los valores de las concentraciones en 50 mg/L, de tal forma que haya suficiente cantidad de estos elementos para garantizar que no se retendrá el 100%, sobre todo en presencia de hierro.

Por lo tanto, las concentraciones con las que se trabajarán en los experimentos serán:

<b>Concentraciones de los elementos metálicos (mg/L)</b>			
Fe	As	Cd	Zn
Aprox. 200	Aprox. 50	Aprox. 50	Aprox. 50

*Tabla 11. Concentraciones de los elementos para realizar los diseños experimentales.*

### **3.2.1. Tamaño de las rocas**

Como se discutió en subcapítulos anteriores, el menor tamaño de partícula conlleva a una mayor disponibilidad de los carbonatos durante el proceso retención de metales, por lo que el menor tamaño posible garantizaría que el sistema de tratamiento tenga una alta durabilidad.

De esta forma, se realizó una separación de las rocas con base en sus tamaños, con tamices analíticos, obteniéndose los tamaños reportados en la Tabla 10.

Previo a utilizar los 4 intervalos propuestos, se realizaron pruebas con columnas empacadas solo con rocas, y columnas con la mezcla de aserrín y roca. La primera prueba fue con una columna empacada con la roca más fina, con la cual se pudo determinar que, en este tamaño de partícula, la columna se tapa casi inmediatamente aun tratándose de agua destilada, por lo tanto, a la siguiente columna se le añadió aserrín con roca, sin embargo, se encontró que, a pesar de contener aserrín, a través del tiempo la columna de tapaba. Lo anterior tuvo como consecuencia que la roca más fina se descartara para los experimentos posteriores. El siguiente grupo de experimentos de realizó con el tamaño de roca sucesivo, en éste se encontró que una columna empacada con sólo rocas no se

tapó con agua destilada pero sí con DAM artificial, por lo que la solución a este impedimento del flujo se le dio añadiendo aserrín. Finalmente se probó una columna con la roca de mayor tamaño, sólo para comprobar que, con un mayor tamaño, la tendencia a seguir es que no se tapara la columna, y efectivamente, con DAM artificial mantuvo el flujo constante, no obstante, el pH de salida era ácido, lo cual evidenció su baja funcionalidad que se demostrará realizando el diseño experimental adecuado.

Por lo tanto, los tamaños de roca utilizados se engloban en la siguiente tabla:

**Diámetro de las rocas para el primer diseño experimental (mm)**

0.5 < T < 1.0	1.0 < T < 2.0	2.0 < T < 3.63
---------------	---------------	----------------

*Tabla 12. Tamaños de las rocas que se utilizarán en el segundo diseño experimental.*

### **3.2.2. Velocidad de flujo, cantidad de roca y cantidad de aserrín por columna**

Como se manejó en otros proyectos, la velocidad de flujo estaba dada por un goteo que liberaba 500 mL de disolución por día, esto traía como consecuencia positiva el alto tiempo de residencia de la disolución, que se traduce en un mayor contacto con las rocas y los procesos de retención de los metales se ven favorecidos; sin embargo, cabe mencionar que en la realidad, el flujo que puede alcanzarse durante el proceso de lixiviación es dependiente de la cantidad de lluvia que haya en ese momento, por lo que un goteo es una aproximación lejana al sistema de tratamiento real del DAM en presas de jales abandonadas. Así mismo es necesario implementar un sistema en donde el flujo sea alto y equiparable con el flujo que puede tener una lluvia promedio.

Cabe mencionar que con experimentos realizados en el laboratorio, se demostró que con flujos muy altos (36 L/h) sobre columnas empacadas con roca (de 0.5 mm a 1.0 mm), nunca se tapó el sistema al agregar agua destilada, no así cuando se hizo pasar disolución de Fe, pues el sistema se tapó en menos de un minuto, por la posible aglomeración de los oxihidróxidos de hierro formados en la superficie de la columna, lo que demuestra la vialidad del uso del aserrín para aumentar la permeabilidad. Entonces, aunque lo ideal es que el flujo sea lo más alto posible, un exceso de velocidad en este sistema siempre tendrá como consecuencia que se tape eventualmente, por lo que se sugirió utilizar un flujo menor para evitar la pérdida de permeabilidad en el sistema, dicho flujo sugerido con base en pruebas fue de 4.5 L/h. Posterior a esto, se probó la columna con mayor probabilidad de taparse, se trató de la que tuviera la mayor cantidad de rocas con su menor tamaño de partícula posible, recordando mantener el aserrín constante.

La primera columna se probó utilizando 90 g roca (de 0.5 mm a 1.0 mm), 20 g de aserrín (con estos valores la columna se llena casi completamente) y el flujo de 4.5 L/h. Esta columna se tapó al hacerle pasar el DAM artificial en concentración de 300 mg/L y pH de 3, por lo que se disminuyó la cantidad de roca a 70 g y manteniendo las demás condiciones iguales, resultando que también se tapara después de agregar aproximadamente 2 L de disolución. La tercera columna se empacó con 50 g de

roca y las demás características iguales, dando como resultado un sistema que se tapó después de añadir dos litros de DAM.

Evidenciando la falta de permeabilidad, se buscó aquella columna que no se tapaná, variando la cantidad de roca y de aserrín, cabe mencionar que las primeras pruebas que se realizaron para determinar el flujo del DAM, cantidad de roca y volumen total de entrada, fueron llevadas a cabo con columnas empacadas con la mezcla “uniforme” de roca y aserrín, sin embargo, el mayor problema presentado fue la alta tortuosidad de la matriz, lo que conllevaba a que el DAM tuviera rutas preferenciales durante el tratamiento y, por lo tanto, no se garantizaba que el total de la roca en la columna reaccionara completamente. El segundo grupo de pruebas se realizó empacando las columnas por capas, es decir, se colocaba una capa de aserrín y una de roca, de tal forma que se añadieran tantas capas hasta llenar la columna (cada capa de aserrín fue de 3.0 g y la de roca de 1.0 g, dando un total de 10 capas cada por cada material para llenar la columna), no obstante, al añadir el DAM, durante el proceso se generaban burbujas, evidenciando que, a pesar de colocar capas, algunas secciones del aserrín se humedecían antes que otras, por lo que el flujo continuó siendo preferencial. La tercera y última prueba se estableció a partir de capas de aserrín que previamente estuvieran húmedas, para tratar de eliminar aquellos flujos preferenciales que se presentaron en las dos pruebas anteriores, lo cual se logró, pues a desempacar la columna, cada una de las capas de roca de tornearon de coloración rojiza homogéneamente, debido a la formación de los oxihidróxidos de hierro.

Entonces, para el primer diseño de experimentos se estableció como máxima cantidad de roca 10.0 g, y a partir de ahí, disminuirla a 7.5 g y a 5.0 g para el diseño, quedando las características en la siguiente tabla:

<b>Masas de roca para el primer diseño experimental (g)</b>		
10.0	7.5	5.0
<b>Masa de aserrín por cada columna (g)</b>		
30		
<i>Nota: se utilizan 10 capas de cada material por columna, de tal forma que cada capa tenga la misma masa.</i>		

*Tabla 13. Masas de roca y aserrín que se utilizarán en el primer diseño experimental.*

### **3.2.3. Volumen de entrada**

En el caso del volumen de entrada, se realizó un experimento que constó en hacer pasar continuamente una disolución con Fe en concentración de 200 mg/L y pH de 3. Después de cada litro añadido se tomaron alícuotas para determinar la concentración de Fe y con ello identificar el volumen al cual el sistema deja de funcionar y empiezan a tenerse concentraciones de Fe altas, de esta forma, el volumen en el que el sistema deje de funcionar será el volumen elegido para realizar todos los tratamientos en el diseño experimental. En la sección de durabilidad se describirá el procedimiento por medio del cual se obtuvo el volumen de entrada, pues está relacionado con el

volumen total que puede pasar a través de la columna, antes de que se llegue a la concentración inicial de Fe en el DAM.

### **3.3. Durabilidad del sistema de tratamiento**

Este experimento tiene como objetivo determinar el volumen de DAM que es capaz de remediar el sistema de tratamiento hasta que la concentración de Fe de salida sea igual a la de entrada. Para ello se deben utilizar el flujo, concentración y pH previamente establecidos. En cuanto a la columna, es necesario probar aquella que sea la más adecuada para el tratamiento, para ello es necesario realizar el primer diseño de experimentos, sin embargo, también es primordial conocer el volumen de DAM que se añadirá en los diseños experimentales, por lo que la propuesta es utilizar aquella columna que tiene mayor probabilidad de ser la más eficiente, y ésta es la que contenga la mayor cantidad de roca en su menor tamaño de ésta, teniendo el doble beneficio que es obtener el volumen máximo que puede tratarse con la columna, así como el volumen de DAM que se utilizará en los diseños experimentales.

Debido a que es difícil conocer con certeza el volumen que se agrega durante el tratamiento, es preferible tomar muestras por tiempo, ya que con la relación entre el flujo y el tiempo se puede obtener el volumen añadido. Para tomar las muestras se generó una abertura en la botella de 10 L que recibe el agua tratada, para que cada determinado tiempo pueda introducirse un vaso de precipitados con el que se tomarán aproximadamente 50 mL de muestra.

Una vez que comienza el tratamiento, se empieza a contar el tiempo a partir de que se toma la primera muestra de DAM tratado, la cual corresponde al primer volumen de agua que sale de la columna. Después de tomar la primera muestra se recolectan las demás cada 5 minutos durante la primera hora y cada 10 minutos el resto del tratamiento, hasta que se hayan añadido aproximadamente 20 L de DAM a la columna. Además de conocer la durabilidad del sistema, se seleccionará el volumen que será utilizado para los dos diseños experimentales, el cual debe ser el menor posible tal que se genere la menor cantidad de residuos, además de que con dicho volumen se obtenga un valor adecuado de concentración de Fe para que pueda introducirse al programa estadístico y así realizar el análisis pertinente.

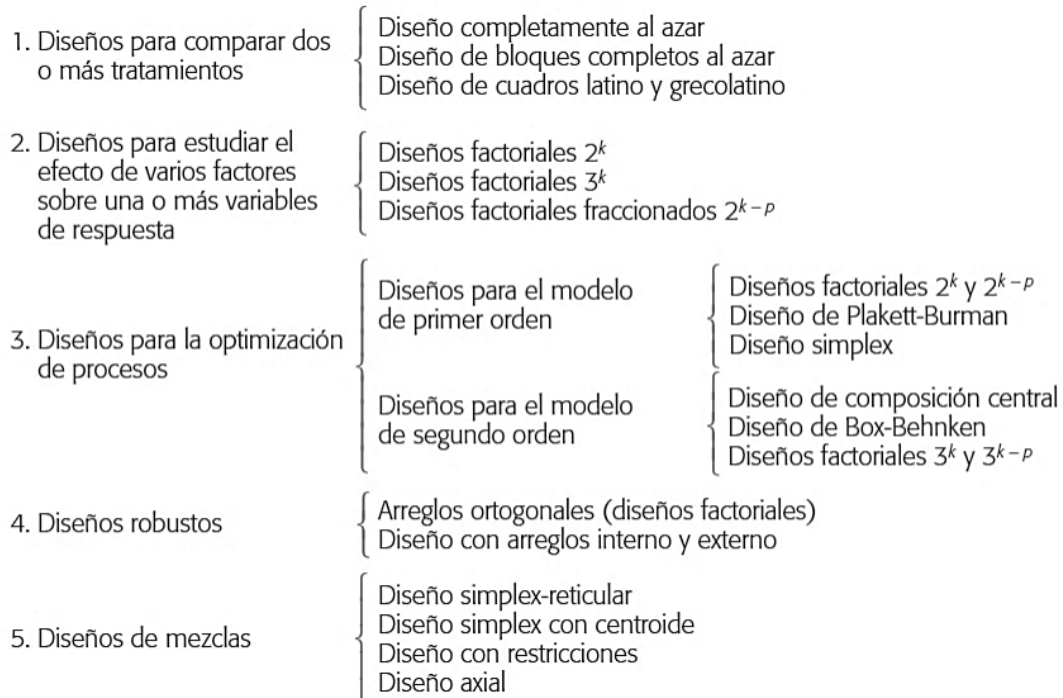
### **3.4. Diseño experimental para la optimización de las columnas**

Una vez implementadas las características que deben de poseer las columnas de tratamiento, es indispensable proponer el tipo de diseño que se llevará a cabo para la optimización de éstas, para ello se utilizó el esquema de clasificación de diseños experimentales (Figura 14), por medio de cual, según el objetivo deseado que es la optimización del proceso de remoción de hierro, se requiere un diseño de composición central, diseño de Box-Behnken o diseños factoriales  $3^k$  y  $3^{k-p}$ , todos éstos considerados diseños para modelos de segundo orden, y además es posible construir un gráfico de superficie de respuesta al tratarse de solamente dos factores.

Entre los diseños antes mencionados se sugiere utilizar los de composición central y de Box-Behnken, puesto que resulta más económico debido al menor número de tratamientos que se



realizan, sin embargo, gracias a la viabilidad temporal y asequibilidad para realizar experimentos en columnas, es factible utilizar el diseño  $3^k$  con hasta 2 repeticiones, proveyendo un total de 27 experimentos.



*Figura 14. Esquema para la clasificación de los diseños de experimentos (Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar 2008).*

Por lo tanto, tomando en cuenta que las variables en este primer diseño son las englobadas en la Tabla 12 y la Tabla 13, y que el diseño será uno de tipo factorial  $3^k$ , las combinaciones se harán de la siguiente manera:

Tratamiento	Tamaño de roca (mm)	Cantidad de roca (g)	Notación	Notación
<b>1</b>	0.5 < T < 1.0	10	-1	-1
<b>2</b>	1.0 < T < 2.0	10	0	-1
<b>3</b>	2.0 < T < 3.63	10	1	-1
<b>4</b>	0.5 < T < 1.0	15	-1	0
<b>5</b>	1.0 < T < 2.0	15	0	0
<b>6</b>	2.0 < T < 3.63	15	1	0
<b>7</b>	0.5 < T < 1.0	20	-1	1
<b>8</b>	1.0 < T < 2.0	20	0	1
<b>9</b>	2.0 < T < 3.63	20	1	1

Tabla 14. Diseño factorial  $3^2$  con la notación de Yates, en la que se incluyen los 9 tratamientos por realizar.

Los tratamientos son cada uno de los experimentos con la combinación de las variables en sus diferentes niveles, de esta forma, podemos observar de la tabla anterior un total de 9 experimentos, lo que involucra 9 columnas empaçadas con las combinaciones de tamaño y masa de roca establecidas en el diseño. Además, para garantizar una mejor aleatorización y disminuir el sesgo de los resultados obtenidos, es posible realizar réplicas de cada uno de los experimentos, por lo que se propone realizar una réplica para tener un total de 18 experimentos.

A cada una de las columnas se les hará pasar 1 L de DAM artificial, con pH = 3 y concentración de hierro de 200 mg/L, preparado a partir de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

Una vez realizado el tratamiento, se homogeneiza la disolución resultante y se filtra con un equipo de filtración Millipore y con una membrana de 0.45  $\mu\text{m}$ , después se toman aproximadamente 100 mL de muestra y se guarda por no más de un día para su posterior cuantificación de hierro y determinación del pH.

Como todo diseño experimental, se debe de tener una variable dependiente o variable de salida, con la cual se podrá completar el diseño e introducir los datos a un programa estadístico adecuado para su posterior análisis. La variable de salida que puede monitorearse al final de cada tratamiento es la concentración de Fe, por lo que, una vez generadas las muestras, se llevará a cabo la determinación de hierro por medio de la técnica de absorción atómica.

### 3.5. *Diseño experimental para asociación de los metales*

Una vez identificada la columna con mayor eficiencia de remoción de hierro, se procederá a establecer el siguiente diseño experimental, el cual, por su número de variables de salida, será de tipo multivariado.

El objetivo de este diseño es identificar las asociaciones fisicoquímicas que ocurren en el tratamiento de un DAM con diversos metales, que en el caso de los lixiviados de Zimapán, los principales elementos diferentes de hierro son arsénico, zinc y cadmio. Por lo tanto, para determinar qué tanto se ve influenciada la remoción de un elemento en presencia de otro, es necesario comenzar probando los casos extremos, es decir, cuando hay un exceso del elemento interferente y también cuando no está presente. A partir de la premisa anterior, se puede construir el diseño experimental, considerando las concentraciones de los elementos establecidas en la Tabla 11.

Idealmente se puede realizar un diseño factorial  $3^k$  como el anterior, no obstante, al tratarse de 4 variables de entrada (cada uno de los elementos: Fe, As, Cd y Zn), el número de tratamientos que se llevarían a cabo es 81, el cual es un número alto de experimentos que requiere una alta inversión temporal y económica, es por ello que este diseño no es el más viable, sin embargo, con un diseño experimental  $2^k$ , a pesar de obtener menor cantidad de datos, es el mejor acercamiento que se tiene

para estudiar las asociaciones entre elementos, teniendo como principal ventaja la disminución en el número de tratamientos que asciende a 16, con la posibilidad de hacer una réplica.

El número de tratamientos que se llevarán a cabo en este segundo diseño experimental, se engloban en la tabla siguiente:

Tratamiento	Concentración de Fe (mg/L)	Concentración de As (mg/L)	Concentración de Zn (mg/L)	Concentración de Cd (mg/L)
1	300	50	50	50
2	300	50	50	0
3	300	50	0	50
4	300	50	0	0
5	300	0	50	50
6	300	0	50	0
7	300	0	0	50
8	300	0	0	0
9	0	50	50	50
10	0	50	50	0
11	0	50	0	50
12	0	50	0	0
13	0	0	50	50
14	0	0	50	0
15	0	0	0	50
16	0	0	0	0

*Tabla 15. Diseño factorial 2<sup>4</sup> en la que se incluyen los 16 tratamientos por realizar.*

Para las 15 disoluciones anteriores se utilizarán  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  RA,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, RA,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Una vez preparadas, se le hará pasar 1 L de disolución a cada una de las 15 columnas, de esta manera se obtendrá una muestra total de 1 L, la cual será filtrada al igual que las disoluciones de hierro y se tomará una alícuota de 100 mL.

A diferencia del primer diseño, en éste se planea comparar las asociaciones entre los elementos cuando en alguno se tenga la ausencia y/o la presencia de éste, por lo que una sola variable de salida impedirá que se lleve a cabo este análisis, entonces, lo adecuado es establecer 4 variables de salida, las cuales son las concentraciones de los 4 elementos, convirtiéndose en un análisis multivariado.

Parte de la intención de este diseño es establecer las ecuaciones polinomiales para predecir cómo se comportarían las asociaciones y las retenciones de los elementos si las concentraciones de éstos son diferentes a las concretadas en este proyecto.

### **3.6. Pruebas con DAM de mina real y con DAM artificial**

Se utilizó el lixiviado proveniente de una muestra de jales, para generarlo, fue necesario aplicar el procedimiento establecido por “Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water”, en donde se indican las condiciones para generar un lixiviado a partir de un sólido.

Los jales fueron muestreados por Joel Estrada, en la presa de jales “Compañía Minera Zimapán” (Figura 5). Las coordenadas de los puntos de muestreo fueron N 20°43’33’’ O 99°23’9’’ y N 20°43’33’’ O 99°23’8’’, con una altura de 1686 m s.n.m.m.

Para preparar el lixiviado se necesitaron recolectar muestras de jales, lo cual se describe en el anexo 10.1. Posteriormente, con base en el procedimiento, se deben de poner en agitación (a 200 rpm) 20 g de jales por cada 100 mL de agua desionizada durante 24 h, lo que significa que para generar aproximadamente 2.2 L (dos litros para el tratamiento y 200 mL para determinar las concentraciones iniciales y el pH), se requieren 440 g de muestra.

Este procedimiento se aplicó a una muestra de jales para generarse el lixiviado correspondiente. Después se empacó una columna con las características del segundo diseño de experimentos y se llevó a cabo el tratamiento bajo las mismas condiciones de los diseños experimentales, de tal forma que la solución resultante se filtró con ayuda del equipo Millipore y una membrana de 0.45 mm, se tomaron aproximadamente 200 mL de muestra y se determinaron las concentraciones de los elementos por medio de la técnica de absorción atómica.

Además de lo anterior, también se generó un drenaje ácido artificial, con las características del DAM utilizado en el segundo diseño experimental.

Una vez realizado lo anterior, es posible comparar las concentraciones que teóricamente debieron obtenerse con las que realmente se generaron, para comprobar o descartar que las ecuaciones obtenidas en el segundo diseño experimental son adecuadas y se ajustan a un DAM real y que además se cumplen para el DAM artificial.

### **3.7. Fraccionamiento geoquímico**

El fraccionamiento geoquímico es el resultado por medio del cual se identifican elementos metálicos o no metálicos asociados a diferentes fracciones en un sólido (como suelos y sedimentos) a través de un procedimiento conocido como extracción secuencial. La extracción secuencial consiste en añadir a la muestra disoluciones con diferentes características fisicoquímicas, las cuales podrán liberar a los elementos que estén asociados a alguna de las fracciones que pueden ser: la fracción soluble en ácido, la fracción reducible, la fracción oxidable y la fracción residual.

Durante muchos años se han propuesto diferentes alternativas para realizar la extracción secuencial, debido a que todas las matrices tienen características particulares, por lo que seleccionar una metodología puede ser un proceso que requiere tiempo, en consecuencia, se hará uso de una de las metodologías más socorridas en la actualidad: la metodología del BCR (Community Bureau of Reference), actualmente conocido como SM&T (Standards, Measurements and Testing Programme) (Rao et al. 2008).

Una de las variaciones de la metodología del BCR es la que incluye elementos no metálicos dentro de su secuencia de extracción, llamándose ésta BCR SES (Sequential Extraction Scheme) (Rao et al. 2008) que tiene como principal ventaja la utilización de disoluciones que garantizan una reacción química tanto con cationes como con aniones, de tal forma que en una disolución que consta de Fe, Zn, Cd y As (como arseniato), es posible realizar la extracción por BCR SES.

Para desarrollar el procedimiento es necesario generar la muestra, la cual se obtuvo después de separar la roca y el aserrín una vez que se llevaron a cabo los tratamientos con DAM real y artificial del subcapítulo anterior. La separación se logró con ayuda de una agitación leve de la mezcla, pues las rocas al ser más densas que el aserrín, tienden a ubicarse en la parte inferior de algún recipiente donde estén contenidas, por lo que es posible retirar el aserrín que se encuentre en la parte superior. La composición de esta mezcla debe de conocerse con precisión, pues al tomarse una sola porción, se debe garantizar que esta representa a toda la mezcla de la columna. También, el volumen que debe hacerse pasar a través de esta columna debe de ser conocido, para que se pueda cuantificar la cantidad de metales al inicio y al final en las rocas.

La mezcla debe ponerse a secar para que no exista agua en la muestra, ya que se estaría contemplando dentro de la extracción secuencial, sin embargo, no es recomendable calentar en horno, debido a que las posibles fases minerales que existan se modificarían con el aumento de la temperatura (Rao et al. 2008). Posteriormente, la roca y el aserrín se tomarán con ayuda del método de muestreo por cuarteo, donde se irá disminuyendo la cantidad de muestra hasta que quede la suficiente cantidad de muestra que sea homogénea y representativa. Para dar mayor confianza a los resultados, se realizó una repetición a cada muestra. El proceso se describe en la Tabla 16.

<b><i>Fracción soluble en ácido e intercambiable</i></b>	<b><i>Fracción reducible</i></b>	<b><i>Fracción oxidable</i></b>	<b><i>Fracción residual</i></b>
<p>Pesar 0.75 g de aserrín y 0.25 g de roca.</p> <p>Transferir a un matraz Erlenmeyer de 250 mL.</p> <p>Añadir 40 mL de ácido acético 0.11 mol/L.</p> <p>Agitación a 200 rpm por 16 h.</p>	<p>Residuo sólido más 40 mL de clorhidrato de hidroxilamina.</p> <p>Agitación a 200 rpm por 16 h.</p>	<p>Residuo más 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%. agitación por 1 h.</p> <p>Calentar la mezcla a 80 °C hasta dejar 3 mL de mezcla.</p> <p>Agregar 10 mL de H<sub>2</sub>O y calentar a 80 °C hasta dejar 1 mL.</p> <p>Añadir 40 mL de acetato de amonio y agitar durante 16 h a 200 rpm.</p>	<p>Residuo más aproximadamente 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%</p> <p>Añadir 20 mL de agua regia.</p> <p>Digestión en horno de microondas a 180°C por 55 minutos.</p>

*Tabla 16. Metodología simplificada del método BCR SES en la que se incluyen 6 fracciones de la roca caliza en donde pueden encontrarse el Fe, el As, el Zn y el Cd. La descripción detallada del procedimiento se puede encontrar en el anexo 10.0. (Rao et al. 2008).*

La última etapa de la extracción secuencial se realizó también a la mezcla inicial de aserrín con roca, con la finalidad de comparar la concentración de los elementos cuando se realizaron todos los pasos, y sin hacer todos los pasos, de esta forma se podrán estimar posibles pérdidas durante el proceso de extracción secuencial.

### **3.8. Difracción de rayos X**

Con la finalidad de complementar los resultados de la extracción secuencial, se aplicó la técnica de difracción de rayos X a la roca caliza utilizada en la extracción secuencial, para ratificar o descartar si se formaron fases cristalinas durante la precipitación de los metales sobre la superficie de las rocas.

Para ello, se utilizó un difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Hierro, tubo de cobalto de foco fino y detector PIXcel3D. Las muestras se molturaron y homogeneizaron mediante un mortero de ágata, se tamizaron (<75 micras) y se midieron utilizando un portamuestras de aluminio (fracción no orientada) de doble carga. La medición se realizó en el intervalo angular  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $80^\circ$  en escaneo por pasos con un "step scan" de  $0.003^\circ$  (2 Theta) y un tiempo de integración de 40s por paso. La identificación se realizó utilizando el software HighScore (PANalytical) y las bases de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure database) y ICDD (International Center for Diffraction Data).

El estudio mineralógico se desarrolló en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de Geoquímica en el Instituto de Geología de la UNAM. El procedimiento anterior fue llevado a cabo por la Dra. Teresa Puig.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.0. Durabilidad de la columna

Para poder escalar el sistema de tratamiento a un caso real, como en las orillas de una presa de jales, es necesario determinar la cantidad máxima de DAM que puede tratarse con una masa de roca y aserrín establecida. Para determinar dicho volumen, se graficaron los datos de concentración de Fe contra tiempo de tratamiento, además se graficó el pH contra el mismo tiempo (anexo 10.2; Tabla 34), obteniéndose el siguiente gráfico:

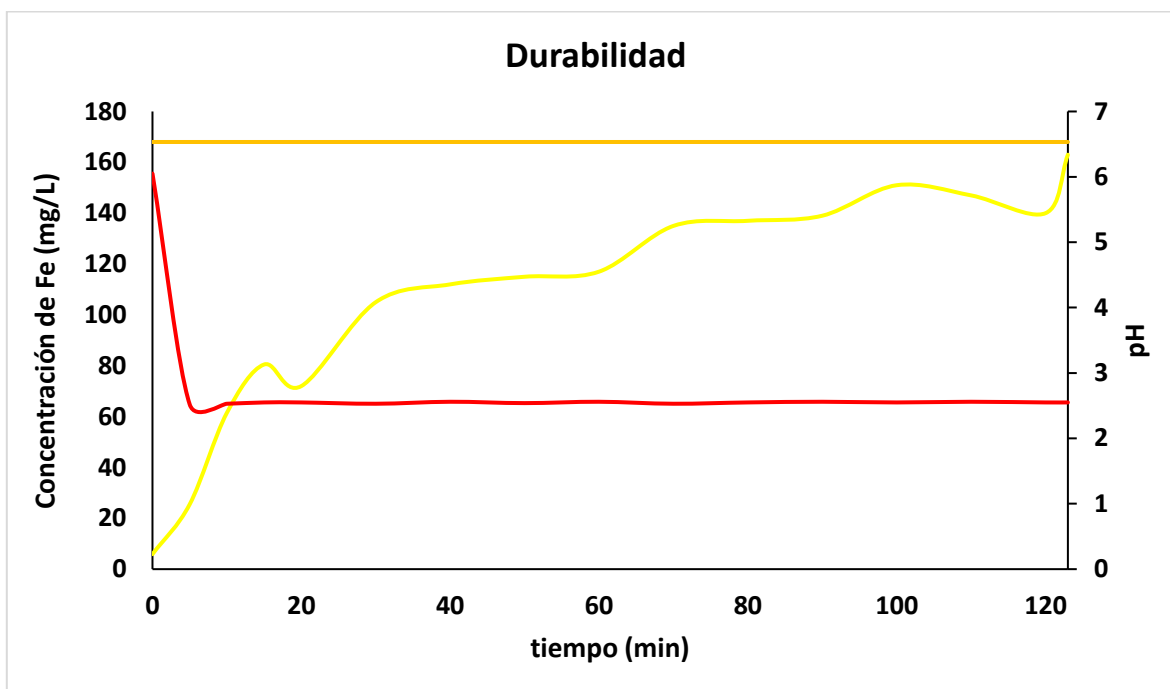


Figura 15. Gráfico de concentración de Fe y pH contra el tiempo de tratamiento. La línea horizontal naranja representa la concentración inicial de Fe (168 mg/L); la línea amarilla indica la concentración de Fe a lo largo del tratamiento, hasta llegar prácticamente a la concentración inicial (el volumen total fue de aproximadamente 10 L; la línea roja muestra la variación del pH con durante el tiempo de tratamiento.

En el caso de una columna compuesta por 10 g de roca y 30 g de aserrín, se puede apreciar que el sistema de tratamiento prácticamente dejó de retener Fe después de 10 L añadidos (2 horas), y que después del minuto 5, el pH disminuyó de forma radical, llegando a valores semejantes al pH de entrada (2.50).

A pesar de que el sistema de tratamiento no presentó fallas en cuanto a permeabilidad se refiere, la concentración de hierro comenzó a aumentar rápidamente, con lo que en primera instancia se podría aseverar que dicho sistema es ineficiente, sin embargo, se debe de tomar en cuenta que la

columna fue empacada con tan solo 10 g de roca, por lo que pueden existir dos alternativas para mejorar el tratamiento en cuanto a la cantidad de roca se refiere. La primera es que en cada capa dentro de la columna haya una mayor cantidad de roca, de tal forma que sea la suficiente para que el tratamiento de Fe dure más tiempo, soporte mayores volúmenes de DAM y que además no se vea afectada la permeabilidad, la cual es un factor primordial en este proyecto. La segunda alternativa es que se mantenga la cantidad de roca por cada capa, para promover la permeabilidad, siempre y cuando la columna sea de mayor altura, de esta forma el DAM atravesaría por un mayor número de capas de caliza, con lo cual se vería favorecida la remoción del hierro, muy similar al razonamiento seguido en cromatografía, a mayor número de platos teóricos (equilibrios teóricos de distribución de un soluto entre las fases) la eficiencia de separación en la columna aumenta.

La cantidad de roca no es el único factor que se podría modificar para suscitar la retención del hierro, pues el anterior experimento se llevó a cabo con un flujo promedio de 5 L/h, por lo que es posible prolongar el tiempo de residencia del DAM al disminuir el flujo continuo, teniendo como consecuencia positiva un mayor contacto directo del DAM con la roca, y por ende, el fenómeno de solubilización de la caliza sería más eficiente, aprovechando toda el área superficial de la roca, por lo que el aumento de pH duraría más tiempo y por lo tanto la precipitación de Fe se beneficiaría.

Otro elemento por considerar para aprovechar la columna propuesta es la cantidad de hierro real en el DAM cuando se genera, pues durante una lluvia promedio, el contacto del agua con los jales se da de forma instantánea, de tal modo que la lixiviación de metales no se vería favorecida y la concentración en el DAM sería mucho menor que las altas concentraciones que generalmente se encuentran en drenajes ácidos cuyo tiempo de contacto del jale con agua es mayor. Por lo tanto, la concentración de los metales en el lixiviado sería mucho menor que las concentraciones en un DAM que se ha ido concentrando con el tiempo, dando así una disolución que se podría remediar más fácilmente en cuanto a metales se refiere por su baja carga de éstos.

Una de las hipótesis del experimento de durabilidad fue el encontrar una relación inversamente proporcional entre la concentración de hierro de salida y el pH, de tal forma que al ir aumentando la concentración de Fe el pH iría disminuyendo de forma gradual, sin embargo, se encontró que después de menos de un litro de DAM añadido, el pH disminuyó casi hasta su mínimo valor, y así se mantuvo durante todo el experimento. Por lo tanto, a pesar de que el pH disminuyó totalmente, el hierro continuó por un proceso de retención, el cual no sólo se comprueba con el gráfico de la Figura 15, sino que visualmente se puede apreciar la precipitación del Fe sobre la superficie de las rocas, tal como lo visto en la Figura 17, lo que nos lleva a dos posibles respuestas. Este resultado puede explicarse por dos procesos. El primero hace referencia al pH de precipitación del Fe y el segundo se relaciona con las superficies existentes en la matriz para propiciar la precipitación del hierro.

En cuanto al primer proceso, es necesario construir un diagrama de concentración en función del pH, por lo que se utiliza el programa MINEQL, en el cual se pueden identificar las especies solubles y las insolubles que tienen mayor probabilidad de formarse en el sistema de tratamiento, considerando todos los iones que pueden coexistir. Para ello se asignaron las siguientes especies acuosas al programa:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , que son aquellas que se encuentran durante el tratamiento del DAM. El gráfico resultante se muestra a continuación:



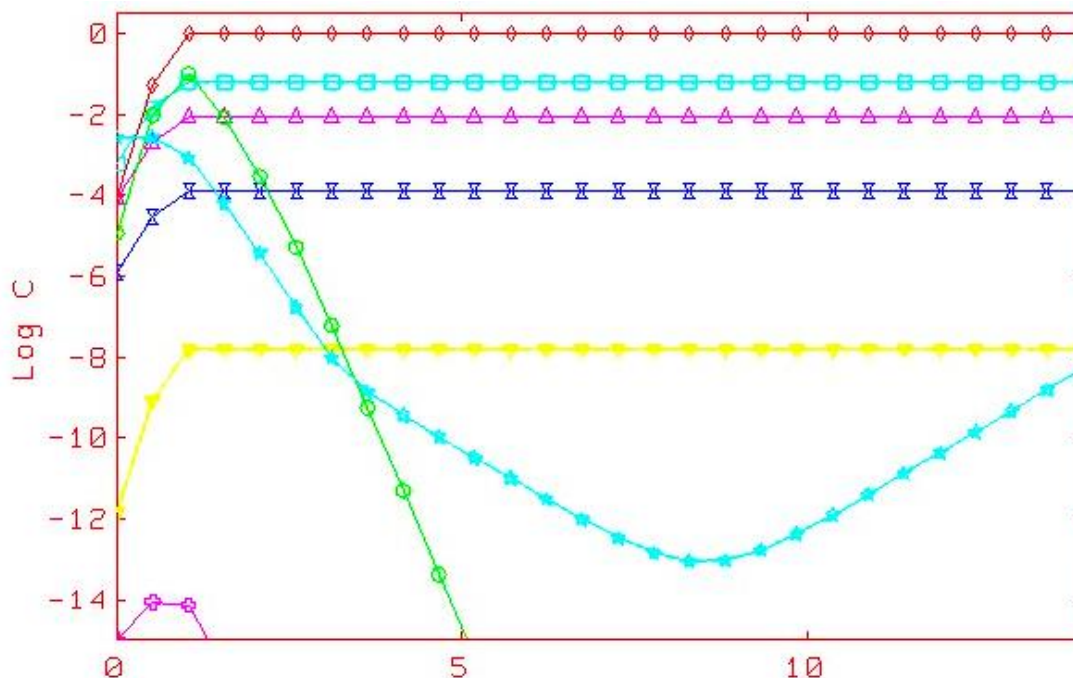


Figura 16. Gráfico de logaritmo de concentración en función del pH. Los precipitados considerados en este sistema fueron: Hematita (rombos rojos), Goetita (cuadros azules), Lepidocrocita (triángulos rosas), Ferrihidrita (dobles triángulos azules), Maghemita (triángulos amarillos), Jarosita (círculos verdes) y sulfato férrico (cruces rosas). Además, las estrellas azules representan la variación de la concentración de Fe a diferentes valores de pH, teniendo una disminución máxima entre pH 8 y 8.5.

Dentro de las especies insolubles que podrían formarse, la hematita es aquella que alcanza el índice de saturación igual a cero, por lo que es la que presenta mayor probabilidad de generarse dentro del sistema de tratamiento, frente a otros óxidos o hidróxidos de hierro. Además, la formación de este mineral ocurre desde pH igual a 1, por lo que se puede comprobar que a pesar de que el pH en el sistema de tratamiento dejó de aumentar, la remoción del Fe siguió sucediendo debido a que la precipitación del Fe se lleva a cabo incluso a valores menores del pH inicial del DAM (2.5).

El segundo proceso puede sustentarse con la teoría del proceso de precipitación, en la cual, como se mencionó en el subcapítulo 2.5, se explica la formación de un precipitado bajo la premisa de 3 pasos fundamentales que son: la nucleación, el crecimiento y el envejecimiento de los cristales. Durante la nucleación se forman cristales sumamente pequeños, y en esta etapa se definirá el tipo de cristales formados, grandes si los núcleos fueron pocos y pequeños si los núcleos fueron muchos. Además, una vez generados los núcleos no se formarán más, y en cambio, el material restante en la solución, se depositará sobre estos en la etapa de crecimiento (Romero y Romano 2017). De lo anterior y con los resultados obtenidos, se pueden asegurar dos cosas: que la formación de núcleos es numerosa debido al bajo tamaño de los cristales formados en la matriz de la columna, y que, a pesar de que el pH se mantuvo por debajo del valor de precipitación del Fe, la retención se vio

favorecida debido a que los iones en disolución se depositaron sobre los núcleos ya formados, de tal manera que no fue necesario el aumento del pH para retener más hierro, sino que bastó con la presencia de los núcleos ya formados para generar el sólido más grande posible hasta su saturación. Cabe mencionar que los núcleos no solamente fueron depositados sobre la superficie de las calizas, sino que también hay una componente importante en las partículas de aserrín, ya que en las primeras pruebas de permeabilidad se adicionó aserrín en un tamaño de partícula fino, y al llevar a cabo el experimento, la columna siempre mostró una baja permeabilidad a pesar de que la roca se encontraba en una menor cantidad, por lo que al cambiar el tamaño de partícula del aserrín a uno mayor, la permeabilidad aumentó considerablemente, con lo que se asume que la pérdida de permeabilidad del sistema se debió a la precipitación de los oxihidróxidos de hierro sobre este material, y en complemento con lo antes escrito, se puede proponer que los núcleos del precipitado se formaron a lo largo de la columna, por lo que con el flujo continuo de hierro, el crecimiento de los cristales se favoreció en todas las zonas en donde se generaron núcleos hasta su máximo tamaño. Una evidencia cualitativa que sustenta a la retención del hierro sobre los núcleos del precipitado se encuentra en la Figura 17, en la cual se aprecia una de las capas de la columna en donde se logran identificar aquellas calizas sobre las que precipitó el hierro, y otras en donde aparentemente no hubo precipitación, por lo que es posible ratificar que el hierro se quedó solamente en aquellas zonas en donde ya se encontraban núcleos de precipitado.



*Figura 17. Una de las capas centrales de la columna de tratamiento en la cual se logran apreciar al centro de la circunferencia a las rocas calizas, dentro de las cuales se aprecian dos coloraciones, una blanca-beige y otra anaranjada rojiza.*

#### 4.1. Diseño experimental para la optimización de las columnas

Con ayuda del software *STATISTICA 64*, es posible realizar el diseño de experimentos basado en un ANOVA, en el cual se especifican los factores y la variable de respuesta. Los resultados de las concentraciones de hierro para cada uno de los tratamientos se encuentran en la siguiente tabla:

Bloque	Tratamiento	Tamaño de roca (mm)	Cantidad de roca (g)	Concentración de Fe (mg/L)
1	$t_1$	0.5 < T < 1.0	10	11.55
	$t_2$	1.0 < T < 2.0	10	52
	$t_3$	2.0 < T < 3.63	10	109
	$t_4$	0.5 < T < 1.0	7.5	27.5
	$t_5$	1.0 < T < 2.0	7.5	76
	$t_6$	2.0 < T < 3.63	7.5	121
	$t_7$	0.5 < T < 1.0	5	54
	$t_8$	1.0 < T < 2.0	5	104
	$t_9$	2.0 < T < 3.63	5	127
2	$t'_1$	0.5 < T < 1.0	10	26
	$t'_2$	1.0 < T < 2.0	10	97
	$t'_3$	2.0 < T < 3.63	10	128
	$t'_4$	0.5 < T < 1.0	7.5	49
	$t'_5$	1.0 < T < 2.0	7.5	121
	$t'_6$	2.0 < T < 3.63	7.5	133
	$t'_7$	0.5 < T < 1.0	5	43
	$t'_8$	1.0 < T < 2.0	5	122
	$t'_9$	2.0 < T < 3.63	5	131

Tabla 17. Resultados de las concentraciones de hierro en el primer diseño. La nomenclatura "t" corresponde a cada uno de los tratamientos realizados, así como "t'" es cada una de las réplicas.

Una vez obtenidos los datos, se introducen en el programa y se realiza el análisis de varianza. La tabla de ANOVA y el diagrama de Pareto para el diseño experimental se muestran a continuación:

Factor	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	F	p
Lineal en Tamaño	24293.29	1	24293.29	97.60517	0.000000
Cuadrático en Tamaño	2902.98	1	2902.98	11.66353	0.005124
Lineal en Masa	1914.44	1	1914.44	7.69179	0.016855
Cuadrático en Masa	65.19	1	65.19	0.26190	0.618105
Interacción lineal Masa-Tamaño	225.61	1	225.61	0.90646	0.359839
Error	2986.72	12	248.89		
Suma de Cuadrados Totales	30576.29	17			

Tabla 18. Tabla de ANOVA del primer diseño experimental.

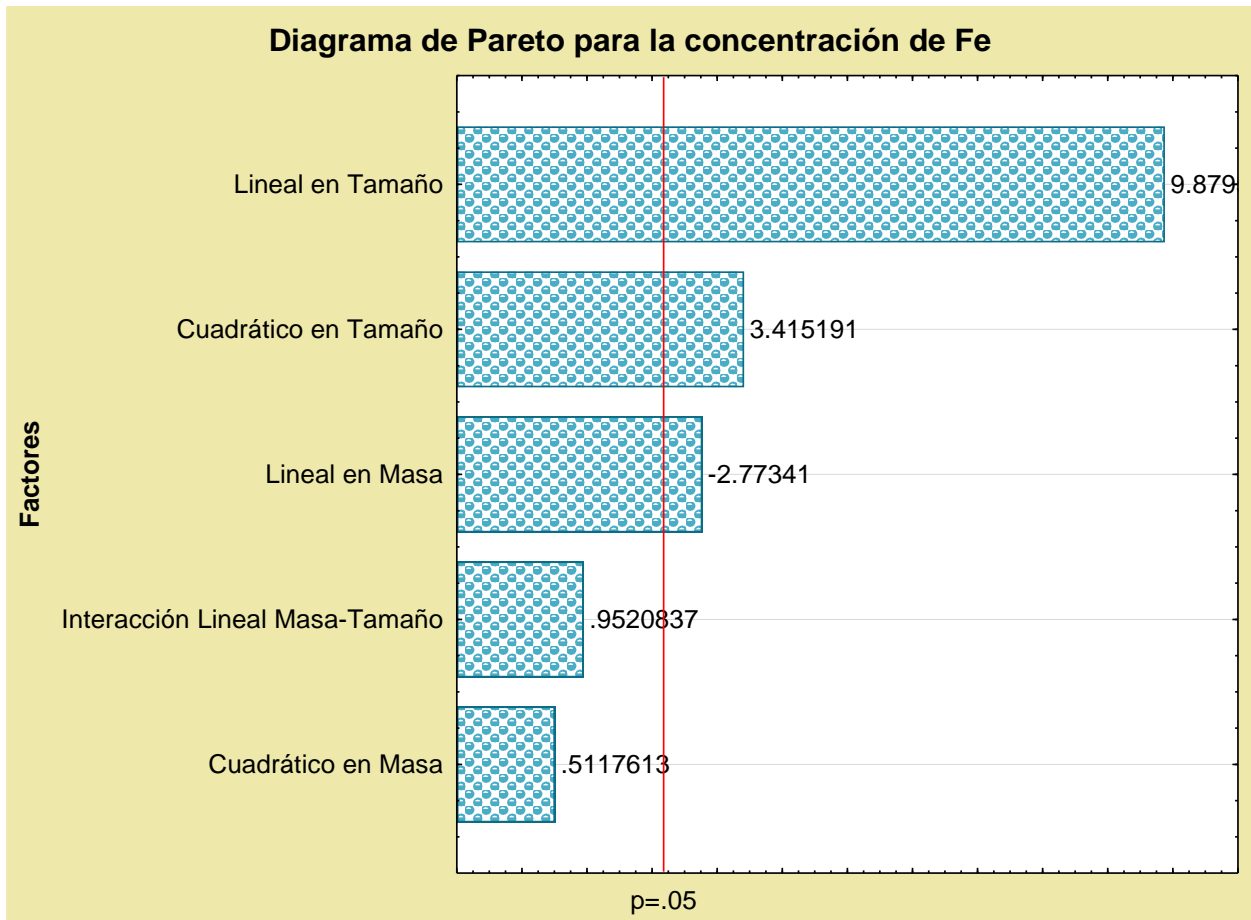


Figura 18. Diagrama de Pareto del primer diseño experimental.

Dentro de los aspectos relevantes del estudio estadístico es que se pueden identificar a los factores que tienen influencia sobre la respuesta, esto es a través del diagrama de Pareto y la tabla de ANOVA, Los valores de la tabla de ANOVA en color rojo y las barras que superan la línea roja en el diagrama de Pareto, corresponden a aquellos factores que afectan a la variable de respuesta, de tal forma que se evidencia al tamaño de la roca como el factor que más afecta a la respuesta en comparación con la cantidad de roca por columna de tratamiento, por lo tanto, a menor tamaño de partícula, la concentración de salida del Fe disminuye cada vez más.

De forma visual se puede apreciar el Diagrama de Superficie de Respuesta para el diseño, el cual es construido a partir de la ecuación de segundo grado con los factores masa y tamaño, y como respuesta la concentración de Fe.

Diagrama de Superficie de Respuesta para la Concentración de Fe

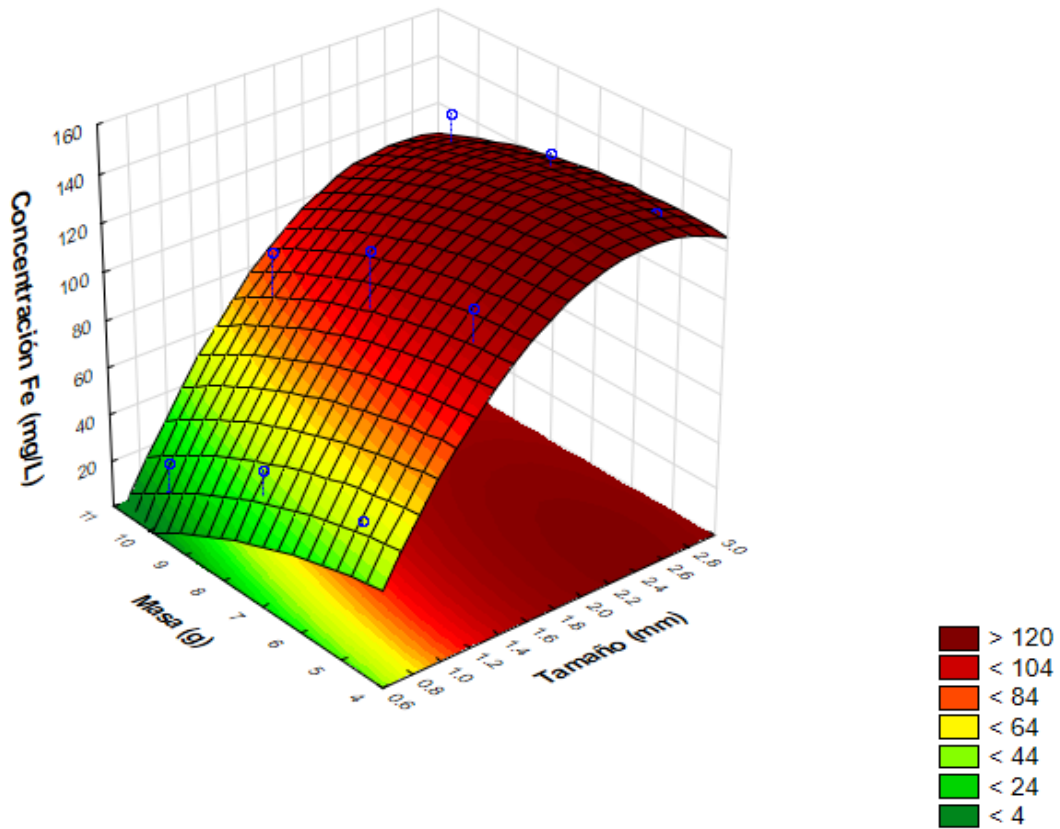


Figura 19. Gráfico de superficie de respuesta que consta de 3 ejes: el eje X (masa de roca en g), eje Y (tamaño de roca en mm) y eje Z (concentración de Fe en mg/L).

Dentro del gráfico de superficie de respuesta se pueden encontrar las secciones por colores en donde el tratamiento es más o menos eficaz, por ejemplo, en color verde bandera se aprecia la zona de mayor eficiencia, que corresponde a menor tamaño de partícula y mayor cantidad de roca, así como la zona de ineficacia, que pertenece a aquellos tratamientos con una roca de mayor tamaño.

La ecuación general que describe a la respuesta en función de los factores es la siguiente, en donde únicamente se incluyen aquellos términos significativos para describir a la respuesta:

$$C_{Fe} = -27.9599T^2 + 127.7942T + 0.9715M - 24.7929$$

$$C_{Fe} = \text{concentración de hierro después del tratamiento.}$$

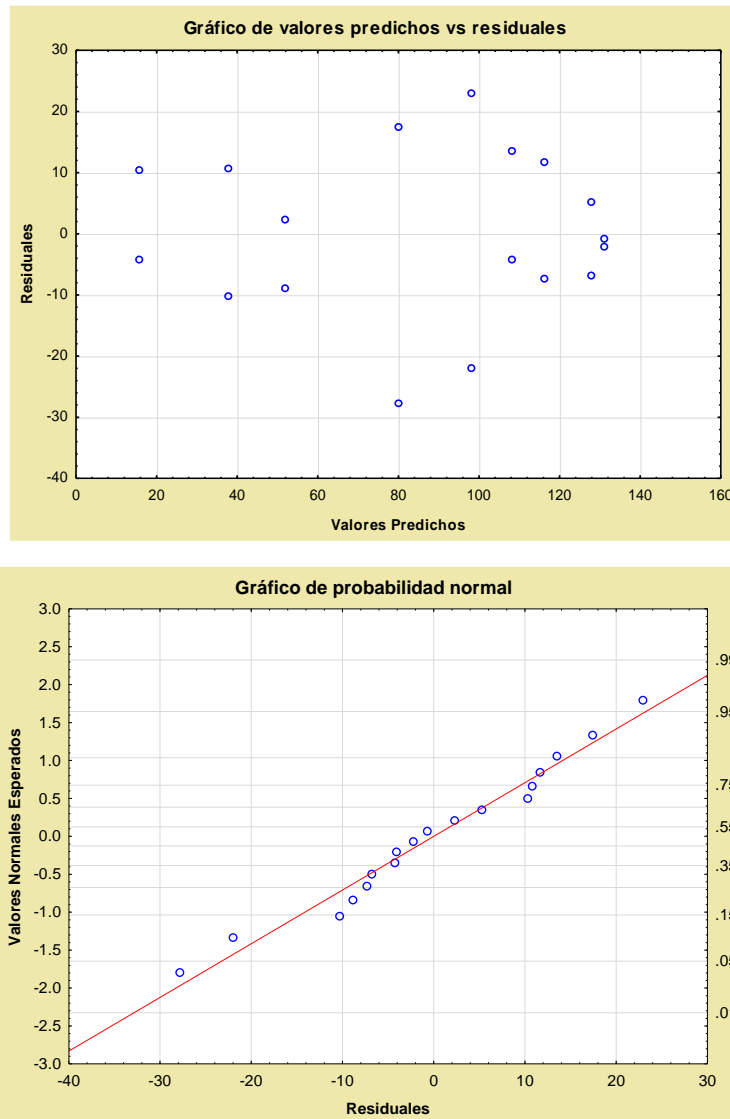
$$T = \text{tamaño de la roca}$$

$$M = \text{masa de la roca por columna}$$

$$r^2 = 0.90232$$

La ecuación anterior se puede utilizar para realizar simulaciones con respecto a la eficiencia del tratamiento cuando se modifica la cantidad y el tamaño de las calizas.

Para que el análisis estadístico sea considerado confiable, es indispensable que se cumpla con los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia de los datos. Esto es, la respuesta (Y) se debe distribuir de manera normal, con la misma varianza en cada tratamiento y las mediciones deben ser independientes. El gráfico de valores predichos contra los residuales proporciona información acerca de los supuestos, ya que los residuos se pueden ver como una muestra aleatoria de una distribución normal con media cero y varianza constante. Además, para constatar la normalidad de los residuales, es indispensable incluir al gráfico de probabilidad normal, ya que si los residuos siguen una distribución normal quedarán alineados en una recta.



*Figura 20 y 21. Gráfico de valores predichos contra los residuales y gráfico de probabilidad normal residuales para comprobar los supuestos de normalidad de los datos.*

De manera visual se logran comprobar los supuestos, homocedasticidad e independencia de los residuos en el primer gráfico y normalidad en el segundo. No obstante, es posible realizar más pruebas estadísticas si se quieren confirmar con mayor rigor los supuestos.

**4.2. Diseño experimental para asociación de los metales**

Los tratamientos del segundo diseño experimental se realizaron en dos bloques, cada uno con 8 corridas, y como se mencionó en la metodología, se propusieron 4 variables de respuesta, así como 4 factores, los cuales se engloban en la Tabla 19. Las variables de respuesta se tomaron como concentraciones de cada elemento después del tratamiento, sin embargo, en el anexo 7.3, se muestra la tabla con las respuestas como porcentajes de retención, en la que se puede observar la alta eficiencia de remoción en cada uno de los elementos del DAM, ya que, al expresar las respuestas como concentraciones, no se evidencia la eficiencia del tratamiento, en comparación con las respuestas como porcentajes de remoción.

Tratamiento	C <sub>e</sub> Fe	C <sub>e</sub> As	C <sub>e</sub> Zn	C <sub>e</sub> Cd	C <sub>s</sub> Fe	C <sub>s</sub> As	C <sub>s</sub> Zn	C <sub>s</sub> Cd
T <sub>1</sub>	183	65.8	82.3	64.7	16.0	0.9	70.0	48.0
T <sub>2</sub>	183	65.8	82.3	0.0	20.0	0.1	68.0	0.0
T <sub>3</sub>	183	65.8	0.0	64.7	16.0	0.1	0.0	50.0
T <sub>4</sub>	183	65.8	0.0	0.0	16.9	0.1	0.0	0.0
T <sub>5</sub>	183	0.0	82.3	64.7	19.7	0.0	68.0	46.0
T <sub>6</sub>	183	0.0	82.3	0.0	20.1	0.0	66.0	0.0
T <sub>7</sub>	183	0.0	0.0	64.7	15.5	0.0	0.0	48.0
T <sub>8</sub>	183	0.0	0.0	0.0	20.8	0.0	0.0	0.0
T <sub>9</sub>	0.0	65.8	82.3	64.7	0.0	49.7	38.0	25.0
T <sub>10</sub>	0.0	65.8	82.3	0.0	0.0	47.7	34.0	0.0
T <sub>11</sub>	0.0	65.8	0.0	64.7	0.0	56.2	0.0	17.0
T <sub>12</sub>	0.0	65.8	0.0	0.0	0.0	60.9	0.0	0.0
T <sub>13</sub>	0.0	0.0	82.3	64.7	0.0	0.0	40.0	27.0
T <sub>14</sub>	0.0	0.0	82.3	0.0	0.0	0.0	57.0	0.0
T <sub>15</sub>	0.0	0.0	0.0	64.7	0.0	0.0	0.0	21.0
T <sub>16</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

*Tabla 19. Resultados experimentales de las concentraciones de cada uno de los elementos antes y después de los tratamientos (en mg/L). C<sub>e</sub> y C<sub>s</sub> representan las concentraciones de entrada y de salida de cada elemento respectivamente.*

Para continuar con el análisis, primeramente, se anexarán los resultados con el siguiente orden: tablas de ANOVA solo con valores p significativos (en rojo) y no significativos, diagramas de Pareto, gráficos para comprobar supuestos de los datos y gráficos de superficie de respuesta con su respectiva discusión. Los gráficos están enfocados para cuatro respuestas diferentes, las cuales corresponden a las concentraciones de salida de hierro, arsénico, zinc y cadmio. Además, como complemento de los resultados obtenidos, se utilizó el programa MINEQL para construir gráficos de

concentración en función del pH, con el objetivo de identificar a aquellas especies que podrían precipitar y aportar evidencia química a los resultados estadísticos, dichos gráficos se encontrarán para cada uno de los metales mencionados para complementar la discusión de los resultados.

Factor	valor-p
Fe	0.000001
As	0.220098
Zn	0.255313
Cd	0.094108
Fe/As	0.220098
Fe/Zn	0.255313
Fe/Cd	0.094108
As/Zn	0.940976
As/Cd	0.882378
Zn/Cd	0.740408

Factor	valor-p
Fe	0.000006
As	0.000005
Zn	0.135959
Cd	0.869979
Fe/As	0.000006
Fe/Zn	0.109610
Fe/Cd	0.760608
As/Zn	0.135959
As/Cd	0.869979
Zn/Cd	0.511734

Factor	valor-p
Fe	0.005581
As	0.386614
Zn	0.000006
Cd	0.701307
Fe/As	0.247374
Fe/Zn	0.005581
Fe/Cd	0.477437
As/Zn	0.386614
As/Cd	0.386614
Zn/Cd	0.701307

Factor	valor-p
Fe	0.000112
As	0.838870
Zn	0.333169
Cd	0.000001
Fe/As	0.333169
Fe/Zn	0.111835
Fe/Cd	0.000112
As/Zn	0.838870
As/Cd	0.838870
Zn/Cd	0.333169

*Tabla 20, Tabla 21, Tabla 22, Tabla 23. Tablas de ANOVA únicamente con los valores-p para cada una de las respuestas. De izquierda a derecha comenzando de arriba, las tablas corresponden hierro, arsénico, zinc y cadmio. En la columna "factor" se muestran los 10 factores con los que se elaboró el diseño experimental, los símbolos de los elementos solos indican que únicamente ese elemento puede influir en la retención cuando se modificó su concentración inicial; aquellos factores que se componen de dos símbolos indican que cuando ambos elementos cambian su concentración inicial, podría existir influencia en la variable de respuesta. En rojo se representan los factores que fueron significativos para cada una de las respuestas.*



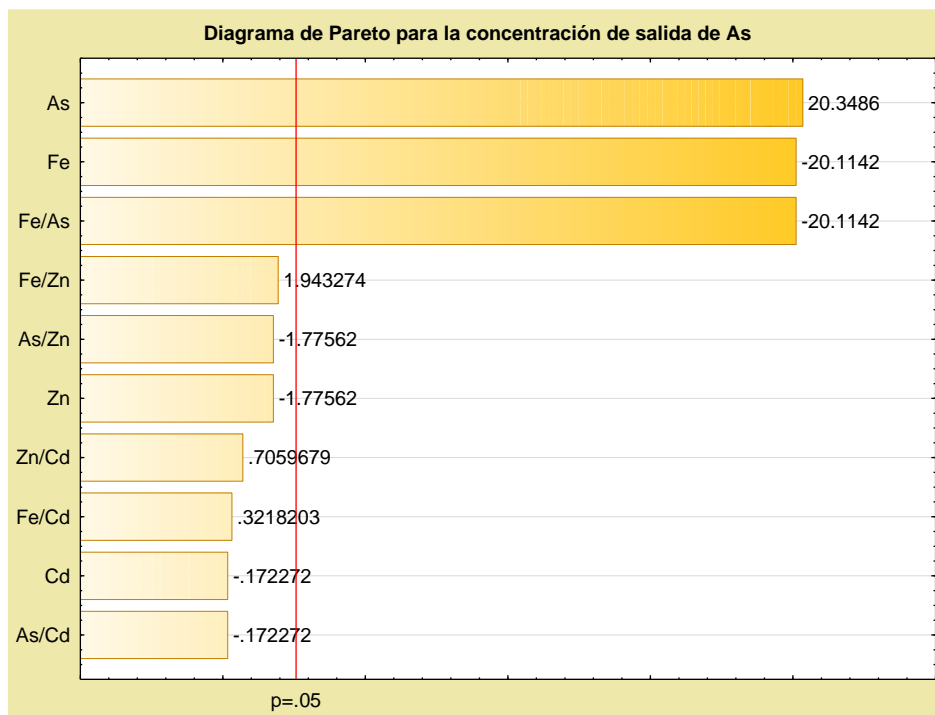
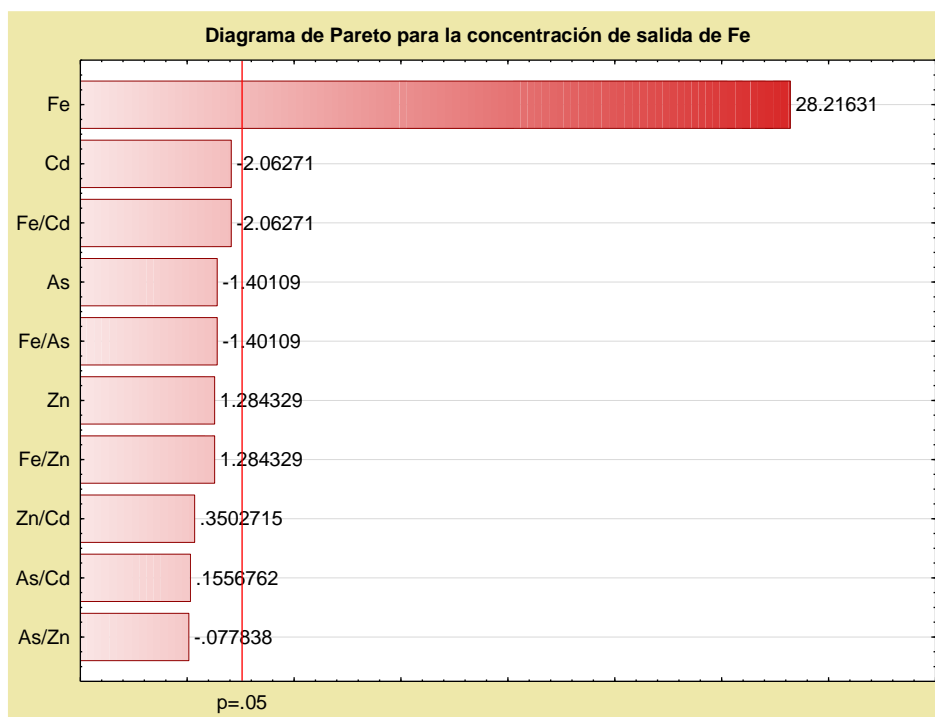


Figura 22 y 23. Diagramas de Pareto de Fe y de As respectivamente.

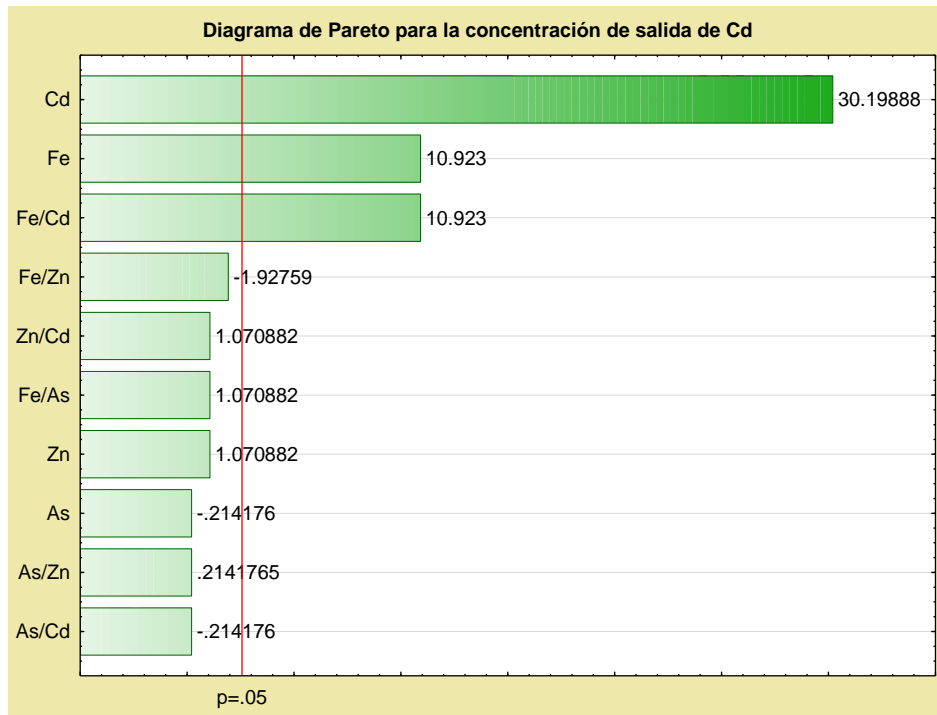
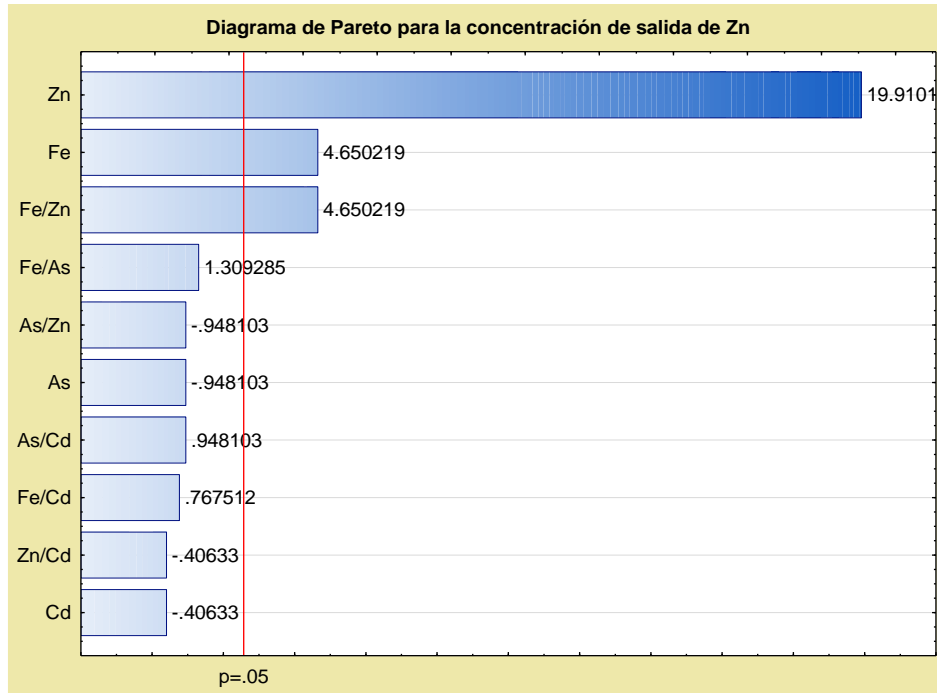


Figura 24 y 25. Diagramas de Pareto de Zn y Cd respectivamente.

### 4.2.1. Supuestos estadísticos

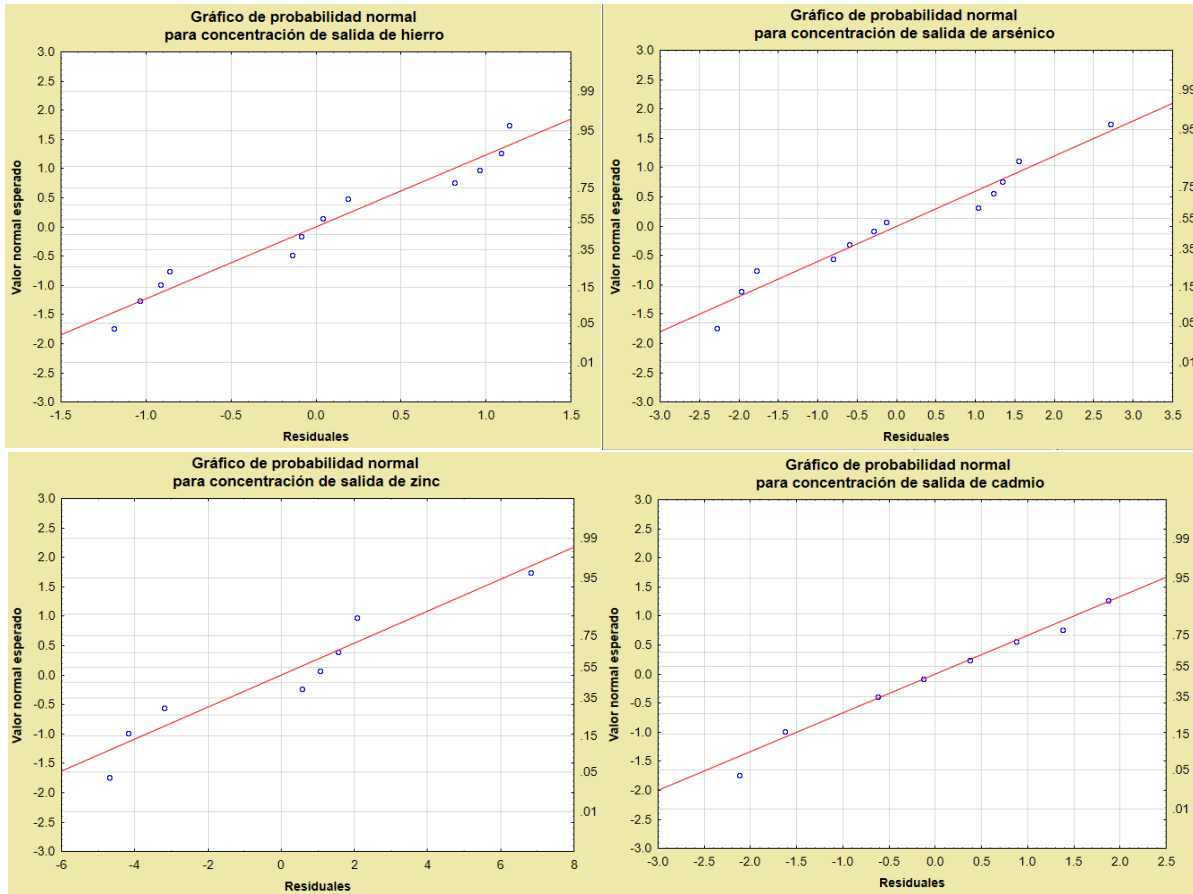
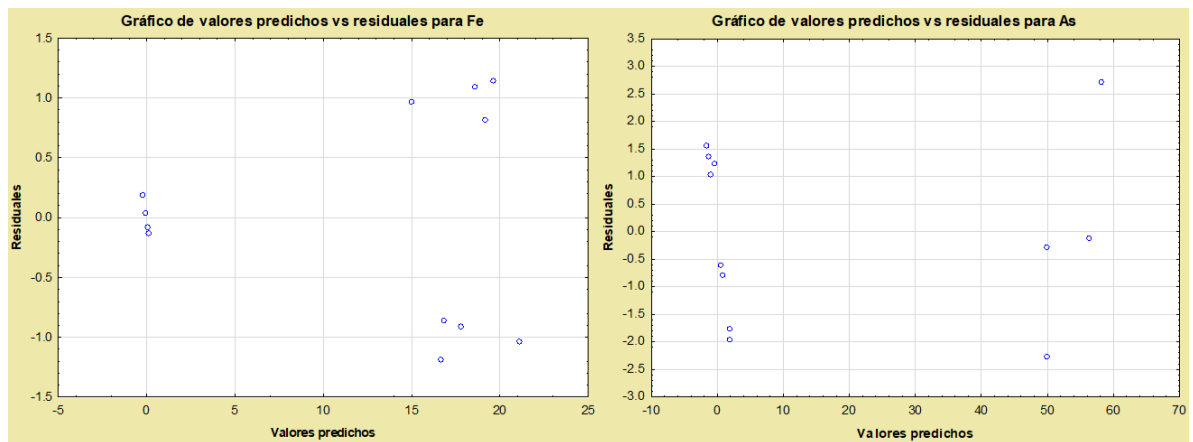


Figura 26 y Figura 27, Figura 28, Figura 29. Gráficos de probabilidad normal para Fe, As, Zn y Cd, de derecha a izquierda, de arriba abajo, respectivamente.



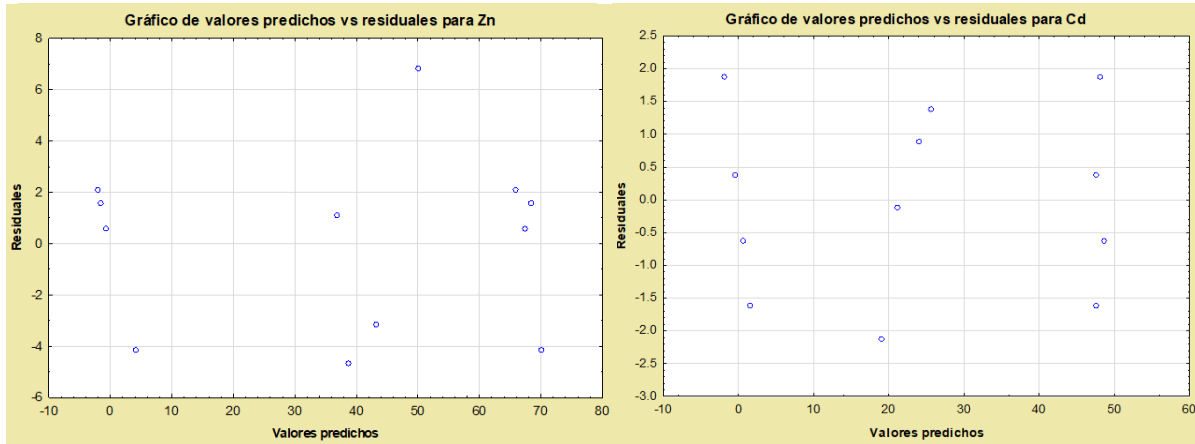


Figura 30, Figura 31, Figura 32, Figura 33. Gráficos de valores predichos contra residuales para Fe, As, Zn y Cd de derecha a izquierda, de arriba abajo, respectivamente.

Respuesta	Supuesto	Gráfico de probabilidad normal	Gráfico de valores predichos vs residuales
Fe	Normalidad	✓	-
	Homocedasticidad	-	✓
	Independencia	-	✓
As	Normalidad	✓	-
	Homocedasticidad	-	✓
	Independencia	-	✓
Zn	Normalidad	✓	-
	Homocedasticidad	-	✓
	Independencia	-	✓
Cd	Normalidad	✓	-
	Homocedasticidad	-	✓
	Independencia	-	✓

Tabla 24. Tabla de verificación de los supuestos estadísticos a través de los respectivos gráficos de probabilidad normal y residuales.

### 4.2.2. Hierro

Con la tabla de ANOVA y diagrama de Pareto se pueden identificar aquellas variables que contribuyen a la mejor retención del hierro dentro del sistema de tratamiento. Para el caso de Fe, su remoción depende únicamente de él mismo, es decir, entre menor sea la concentración de hierro el tratamiento será mejor, no así cuando su concentración aumenta. El análisis detallado para cada uno de los diagramas de superficie de respuesta se presenta en la siguiente tabla, así como para los gráficos de precipitación.

Con base en la tabla de ANOVA y el diagrama de Pareto obtenidos para el hierro como respuesta, se identifica que el único factor significativo es la concentración inicial de hierro, por lo que se mostrarán únicamente los diagramas de superficie que corresponden al hierro como respuesta junto con concentración inicial de hierro como factor y concentraciones iniciales de As, Zn y Cd para cada diagrama. Los tres diagramas restantes se encuentran en la sección 7.4.1. de los anexos.

Figura 34, Figura 35 y Figura 36. Diagramas de superficie para concentración de hierro como respuesta y, As con Fe, Zn con Fe y Cd con Fe como factores, respectivamente.

#### Diagrama de superficie de respuesta para hierro con As y Fe como factores

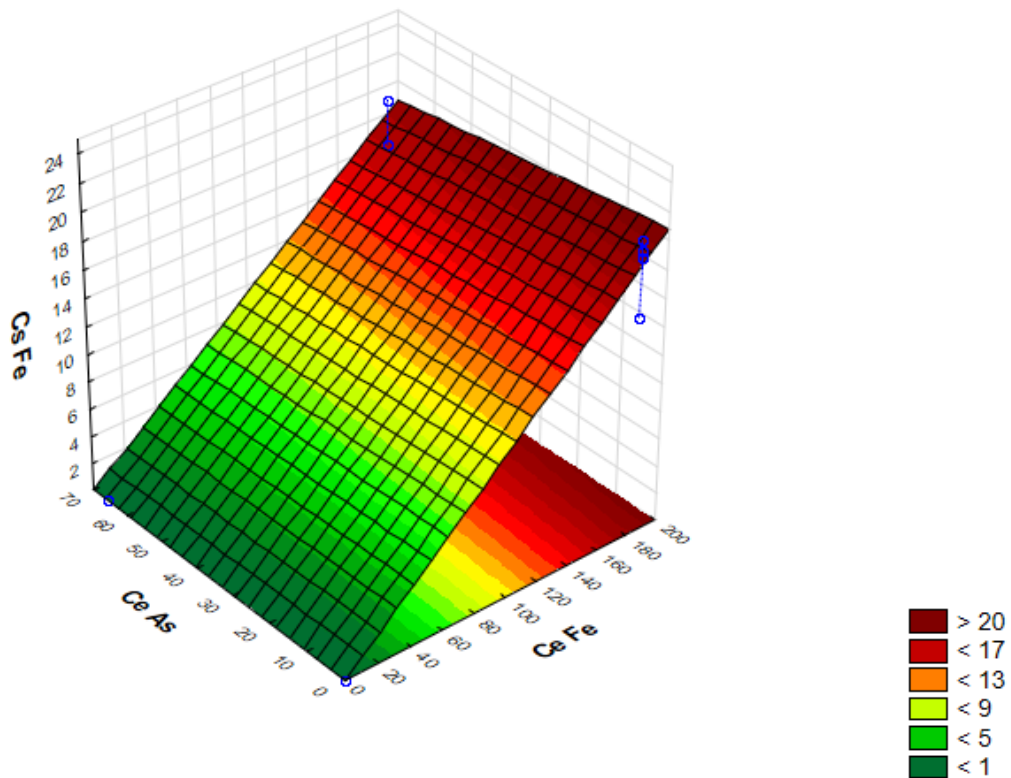


Diagrama de superficie de respuesta para hierro con Zn y Fe como factores

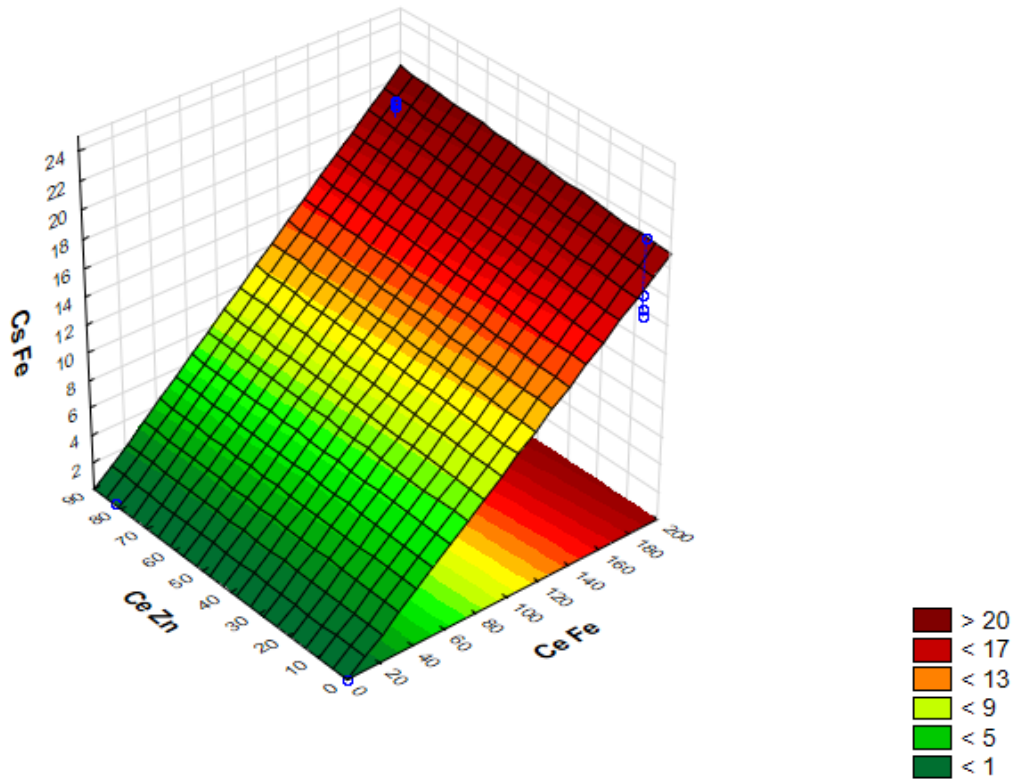


Diagrama de superficie de respuesta para hierro con Cd y Fe como factores

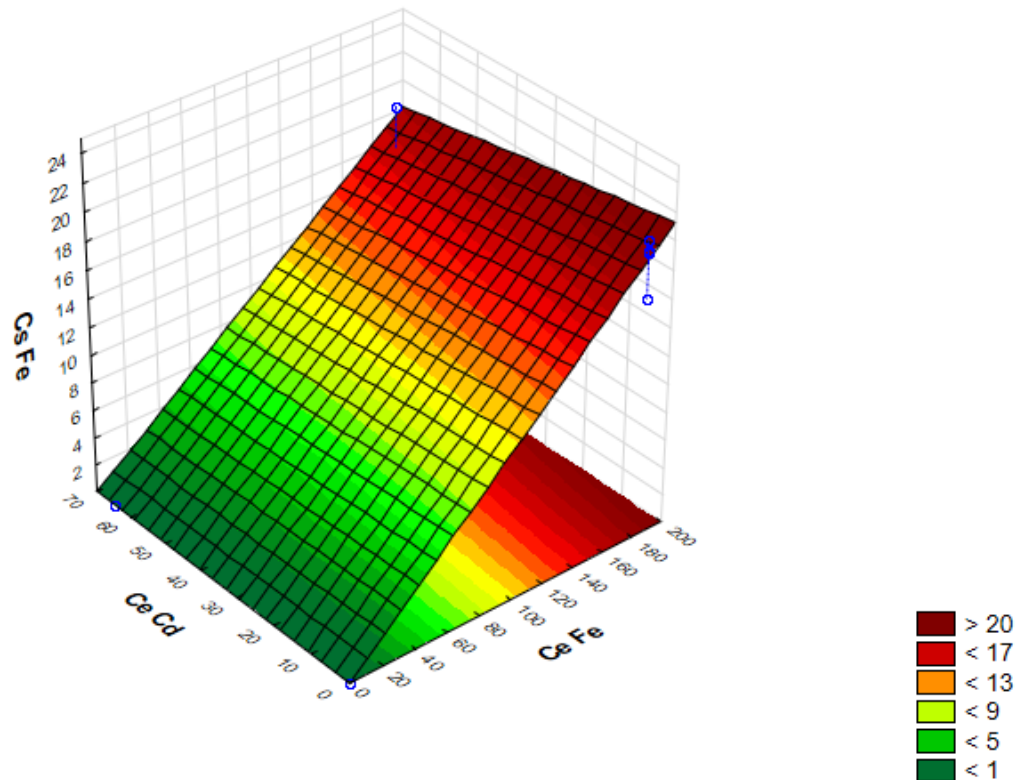
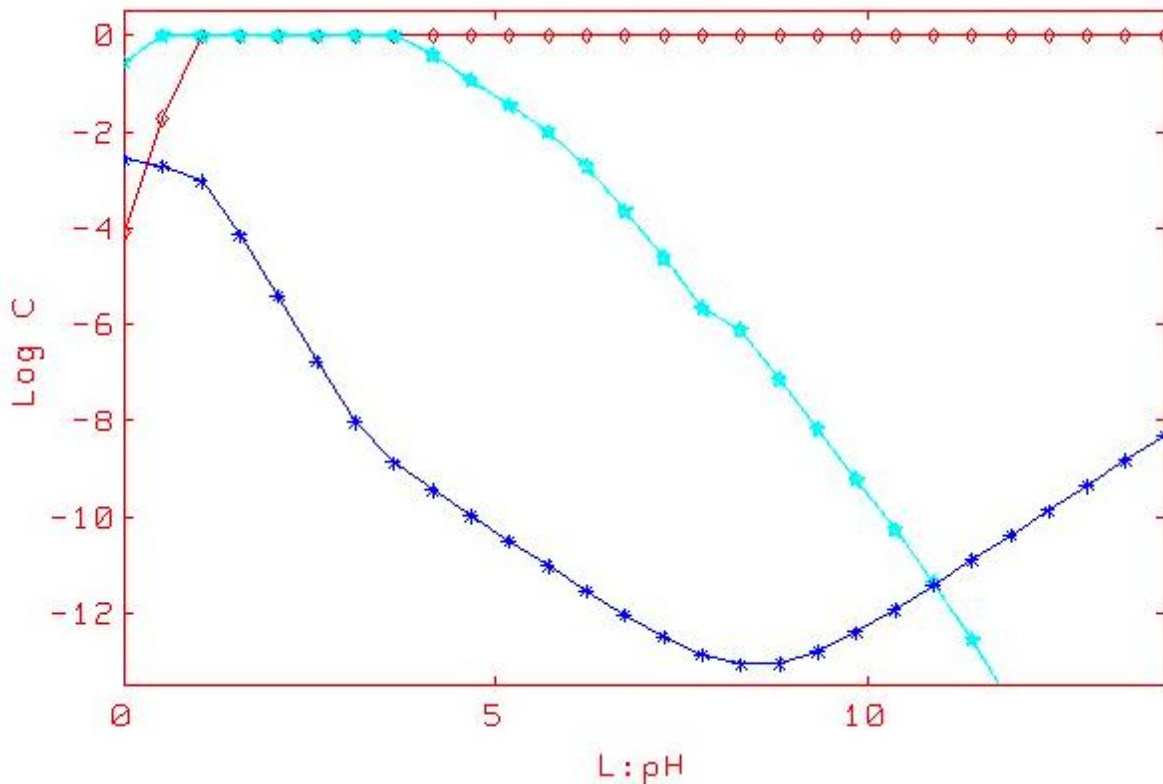


Diagrama de Superficie	Factores	Fe como respuesta
<b>Figura 34</b>	Fe y As	<p>Para los tres primeros gráficos de superficie se hace evidente la tendencia que a menor concentración de Fe el tratamiento será mucho mejor, sin embargo, se debe de tomar en cuenta que el valor bajo de Fe en de los experimentos es cero, por lo tanto, aunque existe la disminución de la concentración de salida de hierro directamente proporcional con la concentración de entrada, no se tiene la certeza de que la tendencia sea de tipo lineal, como se muestra en estos gráficos, por lo que es necesario realizar el diseño pero en esta ocasión con un intervalo de trabajo más amplio, y no únicamente dos valores como lo propuesto en este proyecto. También es importante indicar que cuando As, Zn y Cd cambian de concentración, la cantidad de Fe de salida no se ve afectada.</p> <p>En el caso de los gráficos de superficie restantes, para las 3 combinaciones de factores entre As, Zn y Cd, la concentración de salida de Fe prácticamente no se ve afectada por el cambio de concentraciones entre los otros metales, puesto que aunque hay disminuciones de concentración de Fe cuando As aumenta dicha disminución es muy pequeña, aproximadamente de 2 ppm cuando el As va de 0 a 70 ppm, por lo que no se puede tener la certeza de que este cambio sea debido a una error de la experimentación. Así que, de forma general, no existe un cambio significativo en la remediación de Fe cuando As, Zn y Cd cambian sus concentraciones, considerando los intervalos de concentración utilizados en este proyecto.</p>
<b>Figura 35</b>	Fe y Zn	
<b>Figura 36</b>	Fe y Cd	
<b>Figura 52</b>	As y Zn	
<b>Figura 53</b>	As y Cd	
<b>Figura 54</b>	Zn y Cd	



*Figura 37. Gráfico de logaritmo de concentración de Fe (mol/L) contra el pH, en presencia de As, Zn y Cd. En color azul claro se representa el  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en color rojo se presenta a la hematita y en azul oscuro a la concentración total de hierro.*

Gráfico de Precipitación	Especies	
<b>Figura 16</b>	Fe	Si únicamente existiera Fe en el DAM, su retención en las columnas de tratamiento sería principalmente a través de la precipitación, teniendo como evidencia cualitativa la presencia de coloraciones rojizas en la superficie de las calizas, sin embargo, no se puede conocer la fase formada sino con una técnica de análisis adecuada, sin embargo, a través de un gráfico de solubilidad, es posible estimar cuál será la especie que presenta mayor probabilidad de formarse, y en este caso es el mineral hematita, el cual tiene como fórmula $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y que además, existen fases minerales que tienen una coloración que va entre las tonalidades rojas hasta las marrones-rojizas. Además, cabe destacar que la precipitación de este óxido se llevaría a cabo a partir de un valor de pH cercano a uno, alcanzando una máxima cuantitatividad en valores de pH muy próximos a 9.
<b>Figura 37</b>	Fe, As, Zn y Cd	Cuando el DAM presenta Fe, As, Zn y Cd, únicamente existe una formación mineral que podría competir con la hematita, y es el arseniato de hierro dihidratado, ya que, con base en el gráfico, se puede apreciar que en un intervalo de pH entre 1.0 y 3.5, se alcanza un índice de saturación igual a cero, por lo que tiene la misma probabilidad de formarse al igual que la hematita. Por lo tanto, en el análisis de los gráficos de superficie, cuando se discutió sobre la disminución de Fe cuando el As aumentaba, es muy probable que se deba a la formación del arseniato antes mencionado. También se puede mencionar que como se reflejó estadísticamente, tanto zinc como cadmio no afectan a la retención de Fe, al menos no por medio de la vía de la precipitación.

### **4.2.3. Arsénico**

Los factores que se evidenciaron en la remoción de arsénico con ayuda de la ANOVA y el Pareto son la concentración inicial de hierro y de arsénico, así como una interacción As-Fe, donde de forma general se puede indicar que, en presencia de hierro, la remoción de arsénico se ve beneficiada, así como al igual que en el caso anterior, si la concentración de As y Fe es baja, la probabilidad de retención será mayor. En cuanto a los 5 diagramas de superficie que se obtuvieron para las distintas combinaciones de factores, manteniendo al arsénico como respuesta, se encuentran en la sección 7.4.2. de los anexos.

*Figura 38. Diagrama de superficie para concentración de salida de arsénico como respuesta, y concentraciones de entrada de As y Fe como factores.*



Diagrama de superficie de respuesta para arsénico con Fe y As como factores

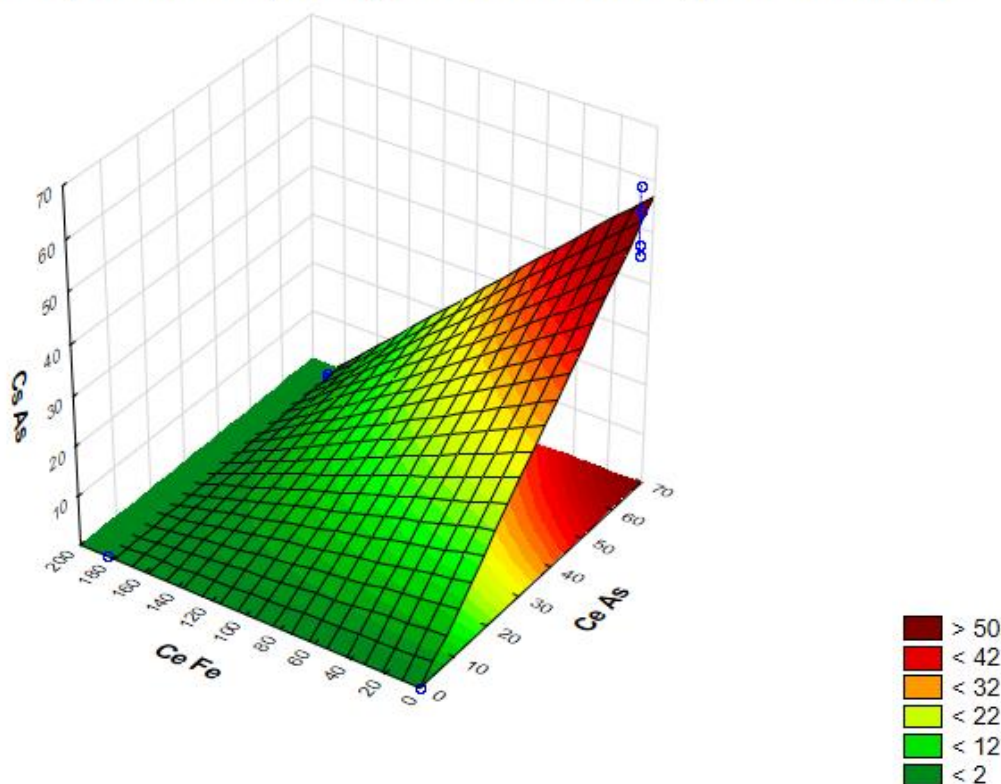


Diagrama de superficie	Factores	As como respuesta
<b>Figura 34</b>	As y Fe	En este gráfico se hace evidente la aportación del Fe a la remediación del DAM con As, ya que tan sólo en presencia de Fe con 183 ppm, la eficiencia de remoción del As fue aproximadamente del 99%, por lo que en cuanto a arsénico se refiere, es preferible que exista Fe en el DAM que se va a tratar en las columnas con calizas.
<b>Figura 55</b>	As y Zn	En los gráficos 35 y 36 se logra identificar que prácticamente el zinc y el cadmio no presentan alguna diferencia significativa en la remoción del As cuando sus concentraciones iniciales cambian.
<b>Figura 56</b>	As y Cd	
<b>Figura 57</b>	Fe y Zn	Para los gráficos 37 y 38, en donde se compara la concentración de As en función de hierro con zinc y cadmio respectivamente se concluye que al igual que en el gráfico 34, el hierro presenta una fuerte influencia en la remoción el As, no así el zinc y el cadmio, ya que la cantidad de salida de As no se ve afectada cuando se cambia la concentración inicial de Cd, y el As de salida disminuye hasta aproximadamente 5 ppm cuando el zinc va desde cero hasta noventa ppm, lo cual estadísticamente no es significativo.
<b>Figura 58</b>	Fe y Cd	
<b>Figura 59</b>	Zn y Cd	En el último gráfico para arsénico, cuando los factores son Zn y Cd, la respuesta de As no se ve afectada por cadmio y mínimamente por zinc, de tal forma que significativamente no hay un cambio en As.

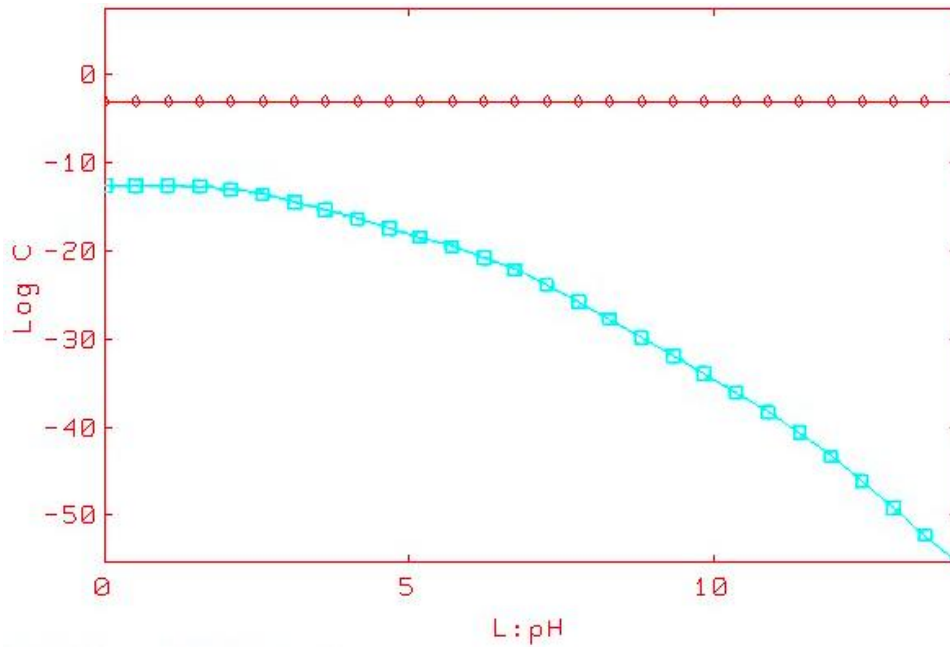


Figura 39. Gráfico de logaritmo de concentración de As (mol/L) contra el pH. En color azul se representa el óxido de arsénico (V) y en color rojo la concentración total de As.

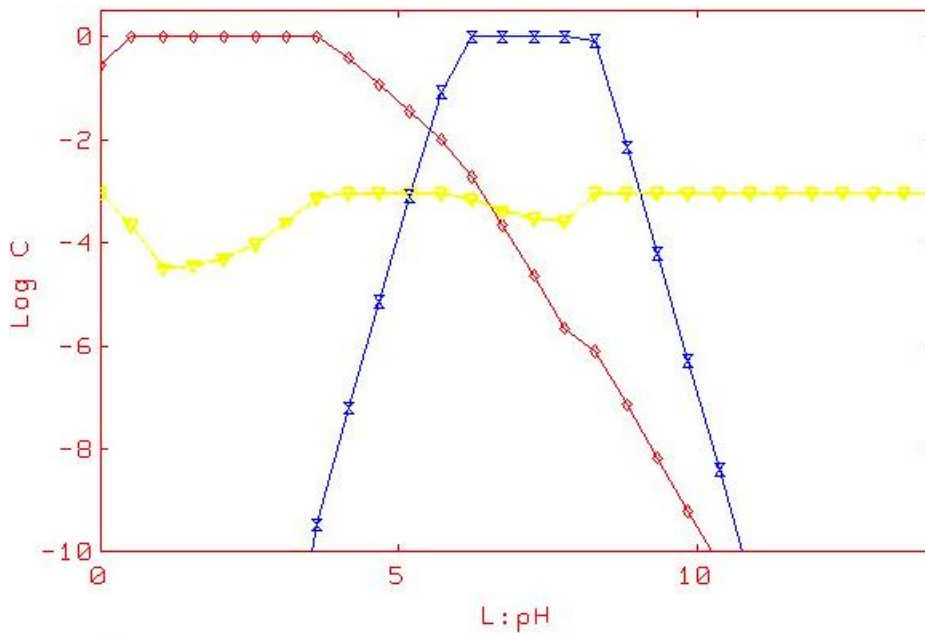


Figura 40. Gráfico de logaritmo de concentración de As (mol/L) contra el pH, en presencia de Fe, Zn y Cd. En color rojo se representa el arseniato de hierro (III) dihidratado, en color azul al arseniato de zinc y en amarillo la concentración total de As.

Gráfico de Precipitación	Especies
<b>Figura 39</b>	<p>As</p> <p>En este primer gráfico de solubilidad para el As, se ve claramente como no existe un intervalo de pH en donde el As pueda precipitar cuando el DAM contiene exclusivamente As, como EPT. Por lo tanto, mediante la vía de precipitación es muy poco probable que el arsénico pueda retenerse, cuando no está presente algún otro EPT.</p>
<b>Figura 40</b>	<p>Fe, As, Zn y Cd</p> <p>Cuando el DAM contiene Fe, As, Zn y Cd, únicamente existen dos fases que podrían formarse por alcanzar un índice de saturación de cero, estas son el <math>\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> y el <math>\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2</math>, los cuales presentan un intervalo de pH para su precipitación de 0.5 a 3.5 y de 6.0 a 8.0, respectivamente. Esto quiere decir que la disminución de As cuando se encuentra en presencia de Fe se puede llevar a cabo gracias a la precipitación del arseniato correspondiente, justo como se discutió en el análisis del gráfico 60. En cuanto al arseniato de zinc, a pesar de que existe una ligera disminución del As cuando hay presencia de zinc, muy probablemente no se deba a la formación de la fase sólida, ya que este precipitado sólo puede formarse en un intervalo de pH entre 6.0 y 8.0, y estos valores no se alcanzan durante la mayoría del tratamiento. No obstante, hay que recordar que, al inicio del tratamiento, el pH de salida alcanza el valor de 6.0, por lo que no se debe descartar la posibilidad de que, solamente iniciado el tratamiento, pudo formarse el arseniato de zinc, sin olvidar que lo más probable es que se deba a errores aleatorios durante la experimentación.</p>

#### **4.2.4. Zinc**

Los factores principales que contribuyen a la retención del zinc corresponden a las concentraciones de hierro y de zinc, además de una interacción entre los dos anteriores, que, a diferencia del arsénico, cuando se encuentra hierro, la eficiencia de remoción del zinc disminuye. Los detalles de los diagramas y gráficos se abordarán en la siguiente tabla. Al igual que el arsénico, los 5 gráficos restantes de concentración de salida de zinc como respuesta pero que no fueron significativos dentro de la MANOVA, se encuentran en la sección 7.4.3. de los anexos.

*Figura 41. Diagrama de superficie para concentración de salida de zinc como respuesta, y concentraciones de entrada de Zn y Fe como factores.*

Diagrama de superficie de respuesta para zinc con Fe y Zn como factores

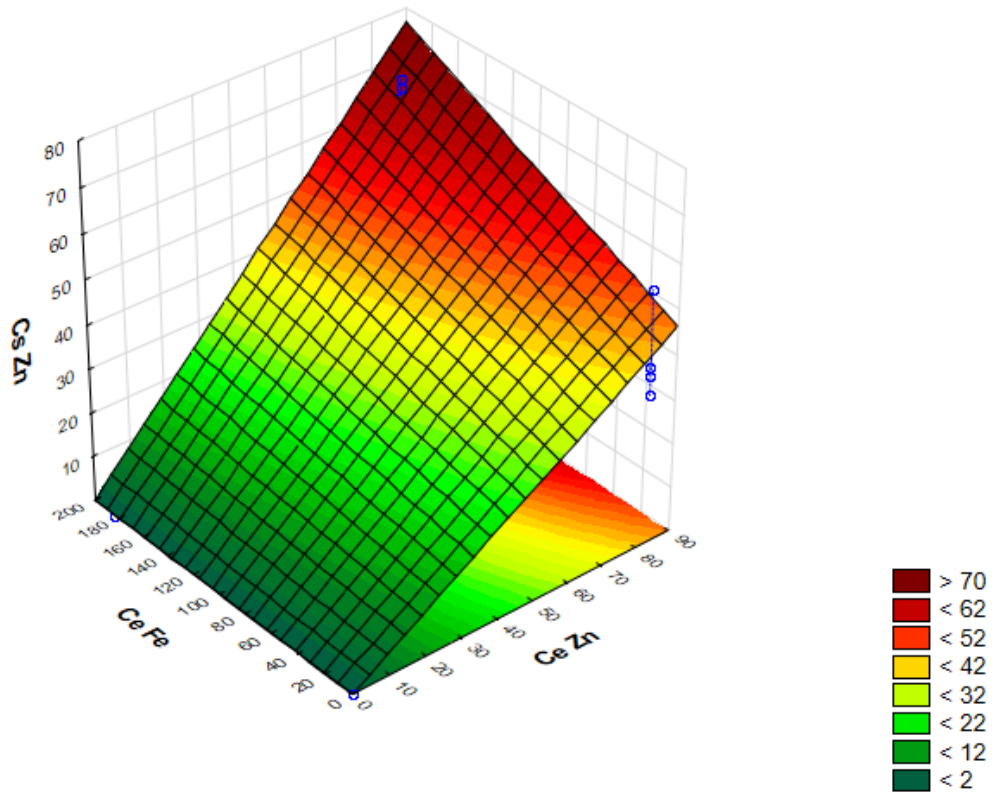


Diagrama de superficie	Factores	Zn como respuesta
<b>Figura 41</b>	Zn y Fe	En el primer gráfico de Zn, se aprecia claramente la dependencia de la remoción del zinc en función del hierro, sin embargo, de forma negativa, puesto que, en ausencia de Fe, el zinc disminuyó su concentración en hasta un 60% aproximadamente, no así cuando estaba presente el hierro, cuya eficiencia fue menor al 20%, todo esto contrario a lo que se había planteado en las hipótesis.
<b>Figura 60</b>	Zn y As	Para los gráficos 41 y 42, se concluye que la dependencia del zinc con As o Cd es prácticamente nula, por lo que no importa que los dos anteriores se encuentren en el DAM, la remoción del zinc no dependerá de ellos. Además, al igual que el gráfico anterior, se muestra una tendencia lineal del zinc para disminuir cuando pasa de altas concentraciones a bajas concentraciones, sin embargo, como se discutió para el hierro, al ser cero el valor bajo de zinc, no se podrá asegurar que dicha tendencia sea lineal o incluso que las concentraciones de salida de zinc sean menores cuando la concentración inicial es menor.
<b>Figura 61</b>	Zn y Cd	
<b>Figura 62</b>	Fe y As	Para las tres combinaciones de factores restantes, únicamente se ve modificada la respuesta en presencia de hierro, tal y como se mencionó para el gráfico 40, y al igual que los siguientes dos gráficos consecutivos, el As y el Cd no intervendrán en la remoción del zinc.
<b>Figura 63</b>	Fe y Cd	
<b>Figura 64</b>	As y Cd	

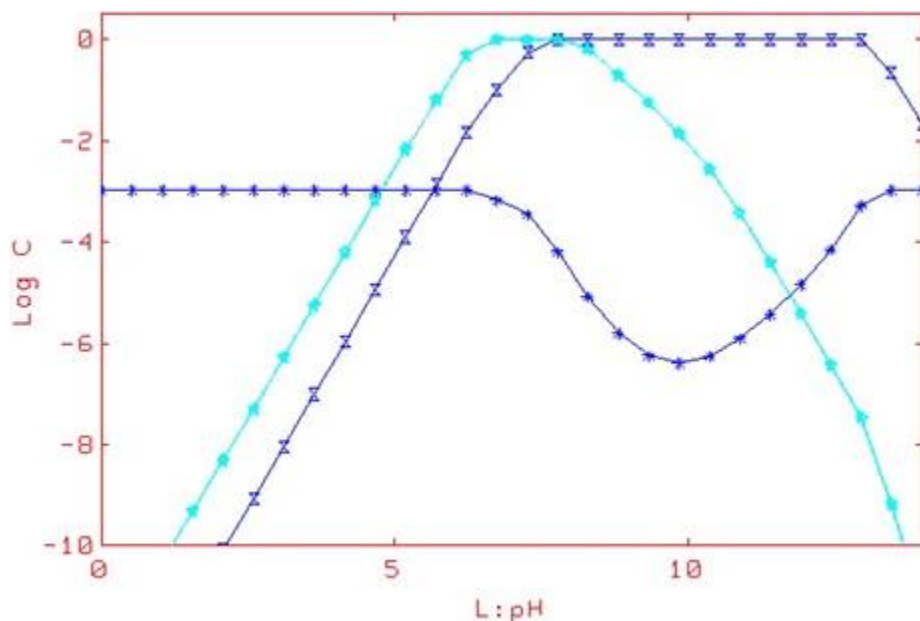


Figura 42. Gráfico de logaritmo de concentración de Zn (mol/L) contra el pH. En color azul claro se representa el carbonato de zinc monohidratado, la línea con triángulos azules oscuros representa al óxido de zinc y la línea azul oscura con asteriscos es la concentración total de zinc.

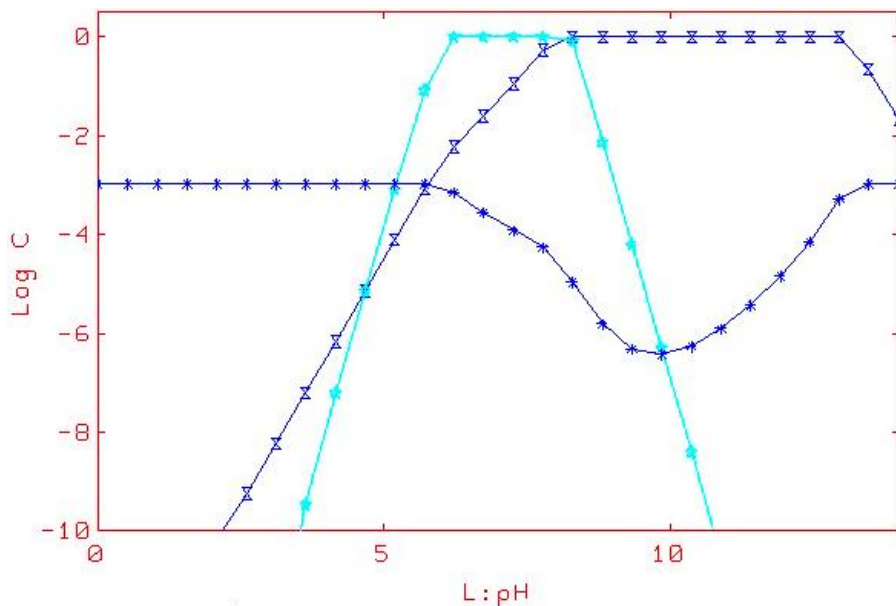


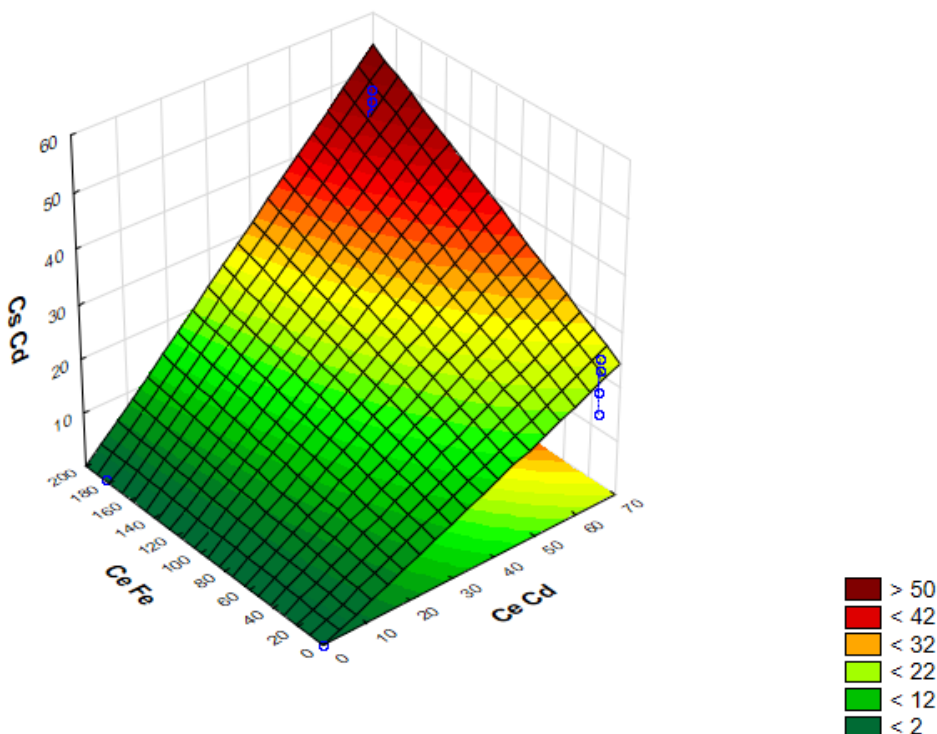
Figura 43. Gráfico de logaritmo de concentración de Zn (mol/L) contra el pH, en presencia de Fe, As y Cd. En color azul claro se representa el arseniato de zinc, la línea con triángulos azules oscuros representa al óxido de zinc y la línea azul oscura con asteriscos es la concentración total de zinc.

Gráfico de Precipitación	Especies	
<b>Figura 42</b>	Zn	En caso de que el DAM tuviera exclusivamente zinc, sólo dos precipitados podrían formarse, el óxido de zinc y el carbonato de zinc monohidratado. Sin embargo, los intervalos de precipitación se encontrarían por encima de pH igual a 6.0 y hasta 7.5 para el carbonato, y de 7.5 a 12.5 para el óxido. Con lo anterior se puede estipular que la remediación del zinc no ocurriría a través de la precipitación, sino por alguna otra vía como la sorción en las calizas.
<b>Figura 43</b>	Fe, As, Zn y Cd	Cuando el zinc se encuentra en presencia de los demás EPT's, el gráfico de precipitación es muy similar al anterior, con la diferencia de que, en lugar de carbonato de zinc, en casi el mismo intervalo del pH se formará el arseniato de zinc, sin embargo, los valores de pH para su formación seguirán siendo muy altos para que se considere que la remediación del zinc ocurre mediante vía precipitación.

#### 4.2.5. Cadmio

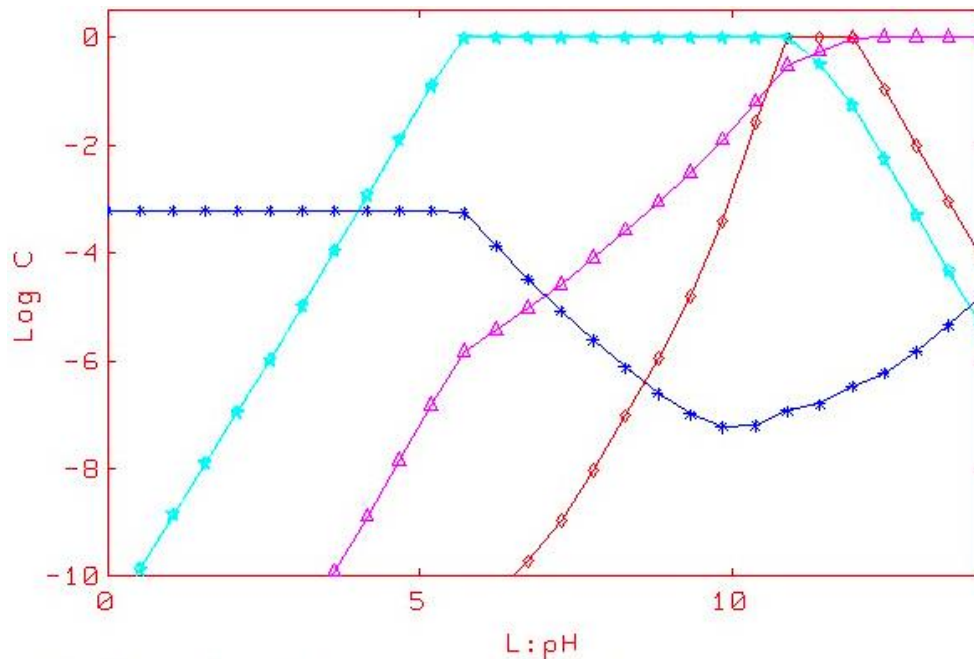
En el caso del cadmio, los factores que con un 95% de confianza afectan su remoción, son las concentraciones iniciales de hierro y cadmio, y también una interacción entre ambos, en donde dicha interacción es similar a la de zinc, eso significa que cuando hay Fe, los iones cadmio se retendrán con menor eficiencia. En la sección 7.4.4. de los anexos se encuentran los diagramas de superficie, para cadmio como respuesta, que no son relevantes significativamente hablando, para el análisis de resultados.

Diagrama de superficie de respuesta para cadmio con Fe y Cd como factores



*Figura 44. Diagrama de superficie para concentración de salida de cadmio como respuesta, y concentraciones de entrada de Cd y Fe como factores.*

Diagrama de superficie	Factores	Cd como respuesta
<b>Figura 44</b>	Cd y Fe	Muy similar a la tendencia que tiene el zinc con el hierro, la concentración de salida del cadmio decrece en presencia del ion trivalente con 183 ppm, tal que la remoción tiene una eficiencia de hasta el 75% cuando no hay hierro, y de menos del 30% con este.
<b>Figura 65</b>	Cd y As	El As o el Zn en el DAM no afectaría en la retención del cadmio, puesto que se puede comprobar estadísticamente que la variación en la concentración de salida del Cd no es significativa cuando hay alguno de estos dos elementos.
<b>Figura 66</b>	Cd y Zn	
<b>Figura 67</b>	Fe y As	Finalmente, al igual que la discusión de las figuras 43, 44 y 45, la remediación del cadmio no se verá influenciada por el arsénico ni por el zinc, solo por el Fe, tal como se indicó en la figura 46. El Cd y el Zn pertenecen a la misma familia dentro de la tabla periódica, además de que poseen la misma carga al perder electrones, por lo que es de esperarse que se comporten similarmente cuando se lleva a cabo el tratamiento del DAM.
<b>Figura 68</b>	Fe y Zn	
<b>Figura 69</b>	As y Zn	



*Figura 45. Gráfico de logaritmo de concentración de Cd (mol/L) contra el pH. En color azul se representa al mineral otavita, en rosa al hidróxido de cadmio y en amarillo a la concentración total de cadmio.*

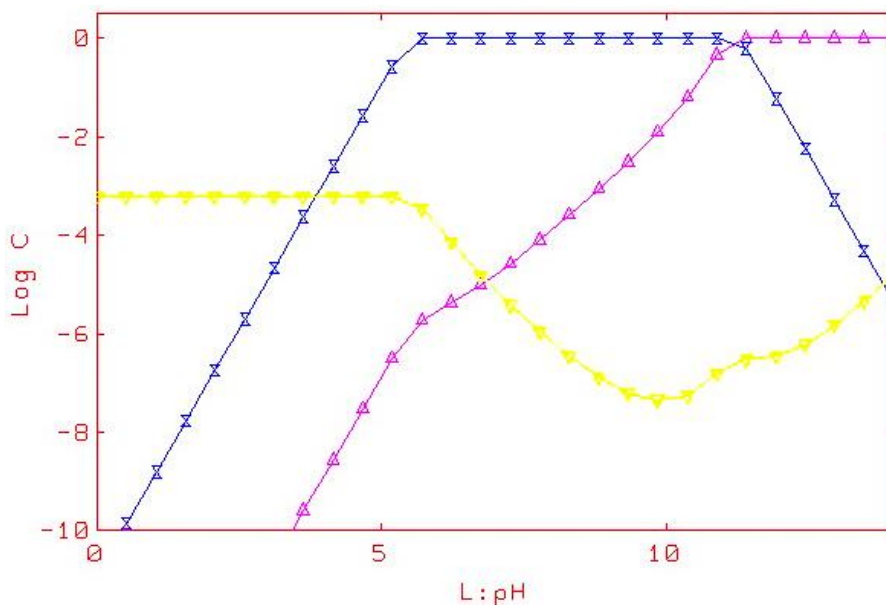


Figura 46. Gráfico de logaritmo de concentración de Cd (mol/L) contra el pH, en presencia de Fe, As y Zn. En color azul claro se representa al mineral otavita, en rosa al hidróxido de cadmio, en rojo a un hidróxido polinuclear de cadmio con 4 átomos del metal y en azul oscuro a la concentración total de cadmio.

Gráfico de Precipitación	Especies	
<b>Figura 45</b>	Cd	En un DAM donde existiera solo cadmio, la solubilidad de este en función del pH cambiaría entre pH 5.5 y 10.5 por la formación del carbonato de cadmio ( $CdCO_3$ ), así como la formación de hidróxido de cadmio por encima de pH 11. Así que, como se mencionó anteriormente, el rol de la precipitación como medio para que se retenga el cadmio es poco probable, no olvidando que al inicio del tratamiento si se puede alcanzar el pH de 5.5, pero la componente de cadmio como precipitado en comparación con el total sería mínima, ya que solamente durante los primeros minutos del tratamiento pudo haberse generado el precipitado por el pH mayor a 5.5, el cual disminuye hasta aproximadamente 2.5, valor en el cual no habría posibilidad de precipitación de la otavita.
<b>Figura 46</b>	Fe, As, Zn y Cd	Si al Cd lo acompañan Fe, As y Zn, en el DAM, el gráfico de solubilidad mantendría al mineral otavita, así como al hidróxido de cadmio, además de incluir a un hidróxido de cadmio polinuclear, siendo estos dos últimos despreciables por generarse en pH por arriba de 11, y el caso de la otavita se aplicaría el mismo criterio que lo anterior. Por lo tanto, la precipitación sería el camino menos probable por medio del cual se elimine el cadmio, bajo las condiciones establecidas en este trabajo.



Para generar los gráficos, fue necesario incluir a aquellas especies químicas que estuvieron presentes durante la experimentación, para que se pudieran estimar todas las posibles formaciones sólidas. Entonces, además de los metales que se utilizaron en este proyecto, se incluyen sus contraiones, los cuales son los acetatos y sulfatos, también es importante incluir a los iones provenientes de la solubilización de la roca caliza ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

### **4.3. Procesos con DAM real**

Para comparar el tratamiento de forma teórica y experimental, se prepararon dos disoluciones de DAM, una a partir de reactivos químicos, tal y como se realizó en los diseños experimentales, y otra a través de la lixiviación de agua con jales provenientes de Zimapán. Las ecuaciones por medio de las cuales se pueden modelar las concentraciones de salida se obtuvieron a partir del segundo diseño experimental, siendo una ecuación para cada una de las respuestas. Las ecuaciones pueden ser tan complejas como factores tenga el análisis, sin embargo, por comodidad, sólo se pondrán los términos de la ecuación que influyeron significativamente según las tablas de MANOVA obtenidas.

$$C_{Fe} = 0.1375 + 0.106694Fe$$

$$C_{As} = 1.969312 - 0.016408Fe + 0.854441As - 0.004429Fe * As$$

$$C_{Zn} = 4.1875 - 0.031421Fe + 0.558931Zn + 0.00171Fe * Zn$$

$$C_{Cd} = -0.375 + 0.005464Fe + 0.332303Cd + 0.002154Fe * Cd$$

$C_{Fe}$ : concentración de hierro después del tratamiento.

$C_{As}$ : concentración de arsénico después del tratamiento.

$C_{Zn}$ : concentración de zinc después del tratamiento.

$C_{Cd}$ : concentración de cadmio después del tratamiento.

$Fe$ : concentración inicial de hierro.

$As$ : concentración inicial de arsénico.

$Zn$ : concentración inicial de zinc.

$Cd$ : concentración inicial de cadmio.

Metal	DAM con reactivos			DAM con jales		
	Conc. inicial (mg/L)	Conc. final real (mg/L)	Conc. final teórica (mg/L)	Conc. inicial (mg/L)	Conc. final real (mg/L)	Conc. final teórica (mg/L)
Fe	147	43	14.2	590	123	56.2
As	46.2	0.454	7.2	54.06	17.33	-72.3
Zn	62.5	54.7	47.6	115	102	158.2
Cd	45	38.3	30.1	2	1.62	-4.3
pH	2.33	3.24	-	2.45	2.55	-

*Tabla 25. Concentraciones de los metales antes y después del tratamiento del DAM, así como las concentraciones que teóricamente se deberían obtener*

Los valores reales de concentración comparados con los obtenidos por el modelado no pueden compararse entre sí, puesto que no hay concordancia ni tendencias marcadas respecto al DAM preparado con jales. En cuanto al DAM artificial, a pesar de que los valores no pueden compararse, existe una tendencia entre ambos grupos, en donde los 4 elementos disminuyen sus concentraciones como se esperaba, en mayor medida el Fe y el As, y en menor cantidad el Zn y el Cd. Los factores que deben de considerarse para tener un modelado más adecuado son:

- Tomar en cuenta todos los iones que se encuentran presentes en el DAM real y no únicamente los iones provenientes de las sales con las que se preparó.
- Se deben de considerar 3 niveles en cada factor del diseño experimental para aumentar la superficie de respuesta, o al menos dos valores diferentes de cero.
- Realizar la especiación de los elementos, pues los procesos de retención variarán en función de las especies químicas reales en la disolución.
- Aumentar el nivel de cuidado en la construcción de las columnas de tratamiento.

#### **4.4. Fraccionamiento geoquímico**

La extracción secuencial se realizó a dos mezclas de aserrín con roca con una réplica cada una. Las dos muestras se tomaron de las columnas de tratamiento, una vez que se hicieron pasar las disoluciones del subcapítulo anterior. Las masas pesadas fueron las siguientes:

	Tratamiento con DAM real		Tratamiento con DAM artificial	
Réplica	Roca (g)	Aserrín (g)	Roca (g)	Aserrín (g)
1	0.2500	0.7492	0.2511	0.7511
2	0.2500	0.7485	0.2504	0.7505
Digestión				
1	0.2496	0.7503	0.2507	0.2501
2	0.2510	0.7505	0.7500	0.7496

*Tabla 26. Masas de las mezclas roca/aserrín para la extracción secuencial.*

Cada una de las 4 mezclas fue sometida al procedimiento de la extracción secuencial, descrito de forma general en la metodología y de forma específica en los anexos. Las concentraciones promedio de las disoluciones obtenidas en cada una de las fracciones, se resumen en la tabla siguiente:

		Fracción Soluble en ácido (mg/L)	Fracción reducible (mg/L)	Fracción oxidable (mg/L)	Fracción residual (mg/L)
DAM real	Fe	0.55	38.88	39.88	29.00
	As	0.042	0.74	2.67	0.49
	Zn	1.95	0.190	0.24	0.110
	Cd	0.085	0.035	0.01	0.02

<b>DAM artificial</b>	<b>Fe</b>	0.42	15.2	19.1	14.65
	<b>As</b>	0.16	3.16	4.71	0.39
	<b>Zn</b>	1.95	0.13	0.23	0.085
	<b>Cd</b>	2.1	0.69	0.14	0.04
<b>Digestión total (mg/L)</b>					
	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	
<b>DAM real</b>	149	7.74	4.5	0.155	
<b>DAM artificial</b>	98.5	7.9	5.2	5.15	

*Tabla 27. Valores de concentraciones de cada elemento por fracción, obtenidos por medio de la técnica de absorción atómica.*

A pesar de que las disoluciones se obtienen directamente de la extracción secuencial, los valores de concentración no proporcionan la información suficiente para describir cómo se fracciona cada uno de los elementos en la muestra sólida, por lo que es necesario transformar las concentraciones a masas de cada elemento, lo cual se describe en la siguiente tabla:

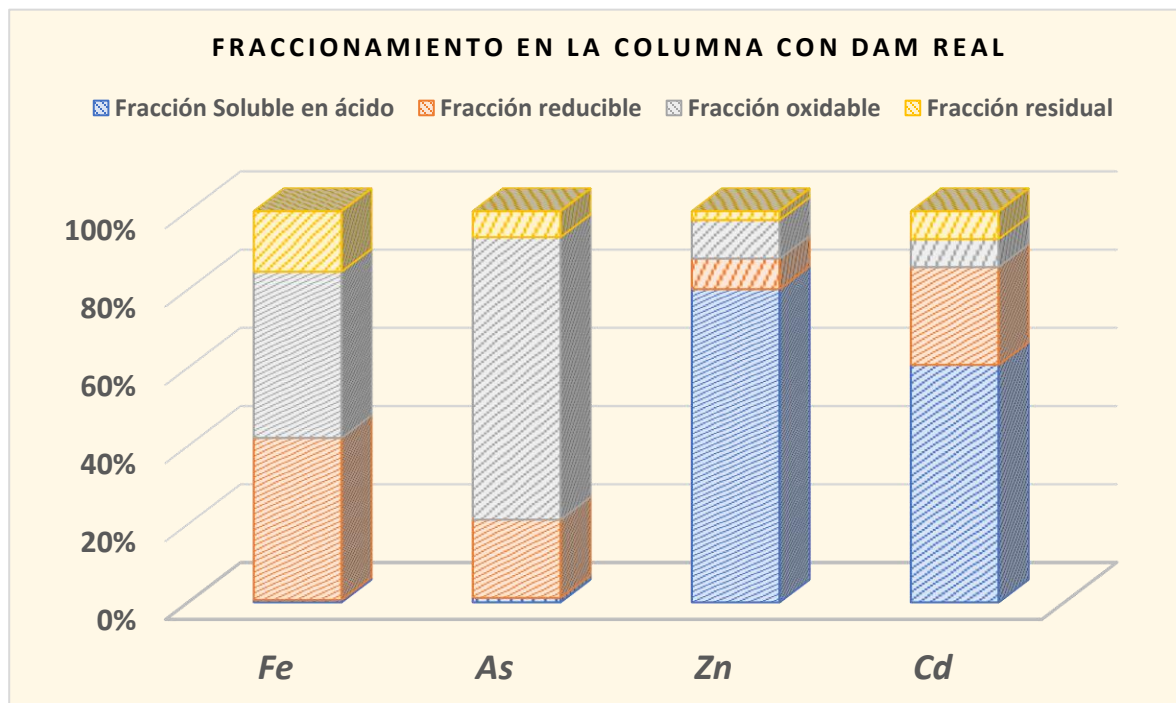
		<b>Fracción Soluble en ácido (mg)</b>	<b>Fracción reducible (mg)</b>	<b>Fracción oxidable (mg)</b>	<b>Fracción residual (mg)</b>
<b>DAM real</b>	<b>Fe</b>	0.055	3.888	3.988	1.45
	<b>As</b>	0.0042	0.074	0.267	0.0245
	<b>Zn</b>	0.195	0.019	0.024	0.0055
	<b>Cd</b>	0.0085	0.0035	0.001	0.001
<b>DAM artificial</b>	<b>Fe</b>	0.042	1.52	1.91	0.7325
	<b>As</b>	0.016	0.316	0.471	0.0195
	<b>Zn</b>	0.195	0.013	0.023	0.00425
	<b>Cd</b>	0.21	0.069	0.014	0.002
<b>Digestión total (mg)</b>					
	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	
<b>DAM real</b>	7.45	0.387	0.225	0.00775	
<b>Suma de fracciones</b>	9.381	0.3697	0.2435	0.014	
<b>% de Recuperación</b>	125.9	95.5	108.2	180.6	
<b>DAM artificial</b>	4.925	0.395	0.26	0.2575	
<b>Suma de fracciones</b>	4.2045	0.8225	0.23525	0.295	
<b>% de Recuperación</b>	85.4	208.2	90.5	114.6	

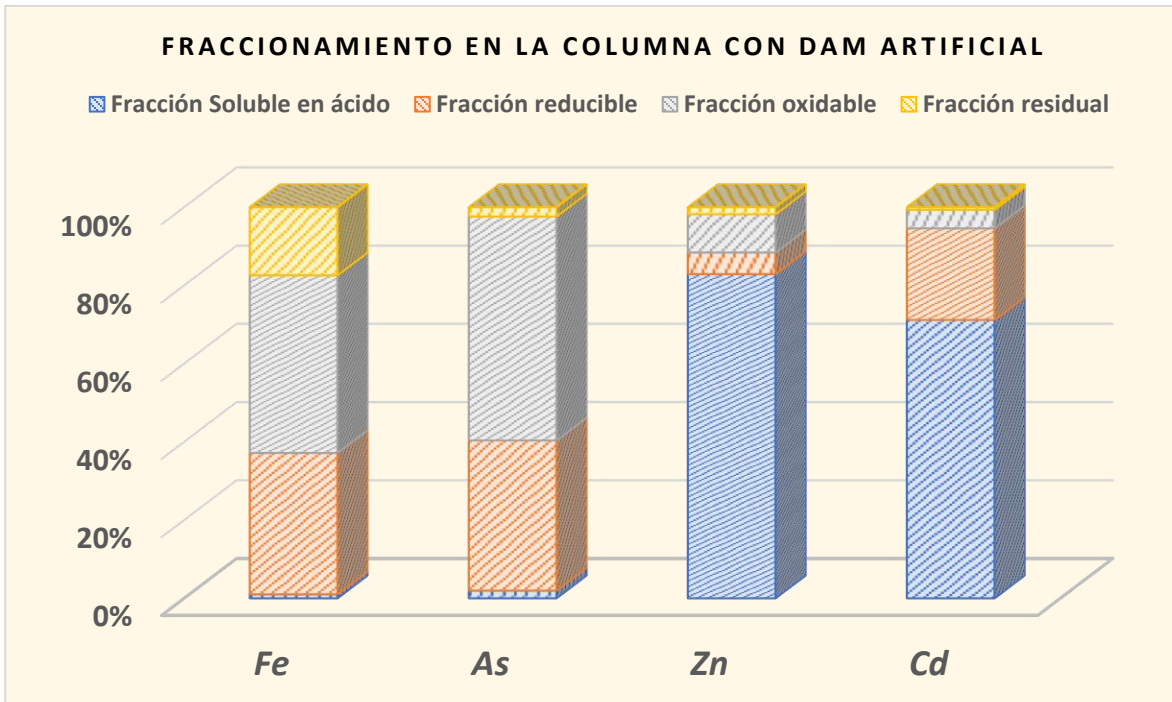
*Tabla 28. Datos en masa para cada elemento en cada una de las fracciones. Además, se añaden los porcentajes de recuperación*

En las dos tablas anteriores, además de los datos para cada una de las fracciones, se incluyen los valores de concentraciones y masas, respectivamente, para la digestión total de las muestras. El propósito de lo anterior es darle un cierto nivel de confianza al procedimiento de extracción secuencial, al comparar la masa extraída total de cada elemento con la suma de las masas en cada una de las fracciones realizadas. No obstante, los porcentajes de recuperación son mayores al cien por ciento en el caso de Fe, Zn y Cd en el DAM real, y As junto con Cd en el DAM artificial, con lo cual se puede pensar que durante el procedimiento de extracción no hubo pérdidas significativas de los elementos, pero que con el muestreo por cuarteo no se garantizó que hubiera homogeneidad en las muestras, razón por la cual son mayores las concentraciones en la suma de las fracciones que en la digestión total de la mezcla roca-aserrín. Cabe destacar que la diferencia existió únicamente entre la digestión total y las fracciones, pues entre réplicas de cada medición, las concentraciones fueron muy cercanas entre sí (Anexo 7.2), por lo que existió repetibilidad en la experimentación.

El fraccionamiento de cada elemento en las muestras se presenta en las figuras 47 y 48. Posteriormente, se realiza la interpretación de los fraccionamientos, el cual se establece en la tabla 29 y 30.

*Figura 47 y figura 48. Gráficos de la distribución de los elementos en cada una de las fracciones de la muestra sólida, para el DAM real y artificial, respectivamente.*





Fracción	Asociaciones fisicoquímicas
<b>Soluble en ácido</b>	<p>Esta fracción incluye metales débilmente adsorbidos y retenidos por una interacción electrostática relativamente débil, en la superficie del sólido. Los metales pueden liberarse por procesos de intercambio iónico. Uno de los factores que influye en la removilización de estos, es la disminución del pH (Ahnstrom y Parker 2010; Arunachalam et al. 1996; Krishnamurti et al. 1995; Narwal et al. 1999). La fracción fácilmente intercambiable, también descrita como fracción adsorbida no específicamente, puede ser liberada por la acción de cationes como K, Ca, Mg o <math>\text{NH}_4^+</math>, desplazando metales débilmente unidos electrostáticamente en sitios orgánicos o inorgánicos. Estos cationes se han empleado ampliamente para este propósito, generalmente en concentraciones relativamente altas (Beckett 1989). El ion hidrógeno, en forma de ácido acético, se ha utilizado en suelos no calcáreos para cobre (Berrow y Mitchell 1980) y para cobalto sorbido en sitios de oxihidróxido de hierro (McLaren et al. 1986). El ácido acético carece de especificidad porque ataca parcialmente las fases de carbonatos y silicatos (F. Rapin 1983). Con respecto a la fase de carbonatos, esta poco ligada y puede cambiar con las condiciones ambientales. Esta fase es susceptible a los cambios de pH. Y, además de los carbonatos, el ácido acético también promueve la liberación de metales específicamente absorbidos en sustratos inorgánicos y orgánicos (Ahnstrom y Parker 2010; Tessier et al. 1979).</p>
<b>Reducible</b>	<p>Los oxihidróxidos de hierro y/o manganeso pertenecen a aquellas fases en las que pueden asociarse otros elementos y que corresponden a la fracción reducible. Estos oxihidróxidos generalmente se encuentran presentes como recubrimientos en superficies minerales o como partículas finas discretas (en el caso del sistema de tratamiento, se podían identificar por el recubrimiento rojizo en las calizas), y la retención de otros elementos puede ocurrir por cualquiera o una combinación</p>

	<p>de los siguientes mecanismos: coprecipitación, adsorción, formación de complejos superficiales, intercambio iónico o la penetración de la red cristalina (Hall et al. 1996). Los oxihidróxidos amorfos de hierro y manganeso absorben fuertemente los elementos traza, inicialmente en formas intercambiables, pero cada vez más con el tiempo se transforman en formas menos móviles. El clorhidrato de hidroxilamina entre pH de 1.5 y 2, y concentración 0.5 mol/L, proporciona un ataque eficaz en las fases de óxido de hierro y manganeso (Chao 1972; Sahuquillo et al. 1999).</p>
<b>Oxidable</b>	<p>Los metales traza pueden asociarse a través de un proceso de complejación o bioacumulación con diversas formas de material orgánico, como organismos vivos, detritos o recubrimientos de partículas minerales. Las sustancias orgánicas muestran un alto grado de selectividad para los iones divalentes en comparación con los iones monovalentes (Filgueiras et al. 2002). Se supone que los contaminantes metálicos asociados con las fases oxidables permanecen en el suelo por períodos más largos ya que no se considera muy móvil o disponible, pero pueden movilizarse por procesos de descomposición (Filgueiras et al. 2002; Kennedy et al. 1997). La degradación de la materia orgánica en condiciones oxidantes puede conducir a una liberación de metales traza solubles unidos a este componente. También, los elementos traza unidos a los sulfuros se pueden extraer durante este paso. El procedimiento más utilizado consiste en la oxidación de material orgánico por peróxido de hidrógeno con una posterior extracción con acetato de amonio para evitar la reabsorción o precipitación de los metales liberados (Marin et al. 1997).</p>
<b>Residual</b>	<p>La digestión con ácidos fuertes como el ácido nítrico, el ácido clorhídrico, o mezclas como el agua regia, que disuelven la matriz, puede dar una estimación de las cantidades máximas de elementos que son potencialmente móviles con las condiciones ambientales cambiantes. Por lo tanto, es una herramienta útil en la evaluación del riesgo potencial a largo plazo de que metales pesados o tóxicos entren a la biosfera. Dichos reactivos no movilizan elementos traza de materiales geológicos, de silicatos de origen, sino que disuelven contaminantes metálicos que ingresan en gran medida al ambiente del suelo en formas no unidas a los silicatos. La digestión con Aqua regia es actualmente un procedimiento muy utilizado, con un estatus legal en algunos países europeos, y se ha utilizado como un procedimiento en la preparación de materiales de referencia de suelos y sedimentos certificados para contenido extraíble por el Programa de Estándares, Mediciones y Pruebas (SM&amp;T) (Rao et al. 2008).</p>

*Tabla 29. Información acerca de las fases en donde pueden asociarse los elementos potencialmente tóxicos y la forma en la que pueden liberarse a través de la extracción secuencial. (Rao et al. 2008).*

Elemento	Fracción	Interpretación del fraccionamiento con el DAM real y artificial
Fe	Soluble en ácido	La cantidad de hierro encontrada en esta fracción es muy baja, de apenas el 0.6 % y 1.0 % con el DAM real y artificial, respectivamente. Esto se debe a que las formaciones de hierro corresponderían a fases muy estables frente a un medio ácido débil. Como se discutió para la figura 18, la evidencia cualitativa (coloración rojiza sobre las rocas) demuestra que existe un precipitado de hierro (posiblemente hematita), el cual, no aumentaría su solubilidad en el valor de pH de trabajo (2.85).
	Reducible	Con un 41 % y 36 % de hierro con DAM real y artificial, respectivamente, el Fe calculado en esta fracción se encontraría principalmente como un oxihidróxido amorfo o poco cristalino, que puede reducirse y liberar el hierro con clorhidrato de hidroxilamina, según lo reportado por Sahuquillo et al. (1999) Además, previamente se discutió que la rapidez con la que se generaron las fases de hierro pudo favorecer la formación de compuestos amorfos, los cuales tendrían que representar un porcentaje alto y localizarse en su mayoría en esta fracción.
	Oxidable	En los residuos generados con el DAM real y artificial, se encontró, respectivamente, 42 % y 45 % de hierro en esta fracción. La fuente de aportación palpable es el aserrín, sin embargo, no se realizó un estudio sobre su posible composición, por lo que no podrían conocerse de manera exacta los grupos funcionales encargados de retener al hierro y a los otros elementos que se encuentren asociados al aserrín. Sin embargo, como una primera aproximación, es posible que, por la gran cantidad de hidroxilos presentes en la celulosa, estos, al tener una carga parcial negativa, atraigan fuertemente a los iones metálicos cargados positivamente.
	Residual	Con aproximadamente el 15 % y 17 % de hierro en la fracción residual, para DAM real y artificial, respectivamente, se atribuye a aquellas fases muy estables como lo son los minerales con una cristalinidad elevada. A pesar de que la precipitación ocurre rápidamente, no se descarta la posibilidad de que una porción del hierro se encontrara como hematita, como lo evidenciado en los gráficos de solubilidad.
As	Soluble en ácido	Muy similar al Fe, el As se encontró en bajas cantidades en esta fracción (1.1 % con DAM real y 1.9 % con DAM artificial). En las figuras 65 y 66 es evidente la correlación que existe entre el hierro y el arsénico, por lo que el As se localizaría en donde haya mayores cantidades de Fe, ya sea por la formación de arseniato de hierro o por la generación de complejos superficiales entre los arseniatos y la superficie del correspondiente oxihidróxido de hierro. Y aunque el pH del medio mantendría la superficie de los carbonatos positiva debido a que es menor que el punto de carga cero, entre 8 y 9.5 (Somasundaran y Agar 1967), por medio de la extracción secuencial de muestra que la remoción por medio de la asociación con los carbonatos sería muy baja.
	Reducible	El 20 % y 38 % del As con DAM real y artificial, respectivamente, debe provenir de la asociación que existe entre Fe y As, y puesto que hierro se encontró es una porción relativamente alta en esta fracción, es de esperarse que el arsénico también, pues como se mencionó

		anteriormente, son muy comunes las interacciones superficiales entre Fe y As, lo cual se discutió en el subcapítulo 3.4.0., donde se menciona la naturaleza covalente entre los arseniatos y la superficie del oxihidróxido.
	<b>Oxidable</b>	La correlación que mantienen As y Fe puede verse reflejada en esta fracción, pues los oxihidróxidos de hierro precipitados sobre el aserrín y que son atraídos fuertemente, tendrían una alta proporción de As asociado a estos.
	<b>Residual</b>	Muy similar a la fracción reducible, al existir superficies de oxihidróxido de hierro en la matriz del sistema de tratamiento, el arsénico se asociará a estas por medio de interacciones covalentes, además de que se confirma una vez más la correlación entre Fe y As, ya que las cantidades de ambos elementos en esta fracción son las segundas más bajas (6.6 % y 2.4 % de As con DAM real y artificial, respectivamente).
<b>Zn</b>	<b>Soluble en ácido</b>	Con aproximadamente el 80 % de zinc en esta fracción para ambos tratamientos, la principal asociación se les atribuye a los carbonatos presentes en la matriz del sistema de tratamiento, contrario a lo planteado en las hipótesis, en donde se suponía que el hierro sería el motor principal para remover zinc. Es de relevancia mencionar que, a diferencia del arsénico, el zinc sí presenta afinidad por la superficie negativa de los carbonatos, además de que el exceso de estos puede propiciar la formación de un carbonato de zinc poco cristalino, sobre todo al inicio del tratamiento, de tal forma que, con un medio medianamente ácido, impuesto por el ácido acético, este precipitado podría volver a solución, lo cual coincide con el alto porcentaje de zinc en esta fracción.
	<b>Reducible</b>	El 7.8 % y 5.5 % del este metal se localizó en la fracción reducible (con DAM real y artificial, respectivamente). En contraste con el As, el Zn no se correlaciona con el hierro de forma directa y como se discutió en el segundo diseño experimental, en presencia de hierro, el zinc se retiene en menor proporción, además de la evidencia de que la mayoría del zinc se localiza en la fracción soluble, nos lleva a suponer que cuando el hierro precipita, lo hace sobre la superficie de las calizas, ocasionando que los sitios de sorción se vean ocupados y por ende, el zinc se sorba en menor cantidad que cuando no existe hierro en la solución. No obstante, a pesar de que el zinc tendrá preferencia por las fases carbonatadas, cabe recordar que una de las principales formas de retención de metales sobre los oxihidróxidos de hierro es por medio de la sorción, aunque sería complicado identificar el proceso exacto por medio del cual, el Zn estaría asociado a dichos oxihidróxidos.
	<b>Oxidable</b>	Aproximadamente el 10 % del zinc se localizó en esta fracción para ambos tratamientos. Como se mencionó para el As, la celulosa del aserrín proporcionaría la carga superficial negativa suficiente para que una parte del zinc se pueda asociar a esta fracción, pero en menor cantidad que con la caliza.
	<b>Residual</b>	El 2.3 % y el 1.8 % del zinc se encontró en la fracción residual, para DAM real y artificial. Como se discutió para a fracción reducible, al no estar correlacionados el hierro y el zinc, se sugiere que la porción de zinc en



		la fracción residual provenga de fases minerales estables de este elemento, pero en cantidades muy bajas, eso debido a que únicamente durante los primeros minutos del tratamiento se alcanzó un pH de 6.05, con el cual podría precipitar principalmente arseniato de zinc y posiblemente carbonato de zinc monohidratado, según los gráficos de solubilidad para el Zn. Por lo tanto, es razonable que la fracción de zinc sea baja, porque las fases estables que se pudieron formar, solo se lograron prácticamente al inicio del tratamiento, ya que después no se obtuvo un pH en el cual el Zn pudiera precipitar.
<b>Cd</b>	<b>Soluble en ácido</b>	El cadmio se encontró en un 61 % y 71 % en esta fracción para DAM real y para artificial, entre 10 % y 20 % menos que el zinc, y también va en contra de la hipótesis propuesta, acerca de la preferencia de este metal por los oxihidróxidos de hierro. Según la teoría de ácidos y bases duros y blandos, los ácidos duros tienen preferencia por las bases duras y los ácidos blandos por las bases blandas, así que, los carbonatos de la caliza, clasificados como bases duras, tendrán una mayor afinidad por los iones $Zn^{2+}$ que por los iones $Cd^{2+}$ (ácidos medio y blando, respectivamente), por lo que la cantidad de zinc en la fracción soluble en ácido, se puede atribuir a la afinidad mayor del zinc por los carbonatos en comparación con el cadmio. Otra posibilidad es la formación de una fase precipitada entre los carbonatos y el cadmio, pero de menor estabilidad que el mineral otavita, puesto que, con un medio medianamente ácido, tuvo que haberse solubilizado en su mayoría, es por ello que se presentan altos porcentajes de Cd en esta fracción, una tendencia muy similar a la presentada por el Zn.
	<b>Reducible</b>	En promedio, un 24 % quedó en esta fracción, cuyo porcentaje es aproximadamente 4 veces mayor que el zinc, lo que indica la preferencia del cadmio por los oxihidróxidos de hierro, de tal forma que la movilidad del zinc, es mayor a la del cadmio (Hu et al. 2006).
	<b>Oxidable</b>	Al igual que el zinc, la porción de cadmio que se presentó en esta fracción, probablemente fue sobre la celulosa del aserrín. La cantidad fue 7.1 % y 4.7 %, para DAM real y artificial.
	<b>Residual</b>	Finalmente se obtuvo un 7.1 % y 0.7 % de cadmio en la fracción residual. Esta fracción representa a aquellas estructuras cristalinas estables, y con base en los diagramas de solubilidad, el mineral otavita ( $CdCO_3$ ) sería el más probable en precipitar, por lo que se le atribuiría la cantidad de Cd a esta especie.

*Tabla 30. Discusión sobre las fases probables en donde se encontrarían los elementos de estudios con base en la fracción en donde se obtuvieron.*

Además de las cuatro fracciones ya vistas, existen otras más como lo son: la soluble en agua, la solución del suelo, la intercambiabile, intercambiabile específicamente sorbida, residual pseudototal y la residual total. Por lo tanto, se debe de considerar que, en una extracción secuencial con más

etapas, cada una de estas también tendrá un aporte que pudiera ser o no significativo. En el caso de este proyecto, la fracción soluble en ácido probablemente tendría una división significativa en fracciones más lábiles como la soluble en agua y la intercambiable, sin embargo, para reducir el número de muestras, se optó por delimitar la extracción a 4 fracciones, dejando para estudios futuros la realización de una extracción con un mayor número de etapas.

La movilidad de los EPT's retenidos en el aserrín y las rocas, estará en función de la zona en donde se implemente el sistema de tratamiento. Si en un futuro se pretende establecer este tipo de sistemas en las presas de jales abandonadas de Zimapán, se deben de considerar los factores que podrían propiciar el aumento en la movilidad de los EPT's. En la tabla siguiente se describen los elementos cercanos a las presas de jales que provocarían dicho aumento.

Fracción soluble en ácido	Fracción reducible	Fracción oxidable	Fracción residual
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lluvia común.</li> <li>• Lluvia ácida.</li> <li>• Intemperización de las calizas.</li> <li>• Un exceso de DAM sobre el sistema de tratamiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materia orgánica proveniente de los riachuelos cercanos.</li> <li>• Actividad bacteriana natural.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxígeno del Aire y agua.</li> <li>• Actividad bacteriana natural.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fracción más estable con la que se evitaría la movilidad en condiciones naturales y ambientales.</li> </ul>

Tabla 31. Factores que propiciarían la movilidad de Fe, As, Zn y Cd, según la fracción en la que se encuentren

Por lo tanto, el zinc y el cadmio corresponden a los metales que presentarían mayor movilidad con el sistema de tratamiento, puesto que en mayor proporción se encuentran asociados a la fracción soluble en ácido, a menos que no existan eventos de lluvia continuos. Posteriormente seguirían el arsénico y el hierro, respectivamente, pues una amplia porción de estos dos elementos se asocia a la fracción oxidable, la cual es fácilmente móvil en presencia de oxígeno y agua, dos sustancias habituales en las presas de jales abandonadas, ya que se encuentran al aire libre.

#### **4.5. Difracción de rayos X**

La técnica se aplicó a 3 muestras de roca caliza: roca sin tratamiento, roca con DAM real y roca con DAM artificial. Se incluyó la roca pura debido a que, durante la interpretación de los difractogramas de las rocas con tratamiento, se encontraron picos con posibles fases cristalinas que no formaban parte del material parental, por lo que fue necesario obtener el difractograma de la roca pura para afirmar o refutar que los picos pudieran ser de alguna fase mineral que se formó durante los tratamientos del DAM.

Los difractogramas se muestran a continuación y el análisis de estos se encuentra a continuación:

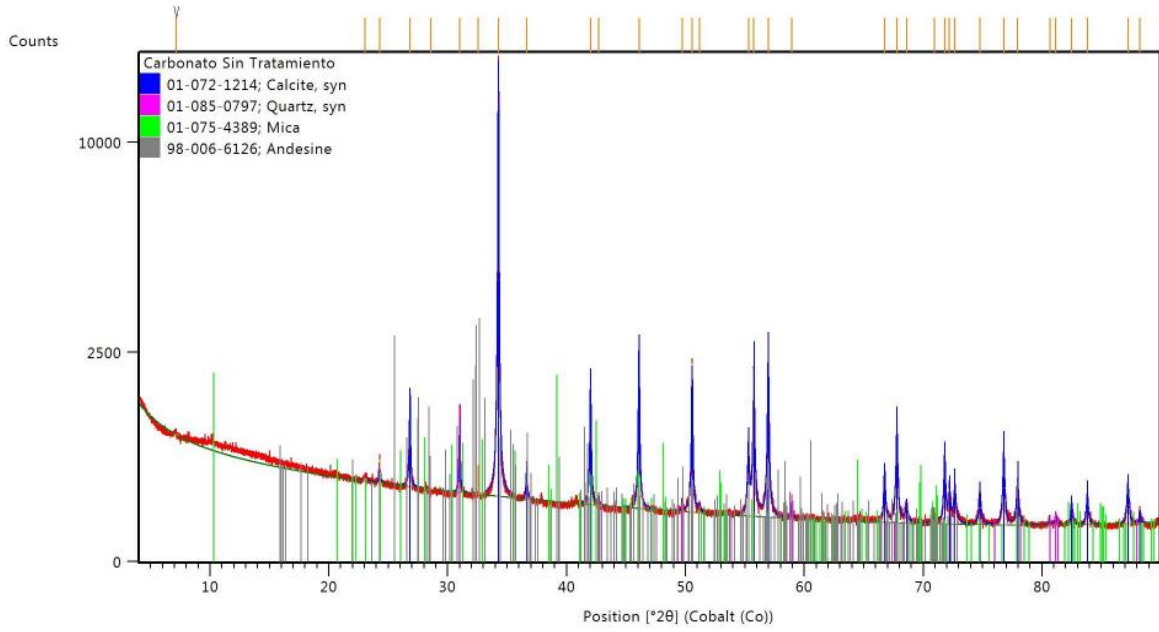


Figura 49. Difractograma correspondiente a la roca caliza sin tratamiento de DAM.

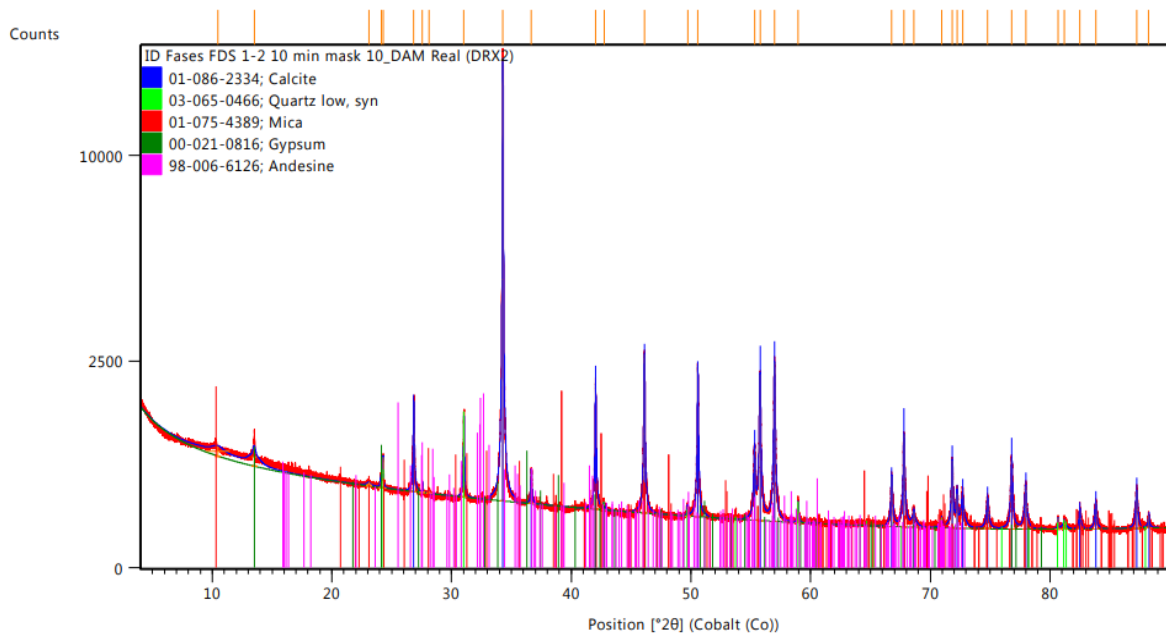


Figura 50. Difractograma de la roca caliza utilizada para el tratamiento de DAM real.

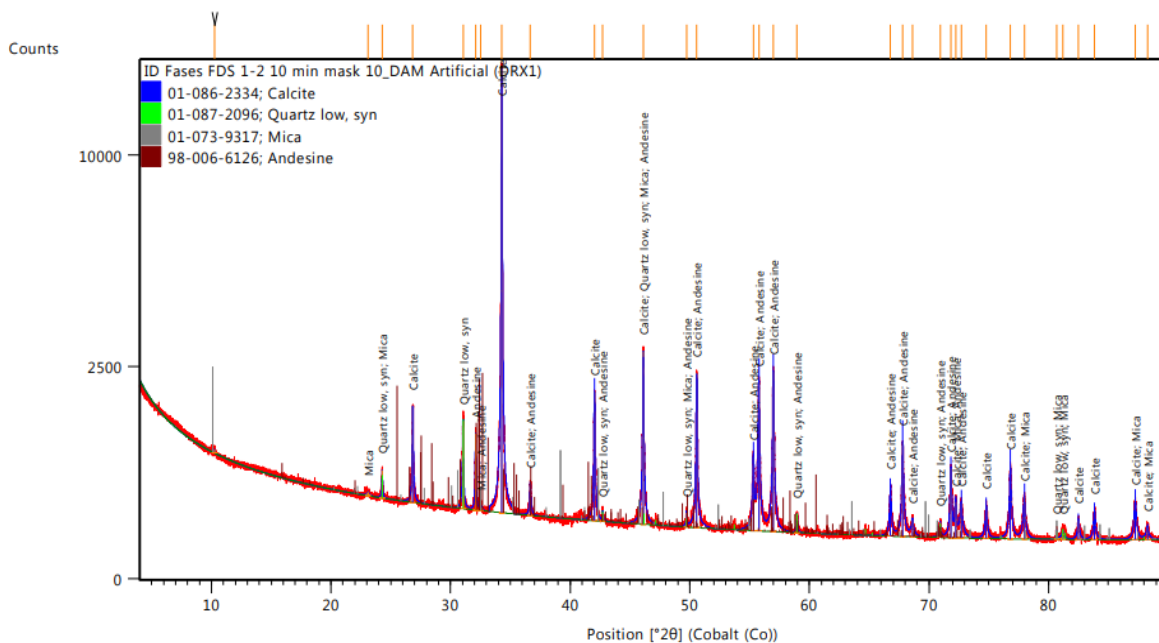


Figura 51. Difractograma obtenido con la roca caliza proveniente del tratamiento con DAM artificial.

Muestra	Fases identificadas	SemiQuantRIR (%)	Observaciones
<b>Roca sin tratamiento</b>	I. Calcita: $\text{CaCO}_3$	I. 90	En el caso de los feldespatos, se toman como fases por confirmar con mediciones más lentas o bien otras metodologías.
	II. Cuarzo: $\text{SiO}_2$	II. 3	
	III. Filosilicatos $a \approx 10 \text{ \AA}$ de tipo mica	III. 3	
	IV. Posibles trazas de feldespatos	IV. 2	
	V. Trazas de filossilicatos $a \approx 14 \text{ \AA}$ pbb de tipo esmectita	V. 2	
<b>Roca con DAM real</b>	I. Calcita: $\text{CaCO}_3$	I. 92	Con respecto a la muestra sin tratamiento, parecen desaparecer las trazas de filossilicatos tipo esmectita $a \approx 14 \text{ \AA}$ .
	II. Cuarzo: $\text{SiO}_2$	II. 3	
	III. Filosilicatos $a \approx 10 \text{ \AA}$ de tipo mica	III. 3	
	IV. Posibles trazas de feldespatos	IV. 2	
<b>Roca con DAM artificial</b>	I. Calcita: $\text{CaCO}_3$	I. 86	Se destaca la aparición de yeso. Tampoco se observan las trazas de filossilicatos.
	II. Cuarzo: $\text{SiO}_2$	II. 4	
	III. Filosilicatos $a \approx 10 \text{ \AA}$ de tipo mica	III. 3	

IV.	Yeso: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IV.	5
V.	Posibles trazas de feldespatos	V.	2

*Tabla 32. Interpretación mineralógica de los 3 difractogramas.*

En los 3 difractogramas se observa la presencia de carbonato de calcio, cuarzo, micas y posibles feldespatos, con lo cual se puede concluir que todos estos provienen de la roca caliza utilizada en este proyecto.

En cuanto a la única diferencia que se obtuvo en los difractogramas de tratamiento, fue la aparición de yeso en el tratamiento con DAM real, este mineral era esperado dentro de las fases formadas, pues la elevada concentración de sulfatos en el DAM, así como la constante formación del ion calcio (II), producirán el sulfato de calcio correspondiente al yeso, puesto que en un trabajo previo sobre la utilización de las mismas rocas para remediar el DAM, se encontró de igual forma este mineral (Rosales César 2016).

En el subcapítulo 4.2 se discutió sobre las posibles fases minerales entre Fe, As, Zn y Cd, que podrían formarse en diferentes intervalos de pH, por lo que se pretendía comparar entre las especies teóricas y las reales, sin embargo, no se lograron identificar, lo cual pudo deberse a dos razones. La primera y de mayor trascendencia es que las concentraciones de los minerales en la muestra fueron muy bajas, es decir, menores al límite de cuantificación de la técnica (1.0%), lo cual se puede demostrar a partir de los valores de masa de cada elemento y la masa inicial en la extracción secuencial. Con dichos valores de masa se calculó el porcentaje de cada elemento en la roca, los cuales se plasman en la Tabla 33, en la cual es evidente que a excepción del hierro, todos los demás elementos presentan un porcentaje en masa menor al 1 %, tanto como átomos independientes y como posibles estructuras cristalinas según los diagramas de solubilidad presentados en el subcapítulo 5.2. Para poder cuantificar las cantidades anteriores, sería necesario utilizar alguna técnica que permita identificar las fases que se encuentran muy diluidas, como la absorción de rayos X (XAS), o también, generar una muestra que se encuentre más concentrada en los minerales, y esto se lograría dejando pasar un volumen mayor de DAM al sistema de tratamiento, y no únicamente dos litros de disolución.

La segunda suposición por lo que no se logró identificar alguna fase mineral, es debido a que el proceso de precipitación fue rápido, y, por ende, los minerales no maduraron lo suficiente y el precipitado quedó como partículas muy finas y/o poco cristalinas, tal como se comentó en el subcapítulo 2.5, por lo tanto, sería necesario abordar el problema con la técnica XAS (Absorción de rayos X), para tratar de identificar aquellas fases poco cristalinas que no lograrían verse con DRX. Dentro de esta opción se encuentran las fases minerales de hierro, pues a pesar de que representan más del 1 % del total de la masa, no se lograron identificar con esta técnica.

Tratamiento	Elemento	% <sub>m/m</sub> como átomo	% <sub>m/m</sub> como mineral	Mineral correspondiente
<b>DAM real</b>	Fe	3.75	5.37	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Fe	-	12.95	FeAsO <sub>4</sub>
	As	0.15	0.38	
	Zn	0.097	0.35	Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	Cd	0.0056	0.0086	CdCO <sub>3</sub>
<b>DAM artificial</b>	Fe	1.68	2.41	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Fe	-	5.80	FeAsO <sub>4</sub>
	As	0.33	0.85	
	Zn	0.094	0.34	Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	Cd	0.12	0.18	CdCO <sub>3</sub>

*Tabla 33. Porcentajes en masa de cada uno de los elementos sobre la roca caliza, como átomos y como posibles minerales.*

Los cálculos del porcentaje en masa se basaron asumiendo que la masa de cada EPT provenía únicamente de la roca caliza, por lo que se realizó el cálculo con la masa de 0.25 g de roca y no con 1.0 g de muestra, ya que el resto correspondía a aserrín, y en este proyecto no se abordó una extracción de roca y aserrín por separado. Aun con el cálculo sobre 0.25 g, los porcentajes en masa no superan el 1 % en masa que se acepta como mínimo para identificar a las fases minerales por DRX.

## **5. CONCLUSIONES**

Los sistemas de tratamiento contruidos a partir de una mezcla de aserrín y calizas funcionan de forma más eficiente que aquellos basados únicamente en rocas, puesto que se logró aumentar la permeabilidad hasta que las concentraciones de entrada fueran igual a las de salida para los EPT's estudiados, comparado con sistemas compuestos exclusivamente por rocas en los que en menos de 1 minuto se comenzó a tapar el sistema por la presencia los precipitados de hierro.

La eficiencia del sistema de tratamiento tiene una relación directa con el tamaño de partícula de las calizas y la cantidad de roca que se empaca en una columna, siendo el primero el de mayor impacto, pues un cambio de aproximadamente un milímetro en el diámetro de la roca puede provocar un aumento en la retención de hierro de hasta 200 % cuando va de 2.5 mm a 1.5 mm, y de hasta el 500 % cuando va de 1.5 mm a 0.75 mm, aproximadamente. No obstante, existe un límite inferior en el diámetro, dentro del cual, el sistema pierde la permeabilidad con mayor facilidad y por lo tanto, no sería adecuado construir sistemas de tratamiento con tamaños de roca menores a este valor. Para las pruebas que se realizaron en este proyecto, el tamaño mínimo correspondía a un diámetro de roca menor a 0.5 mm.

A través de un análisis multivariante de la varianza y del fraccionamiento geoquímico, se demostró que el arsénico se encuentra correlacionado con el hierro cuando ocurre la remoción de ambos durante el tratamiento en columna, no así el cadmio ni el zinc, puesto que la relación que guardan con el hierro es inversamente proporcional en cuanto a porcentajes de remoción se refiere, y que además, ambos metales se encuentran mayormente asociados a la fracción carbonatada, y no a la reducible (oxihidróxidos de hierro), como se planteó en las hipótesis. También se demostró que no existe relación significativa entre As, Cd, Zn y sus combinaciones, por lo que es indiferente si un DAM contiene a estos 3 elementos o no contiene alguno, pues la retención de estos será invariable.

En cuanto a la estabilidad de los EPT's, el zinc y el cadmio son los metales que podrían presentar mayor movilidad, seguidos del arsénico y el hierro, por lo que se propondrán nuevas variables para que los 4 EPT's se asocien a fracciones de mayor estabilidad en condiciones naturales.

La modelación matemática no correspondió exactamente a la respuesta del DAM real, sin embargo, se puede mejorar tomando en cuenta la especiación de los EPT's, el número de niveles en el diseño experimental, la reproducibilidad en la construcción de las columnas y los iones del DAM real que pueden interferir en la retención.

Se requiere de una técnica analítica de mayor resolución, para lograr identificar las fases minerales cristalinas o poco cristalinas, o en menor porcentaje en masa, para confirmar o descartar cuáles forman y así proponer alguna adecuación al sistema para favorecer su formación.

A pesar de que el proyecto se ha planteado para la remediación de DAM proveniente de presas de jales abandonadas, los sistemas de tratamiento generados podrían extrapolarse para DAM generado en presas de jales activas e incluso para minas que actualmente se encuentran operando o totalmente cerradas.

## **6. SUGERENCIAS**

La mezcla de roca aserrín podría ser una opción adecuada para la extracción de hierro, zinc, cadmio o arsénico, ya que después de que se ha agotado la capacidad del sistema para retener estos elementos, es posible realizar una separación a través de las técnicas adecuadas, de tal forma que se aprovechen los mismos para una aplicación con beneficio económico. Además, es posible separar físicamente el aserrín, con el objetivo de reutilizarlo para construir otras barreras permeables.

Se debe de considerar que el uso de roca caliza para el tratamiento no es un proceso sustentable, debido a que la explotación del material no tendría una recuperación de este y extrapolando hacia el futuro, eventualmente las calizas se irían agotando, lo que traería como consecuencia inmediata a la pérdida del equilibrio del ecosistema, el desplazamiento de posible fauna en esta zona y cambios en el crecimiento de la flora, por lo que la explotación de roca caliza para remediar el DAM no se tiene que considerar como una solución absoluta al problema de contaminación, ya que el trabajo de los futuros investigadores es el de aprovechar los jales para actividades que no impliquen la liberación de los EPT's al ambiente.

En un diseño experimental más completo, se pueden probar como factores: el flujo de entrada o tiempo de residencia, tamaño de partícula del aserrín, altura de las columnas, materiales permeables (mantillo del suelo), EPT's diferentes etc. Así como probar más niveles para el tamaño de partícula y para las concentraciones de los EPT's.

Aprovechar la materia orgánica del aserrín, para darle un pretratamiento en donde se logre realizar un crecimiento bacteriano que pueda ayudar a la reducción de los sulfatos del medio y con esto se propicie la precipitación de los sulfuros metálicos correspondientes.

Uno de los experimentos por medio del cual se puede obtener información relevante para llevar a campo el sistema de tratamiento, es a través de una red conjunta en donde en tiempo real se haga pasar agua a jales oxidados, de tal forma que el lixiviado resultante pase por el sistema de tratamiento y se puedan tomar muestras antes y después de la remediación, para simular en tiempo real, lo que podría ocurrir durante el periodo de lluvias en una zona con jales abandonados, además de que dicho experimento se evaluaría de forma temporal, es decir, emulando lluvias eventuales y también de forma constante.



## 7. ANEXOS

### 7.0. *Descripción detallada de la extracción secuencial por el método BCR SES*

#### 7.0.1. *Fracción soluble en ácido e intercambiable*

Se prepararon 200 mL de una disolución de ácido acético de concentración 0.11 mol/L, cuyo pH es semejante a 2.85, a partir de ácido acético glacial.

Se pesaron 0.75 g de aserrín y 0.25 g de roca caliza, cuya mezcla se transfirió a matraces Erlenmeyer y a cada uno se le adicionó 40 mL de la disolución de ácido acético preparada previamente. Las mezclas se pusieron en agitación a 200 rpm durante por 16 horas y transcurrido ese tiempo, se vertieron en tubos de plástico para llevar a cabo la centrifugación a 200 rpm por 15 minutos. La disolución resultante de transfirió a un matraz volumétrico de 100.0 mL y se enrasó con agua desionizada.

#### 7.0.2. *Fracción reducible*

Se prepararon 200 mL de una disolución de clorhidrato de hidroxilamina de concentración 0.5 mol/L a pH semejante a 1.5, ajustado con una disolución de ácido nítrico concentrado.

Los residuos sólidos de la extracción anterior se transfirieron a los matraces Erlenmeyer con ayuda de 40 mL de la disolución de clorhidrato de hidroxilamina, para que después se pusieran en agitación durante 16 horas a 200 rpm. Una vez que terminó la agitación se transfirieron las mezclas a tubos Falcon que se colocaron en la centrifuga para llevar a cabo la separación a 200 rpm durante 15 minutos. Luego se procedió a hacer lo mismo que en el caso anterior.

#### 7.0.3. *Fracción oxidable*

Se prepararon 200 mL de una disolución de acetato de amonio de concentración 1.0 mol/L con pH igual a 2, ajustado con una disolución de ácido nítrico 2.0 mol/L.

Los residuos sólidos de la extracción anterior se transfirieron a los matraces Erlenmeyer utilizados en las demás etapas con ayuda de 10 mL de peróxido de hidrógeno al 30%, las mezclas se dejaron en agitación a 200 rpm durante una hora y transcurrido ese tiempo se llevaron a calentamiento en una parrilla de agitación a 80 °C hasta que se observara un volumen de aproximadamente 5 mL; inmediatamente se agregaron 10 mL más de peróxido de hidrógeno y se mantuvieron las mezclas en calentamiento a la misma temperatura hasta llegar a un volumen de aproximadamente 1 mL, todo el proceso se llevó a cabo en aproximadamente 3 horas. Terminado el calentamiento, se dejaron enfriar los residuos y se agregaron 50 mL de la disolución de acetato de amonio para posteriormente dejar en agitación a 200 rpm durante 16 horas. Los pasos siguientes fueron los mismos que para las fracciones anteriores.

### 7.0.4. Fracción residual

Se prepararon aproximadamente 100 mL de agua regia con 75 mL de ácido clorhídrico y 25 mL de ácido nítrico concentrados.

Los residuos sólidos generados en la extracción anterior se transfirieron a tubos especializados para horno de microondas (vessels) con la ayuda de 20 mL de agua regia. Se taparon los tubos y se introdujeron al horno de microondas marca Mars Xpress, a 180 °C durante 35 minutos, en un programa de temperatura preestablecido, para llevar a cabo la digestión de las muestras; se sacaron las muestras del horno y se dejaron enfriar. La mezcla restante se pasó a través de un embudo con papel filtro Whatman 4 y el líquido fue recolectado en matraces volumétricos de 50.0 mL, finalmente se agregó agua desionizada hasta llegar a la marca del aforo. Durante el agregado de agua regia se genera una gran cantidad de espuma, por lo que se sugiere que se vaya añadiendo cada mililitro, de esta forma se evita el riesgo de que la muestra se proyecte y, por lo tanto, se pierda al salirse de los tubos.

### 7.1. Datos obtenidos para construir el gráfico de durabilidad

Tratamiento	Tiempo (min)	Concentración de hierro (mg/L)	pH
1	0	5.9	6.05
2	5	25.5	2.52
3	10	61.5	2.53
4	15	80.5	2.55
5	20	72	2.55
6	30	105	2.53
7	40	112	2.56
8	50	115	2.54
9	60	117	2.56
10	70	135	2.53
11	80	137	2.55
12	90	139	2.56
13	100	151	2.55
14	110	147	2.56
15	120	140	2.55
16	123	163	2.55

Tabla 34. Datos de concentraciones y pH durante el tratamiento para determinar el volumen máximo de DAM que se puede tratar con la columna de tratamiento.

## 7.2. Datos de concentraciones en la extracción secuencial.

DAM REAL		Fracción Soluble en ácido (mg/L)	Fracción reducible (mg/L)	Fracción oxidable (mg/L)	Fracción residual (mg/L)
Réplica 1	Fe	0.58	38.75	40	29.75
	As	0.042	0.7406	2.67	0.49
	Zn	2.2	0.18	0.26	0.11
	Cd	0.09	0.03	0.01	0.02
Réplica 2	Fe	0.51	39	39.75	28.25
	As	-	-	-	-
	Zn	2.1	0.19	0.22	0.10
	Cd	0.08	0.04	0.01	0.02
DAM REAL		Fracción Soluble en ácido (mg/L)	Fracción reducible (mg/L)	Fracción oxidable (mg/L)	Fracción residual (mg/L)
Réplica 1	Fe	0.34	15.0	19.3	14.7
	As	0.16	3.16	4.71	0.39
	Zn	1.95	0.132	0.22	0.09
	Cd	2.05	0.675	0.13	0.04
Réplica 2	Fe	0.5	15.4	18.9	14.6
	As	-	-	-	-
	Zn	1.95	0.130	0.23	0.08
	Cd	2.15	0.70	0.14	0.04

*Tabla 35. Concentraciones de las disoluciones obtenidas después de cada una de las etapas de la extracción secuencial, para el tratamiento con DAM real y artificial, con sus respectivas réplicas. El arsénico no tuvo medición de réplica debido a que con la técnica solo se puede medir un número de muestras limitado, y la repetibilidad se vería afectada.*

### 7.3. Variables de respuesta del segundo diseño experimental expresadas como porcentajes de remoción

Tratamiento	Ci Fe	Ci As	Ci Zn	Ci Cd	%R Fe	%R As	%R Zn	%R Cd
T1	183	65.8	82.3	64.7	91.3	98.6	14.9	25.8
T2	183	65.8	82.3	0.0	89.1	99.8	17.4	0.0
T3	183	65.8	0.0	64.7	91.3	99.9	0.0	22.7
T4	183	65.8	0.0	0.0	90.8	99.9	0.0	0.0
T5	183	0.0	82.3	64.7	89.2	0.0	17.4	28.9
T6	183	0.0	82.3	0.0	89.0	0.0	19.8	0.0
T7	183	0.0	0.0	64.7	91.5	0.0	0.0	25.8
T8	183	0.0	0.0	0.0	88.6	0.0	0.0	0.0
T9	0.0	65.8	82.3	64.7	0.0	24.4	53.8	61.4
T10	0.0	65.8	82.3	0.0	0.0	27.5	58.7	0.0
T11	0.0	65.8	0.0	64.7	0.0	14.5	0.0	73.7
T12	0.0	65.8	0.0	0.0	0.0	7.4	0.0	0.0
T13	0.0	0.0	82.3	64.7	0.0	0.0	51.4	58.3
T14	0.0	0.0	82.3	0.0	0.0	0.0	30.7	0.0
T15	0.0	0.0	0.0	64.7	0.0	0.0	0.0	67.5
T16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabla 36. Datos de los factores (mg/L) y las respuestas (%) del segundo diseño experimental, en donde se aprecia de forma más clara la influencia positiva del Fe en la retención de As y negativa en la retención del zinc y del cadmio.

## 7.4. Diagramas de superficie de respuesta no significativos en el segundo diseño experimental.

### 7.4.1. Hierro

Diagrama de superficie de respuesta para hierro con Zn y As como factores

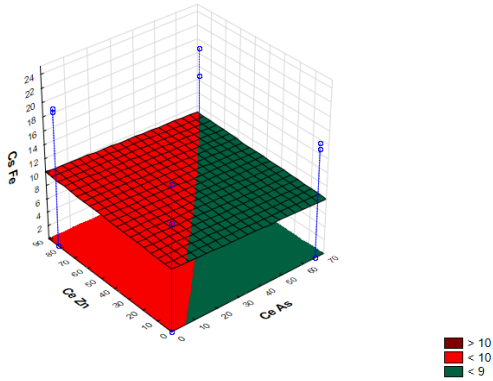


Diagrama de superficie de respuesta para hierro con Cd y As como factores

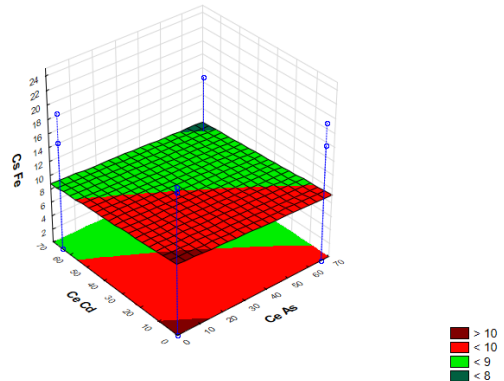


Diagrama de superficie de respuesta para hierro con Cd y Zn como factores

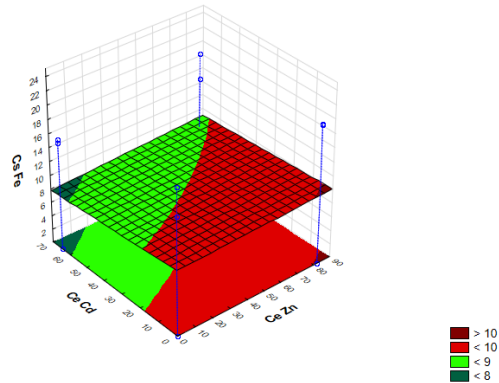


Figura 52, Figura 53 y Figura 54. Diagramas de superficie de respuesta no significativos en el segundo diseño experimental para la concentración de hierro de salida como respuesta. De derecha a izquierda, de arriba abajo se aprecian los diagramas con las concentraciones de entrada de Zn y As, Cd y As, Cd y Zn, como factores, respectivamente.

## 7.4.2. Arsénico

Diagrama de superficie de respuesta para arsénico con Zn y As como factores

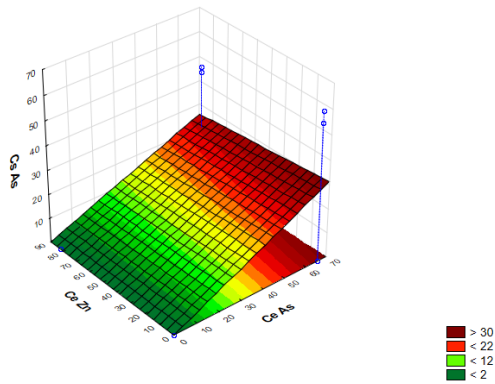


Diagrama de superficie de respuesta para arsénico con Cd y As como factores

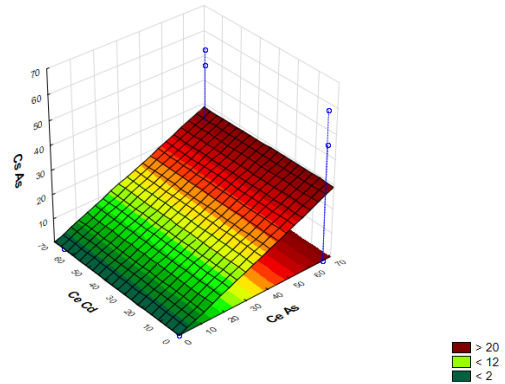


Diagrama de superficie de respuesta para arsénico con Zn y Fe como factores

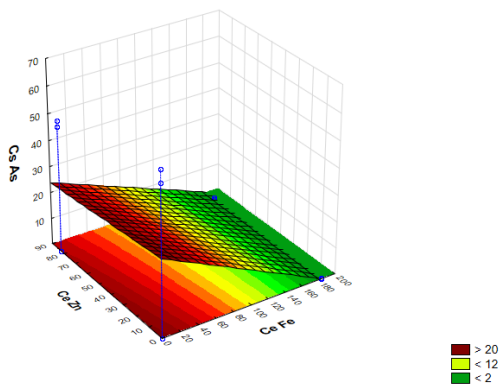


Diagrama de superficie de respuesta para arsénico con Cd y Fe como factores

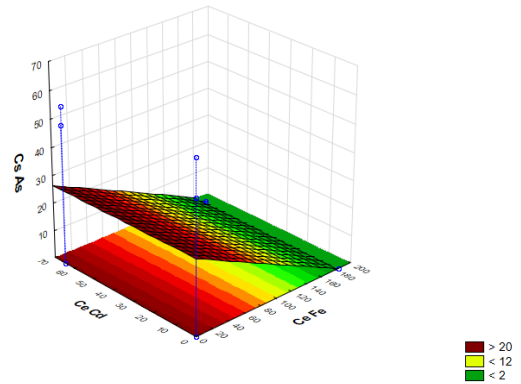


Diagrama de superficie de respuesta para arsénico con Cd y Zn como factores

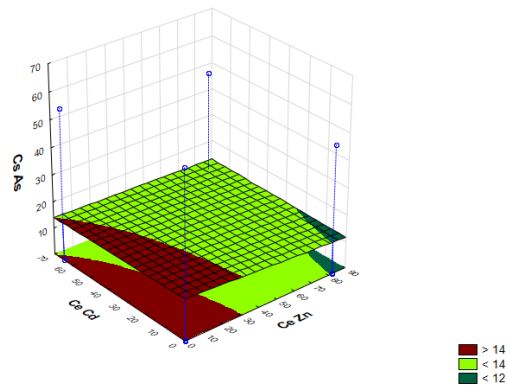


Figura 55, Figura 56, Figura 57, Figura 58 y Figura 59. Diagramas de superficie de respuesta no significativos en el segundo diseño experimental para la concentración de arsénico de salida como respuesta. De derecha a izquierda, de arriba abajo se aprecian los diagramas con las concentraciones de entrada de Zn y As, Cd y As, Fe y Zn, Cd y Zn, Cd y Fe, como factores, respectivamente.

### 7.4.3. Zinc

Diagrama de superficie de respuesta para zinc con As y Zn como factores

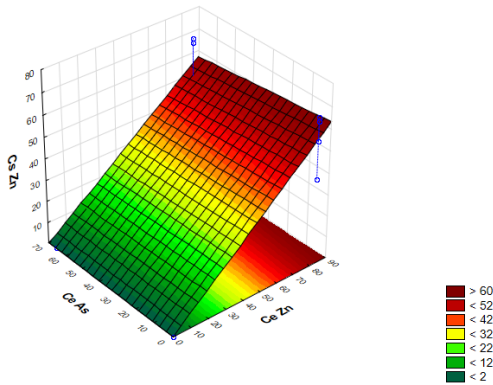


Diagrama de superficie de respuesta para zinc con Cd y Zn como factores

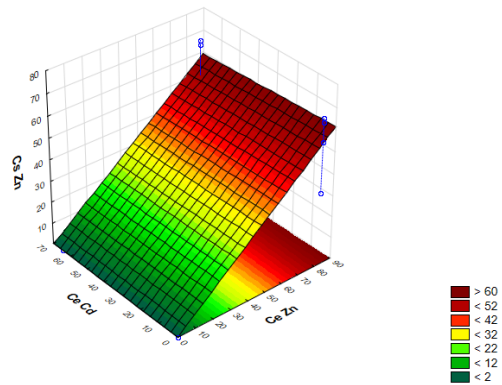


Diagrama de superficie de respuesta para zinc con As y Fe como factores

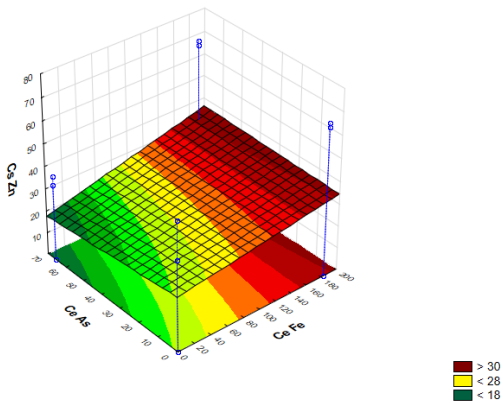


Diagrama de superficie de respuesta para zinc con Cd y Fe como factores

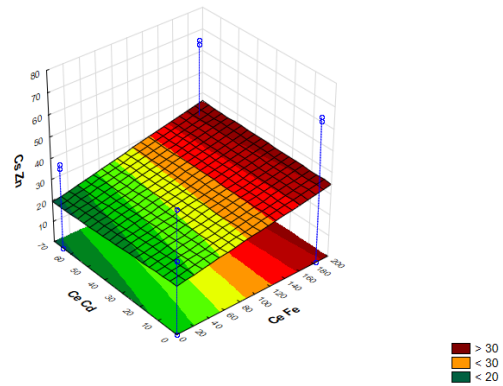


Diagrama de superficie de respuesta para zinc con Cd y As como factores

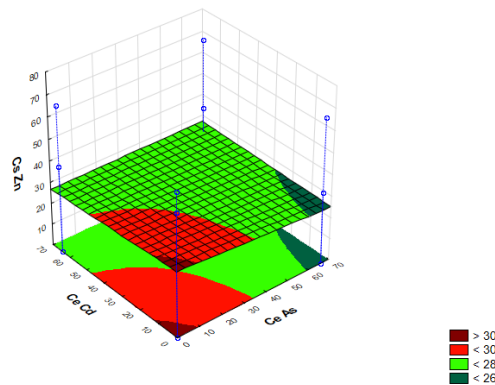


Figura 60, Figura 61, Figura 62, Figura 63 y Figura 64. Diagramas de superficie de respuesta no significativos en el segundo diseño experimental para la concentración de zinc de salida como respuesta. De derecha a izquierda, de arriba abajo se aprecian los diagramas con las concentraciones de entrada de Zn y As, Cd y Zn, Fe y As, Cd y Fe, Cd y As, como factores, respectivamente.

### 7.4.4. Cadmio

Diagrama de superficie de respuesta para cadmio con As y Cd como factores

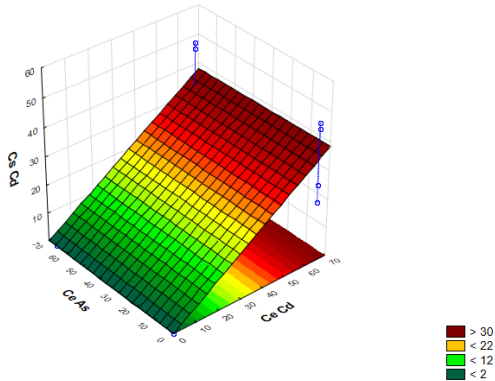


Diagrama de superficie de respuesta para cadmio con Zn y Cd como factores

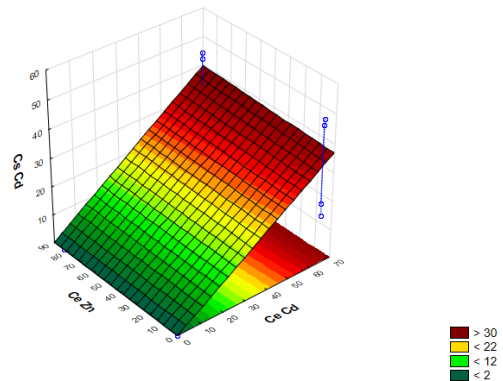


Diagrama de superficie de respuesta para cadmio con As y Fe como factores

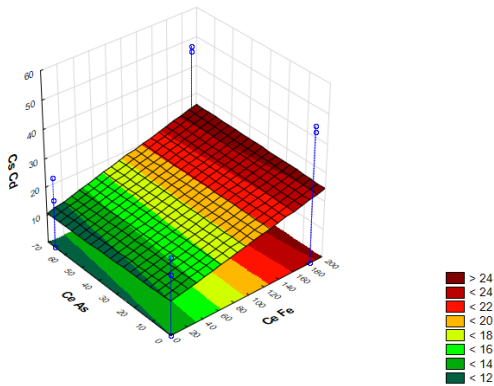


Diagrama de superficie de respuesta para cadmio con Zn y Fe como factores

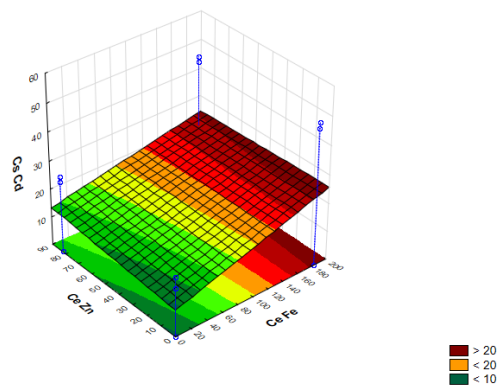


Diagrama de superficie de respuesta para cadmio con Zn y As como factores

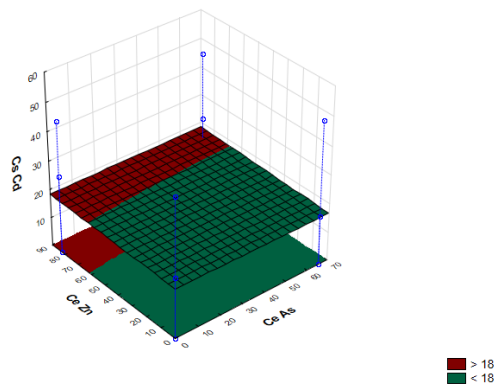


Figura 65, Figura 66, Figura 67, Figura 68 y Figura 69. Diagramas de superficie de respuesta no significativos en el segundo diseño experimental para la concentración de cadmio de salida como respuesta. De derecha a izquierda, de arriba abajo se aprecian los diagramas con las concentraciones de entrada de Cd y As, Zn y Cd, As y Fe, Zn y As, Zn y Fe, como factores, respectivamente.



## 8. REFERENCIAS

- Abdel Salam, Omar E., Neama A. Reiad, and Maha M. ElShafei. 2011. "A Study of the Removal Characteristics of Heavy Metals from Wastewater by Low-Cost Adsorbents." *Journal of Advanced Research* 2(4):297–303.
- Ahnstrom, Z. S. and D. R. Parker. 2010. "Development and Assessment of a Sequential Extraction Procedure for the Fractionation of Soil Cadmium." *Soil Science Society of America Journal*.
- Alarcón, Rodrigo, Jenny Gaviria, and Bernhard Dold. 2014. "Liberation of Adsorbed and Co-Precipitated Arsenic from Jarosite, Schwertmannite, Ferrihydrite, and Goethite in Seawater." *Minerals* 4(3):603–20. Retrieved (<http://www.mdpi.com/2075-163X/4/3/603/>).
- Armienta, M. A. et al. 1993. *Estudio de Reconocimiento de La Contaminación Por Arsénico En La Zona de Zimapán, Hidalgo*. México.
- Armienta, M. a. and R. Rodríguez. 1996. "Arsénico En El Valle de Zimapán (México). Problemática Ambiental." *MAPFRE Seguridad* (63):33–43.
- Armienta, M. A., G. Villaseñor, R. Rodriguez, L. K. Ongley, and H. Mango. 2001. "The Role of Arsenic-Bearing Rocks in Groundwater Pollution at Zimapán Valley, México." *Environmental Geology* 40(4–5):571–81. Retrieved (<http://link.springer.com/10.1007/s002540000220>).
- Arunachalam, J., H. Emons, B. Krasnodebska, and C. Mohl. 1996. "Sequential Extraction Studies on Homogenized Forest Soil Samples." *Science of the Total Environment*.
- Asta, María P., Jordi Cama, María Martínez, and Javier Giménez. 2009. "Arsenic Removal by Goethite and Jarosite in Acidic Conditions and Its Environmental Implications." *Journal of Hazardous Materials* 171(1–3):965–72.
- Bakatula, E. N. et al. 2014. "Biosorption of Trace Elements from Aqueous Systems in Gold Mining Sites by the Filamentous Green Algae (Oedogonium Sp.)." *Journal of Geochemical Exploration* 144(PC):492–503.
- Baker, M. J., D. W. Blowes, and C. J. Ptacek. 1997. "Phosphorous Adsorption and Precipitation in a Permeable Reactive Wall: Applications for Wastewater Disposal Systems." *Land Contamination and Reclamation* 5(3):189–93.
- Barros, Raúl J., Cláudia Jesus, Mónica Martins, and M. Clara Costa. 2009. "Marble Stone Processing Powder Residue as Chemical Adjuvant for the Biologic Treatment of Acid Mine Drainage." *Process Biochemistry* 44(4):477–80.
- Beckett, P. H. T. 1989. "The Use of Extractants in Studies on Trace Metals in Soils, Sewage Sludges, and Sludge-Treated Soils." Pp. 143–76 in. Retrieved ([http://link.springer.com/10.1007/978-1-4612-3532-3\\_3](http://link.springer.com/10.1007/978-1-4612-3532-3_3)).
- Bejan, Dorin and Nigel J. Bunce. 2015. "Acid Mine Drainage: Electrochemical Approaches to Prevention and Remediation of Acidity and Toxic Metals." *Journal of Applied Electrochemistry* 45(12):1239–54.
- Benner, S. G., D. W. Blowes, W. D. Gould, R. B. Herbert, and C. J. Ptacek. 1999. "Geochemistry of a Permeable Reactive Barrier for Metals and Acid Mine Drainage." *Environmental Science and Technology* 33(16):2793–99.

- Bernier, Louis R., Michel Aubertin, Anne-marie Dagenais, and Bruno Bussière. 2000. "Limestone Drain Design Criteria in AMD Passive Treatment : Theory , Practice and Hydrogeochemistry Monitoring at Lorraine Mine Site , Temiscamingue ." 9(514). Retrieved (<http://www.polymtl.ca/enviro-geremi/pdf/articles/LimestonedrainsLorraineSite.PDF>).
- Berrow, M. L. and R. L. Mitchell. 1980. "Location of Trace Elements in Soil Profiles: Total and Extractable Contents of Individual Horizons." *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences* 71(02):103–21. Retrieved ([http://www.journals.cambridge.org/abstract\\_S0263593300013547](http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0263593300013547)).
- Blowes, D. W. and C. J. Ptacek. 1992. "Geochemical Remediation of Groundwater by Permeable Reactive Walls: Removal of Chromate by Reaction with Iron-Bearing Solids." Pp. 214–16 in. Dallas, Texas.
- Blowes, David W. et al. 2000. "Treatment of Inorganic Contaminants Using Permeable Reactive Barriers." *Journal of Contaminant Hydrology* 45(1–2):123–37.
- Blowes, David W., Carol J. Ptacek, and John L. Jambor. 1997. "In-Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies." *Environmental Science & Technology* 31(12):3348–57. Retrieved (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es960844b>).
- Blowes, David W., Eric J. Reardon, John L. Jambor, and John A. Cherry. 1991. "The Formation and Potential Importance of Cemented Layers in Inactive Sulfide Mine Tailings." 55:965–78.
- Buzzi, Daniella Cardoso, Lucas Stéphanio Viegas, Marco Antônio Siqueira Rodrigues, Andréa Moura Bernardes, and Jorge Alberto Soares Tenório. 2013. "Water Recovery from Acid Mine Drainage by Electrodialysis." *Minerals Engineering* 40:82–89. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687512002750>).
- Cantrell, Kirk J., Daniel I. Kaplan, and Thomas W. Wietsma. 1995. "Zero-Valent Iron for the in Situ Remediation of Selected Metals in Groundwater." *Journal of Hazardous Materials* 42(2):201–12. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/030438949500016N>).
- Castillo, Julio et al. 2012. "Biologically-Induced Precipitation of Sphalerite-Wurtzite Nanoparticles by Sulfate-Reducing Bacteria: Implications for Acid Mine Drainage Treatment." *Science of the Total Environment* 423:176–84.
- Chao, T. T. 1972. "Selective Dissolution of Manganese Oxides from Soils and Sediments with Acidified Hydroxylamine Hydrochloride." *Soil Science Society of America Journal* 36(5):764. Retrieved (<https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/36/5/SS0360050764>).
- Chaparro Leal, Laura Teresa. 2015. "Drenajes Ácidos de Mina Formación y Manejo." *Revista ESAICA* 1(1):53–57. Retrieved (<http://revistas.udes.edu.co/site/index.php/esaica/article/view/272>).
- Chen, Quanyuan, Zhou Luo, Colin Hills, Gang Xue, and Mark Tyrer. 2009. "Precipitation of Heavy Metals from Wastewater Using Simulated Flue Gas: Sequent Additions of Fly Ash, Lime and Carbon Dioxide." *Water Research* 43(10):2605–14. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.007>).
- Choudhary, R. P. and A. S. Sheoran. 2012. "Performance of Single Substrate in Sulphate Reducing Bioreactor for the Treatment of Acid Mine Drainage." *Minerals Engineering* 39:29–35.

- Cravotta, Charles A. and Mary Kay Trahan. 1999. "Limestone Drains to Increase PH and Remove Dissolved Metals from Acidic Mine Drainage." *Applied Geochemistry* 14(5):581–606.
- Demetriou, Antri, Michaela Lysandrou, Antonios Charalambides, and Ioannis Pashalidis. 2010. "Acid Mine Drainage Treatment with Dunite." *Desalination and Water Treatment* 16(1–3):129–33. Retrieved (<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77954229455&partnerID=tZOtx3y1>).
- F. Rapin, U. Foerstner. 1983. "Sequential Leaching Techniques for Particulate Metal Speciation: The Selectivity of Various Extractants." *Heavy Met. Environ., Int. Conf.* (June):1074–1077.
- Filgueiras, A. V., I. Lavilla, and C. Bendicho. 2002. "Chemical Sequential Extraction for Metal Partitioning in Environmental Solid Samples." *Journal of Environmental Monitoring* 4(6):823–57. Retrieved (<http://xlink.rsc.org/?DOI=b207574c>).
- Fu, Fenglian and Qi Wang. 2011. "Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review." *Journal of Environmental Management* 92(3):407–18.
- Gaikwad, R. W., R. S. Sapkal, and V. S. Sapkal. 2010. "Removal of Copper Ions from Acid Mine Drainage Wastewater Using Ion Exchange Technique: Factorial Design Analysis." *Journal of Water Resource and Protection* 02(11):984–89. Retrieved (<http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/jwarp.2010.211117>).
- Genty, Thomas, Bruno Bussière, Mostafa Benzaazoua, and Gérald J. Zagury. 2012. "Capacity of Wood Ash Filters to Remove Iron from Acid Mine Drainage: Assessment of Retention Mechanism." *Mine Water and the Environment* 31(4):273–86. Retrieved (<http://link.springer.com/10.1007/s10230-012-0199-z>).
- Giles, D. E., I. M. Ritchie, and B. A. Xu. 1993. "The Kinetics of Dissolution of Slaked Lime." *Hydrometallurgy* 32(1):119–28. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304386X9390061H>).
- Glasson, D. R. 2007. "Reactivity of Lime and Related Oxides. V. Crystal Changes in Hydrated Lime at Different Temperatures." *Journal of Applied Chemistry* 11(1):24–27. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.5010110106>).
- Goetz, Elaine R. and R. Guy Riefler. 2014. "Performance of Steel Slag Leach Beds in Acid Mine Drainage Treatment." *Chemical Engineering Journal* 240:579–88.
- Gutiérrez Pulido, Humberto and Román De la Vara Salazar. 2008. *ANÁLISIS Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS*. edited by P. E. R. Vázquez and L. C. Rojas. México: McGraw-Hill.
- Hall, G. E. M., J. E. Vaive, and A. I. MacLaurin. 1996. "Analytical Aspects of the Application of Sodium Pyrophosphate Reagent in the Specific Extraction of the Labile Organic Component of Humus and Soils." *Journal of Geochemical Exploration* 56(1):23–36. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0375674295000461>).
- Hedin, Robert S. and George R. Watzlaf. 1994. "The Effects of Anoxic Limestone Drains on Mine Water Chemistry." *Journal American Society of Mining and Reclamation* 1994(1):185–94. Retrieved (<http://www.asmr.us/Portals/0/Documents/Conference-Proceedings/1994-Volume-1/0185-Hedin.pdf>).
- Hu, Ningjing, Zeqin Li, Peng Huang, and Cheng Tao. 2006. "Distribution and Mobility of Metals in

- Agricultural Soils near a Copper Smelter in South China." *Environmental Geochemistry and Health* 28(1–2):19–26. Retrieved (<http://link.springer.com/10.1007/s10653-005-9007-z>).
- Hwang, Taewoon, Carmen Mihaela Neculita, and Jong-In Han. 2012. "Biosulfides Precipitation in Weathered Tailings Amended with Food Waste-Based Compost and Zeolite." *Journal of Environment Quality* 41(6):1857. Retrieved (<https://www.agronomy.org/publications/jeq/abstracts/41/6/1857>).
- INAFED. 2010. "Enciclopedia de Los Municipios y Delegaciones de México." *Instituto Para El Federalismo y El Desarrollo Municipal* 1–9. Retrieved (<http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM16michoacan/municipios/16025a.html>)
- Jafaripour, A., N. A. Rowson, and G. S. Ghataora. 2015. "Utilisation of Residue Gas Sludge (BOS Sludge) for Removal of Heavy Metals from Acid Mine Drainage (AMD)." *International Journal of Mineral Processing* 144:90–96.
- Jain, Shilpi, B. P. Baruah, and Puja Khare. 2014. "Kinetic Leaching of High Sulphur Mine Rejects Amended with Biochar: Buffering Implication." *Ecological Engineering* 71:703–9.
- Jamieson, Heather E., Stephen R. Walker, and Michael B. Parsons. 2015. "Mineralogical Characterization of Mine Waste." *Applied Geochemistry* 57:85–105. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.014>).
- Jiang, Xiuli et al. 2015. "Removal of Arsenate by Ferrihydrite via Surface Complexation and Surface Precipitation." *Applied Surface Science* 353:1087–94. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943321501538X>).
- Kefeni, Kebede K., Titus A. M. Msagati, and Bhekhe B. Mamba. 2017. "Acid Mine Drainage: Prevention, Treatment Options, and Resource Recovery: A Review." *Journal of Cleaner Production* 151:475–93. Retrieved (<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85016576760&doi=10.1016%2Fj.jclepro.2017.03.082&partnerID=40&md5=b62677931e9294be5c9b3a6bfc794650>).
- Kefeni, Kebede K., Titus M. Msagati, and Bhekhe B. Mamba. 2015. "Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles and Study Their Removal Capacity of Metals from Acid Mine Drainage." *Chemical Engineering Journal* 276:222–31.
- Kennedy, V. H., A. L. Sanchez, D. H. Oughton, and A. P. Rowland. 1997. "Use of Single and Sequential Chemical Extractants to Assess Radionuclide and Heavy Metal Availability From Soils for Root Uptake." *The Analyst* 122(8):89R–100R. Retrieved (<http://xlink.rsc.org/?DOI=a704133k>).
- Kim, Insu, Minhee Lee, and Sookyun Wang. 2014. "Heavy Metal Removal in Groundwater Originating from Acid Mine Drainage Using Dead *Bacillus Drentensis* Sp. Immobilized in Polysulfone Polymer." *Journal of Environmental Management* 146:568–74.
- Klimkova, Stepanka et al. 2011. "Zero-Valent Iron Nanoparticles in Treatment of Acid Mine Water from in Situ Uranium Leaching." *Chemosphere* 82(8):1178–84.
- Krishnamurti, G. S. R., P. M. Huang, K. C. J. Van Rees, L. M. Kozak, and H. P. W. Rostad. 1995. "Speciation of Particulate-Bound Cadmium of Soils and Its Bioavailability." *The Analyst* 120(3):659. Retrieved (<http://xlink.rsc.org/?DOI=an9952000659>).

- Labastida, I. et al. 2013. "Treatment of Mining Acidic Leachates with Indigenous Limestone, Zimapan Mexico." *Journal of Hazardous Materials* 262:1187–95. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.006>).
- Lindsay, Matthew B. J. et al. 2015. "Geochemical and Mineralogical Aspects of Sulfide Mine Tailings." *Applied Geochemistry* 57:157–77. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.009>).
- Loewenthal, R. E., G. A. Ekama, and R. Marais. 1988. "STASOFT: A User-Friendly Interactive Computer Program for Softening and Stabilization of Municipal Waters." *Water Research Commission* 14:159–62.
- Madzivire, Godfrey et al. 2014. "Fate of the Naturally Occurring Radioactive Materials during Treatment of Acid Mine Drainage with Coal Fly Ash and Aluminium Hydroxide." *Journal of Environmental Management* 133:12–17. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479713007342>).
- Mähler, Johan and Ingmar Persson. 2013. "Rapid Adsorption of Arsenic from Aqueous Solution by Ferrihydrite-Coated Sand and Granular Ferric Hydroxide." *Applied Geochemistry* 37:179–89. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292713002060>).
- Marin, B., M. Valladon, M. Polve, and A. Monaco. 1997. "Reproducibility Testing of a Sequential Extraction Scheme for the Determination of Trace Metal Speciation in a Marine Reference Sediment by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry." *Analytica Chimica Acta* 342(2–3):91–112. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267096005806>).
- Martí-Calatayud, M. C. et al. 2014. "Sulfuric Acid Recovery from Acid Mine Drainage by Means of Electrodialysis." *Desalination* 343:120–27.
- Martinez, C. E. and M. B. McBride. 1998. "Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in Iron Oxides: Solid Phase Transformation and Metal Solubility after Aging and Thermal Treatment." *Clays and Clay Minerals* 46(5):537–45.
- Martínez, Carmen Enid. 1998. "Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in Iron Oxides: Solid Phase Transformation and Metal Solubility after Aging and Thermal Treatment." *Clays and Clay Minerals* 46(5):537–45. Retrieved ([http://www.clays.org/journal/archive/volume\\_46/46-5-537.pdf](http://www.clays.org/journal/archive/volume_46/46-5-537.pdf)).
- Martins, M., E. S. Santos, C. Pires, R. J. Barros, and M. C. Costa. 2010. "Production of Irrigation Water from Bioremediation of Acid Mine Drainage: Comparing the Performance of Two Representative Systems." *Journal of Cleaner Production* 18(3):248–53. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652609003412>).
- Masindi, Vhahangwele, Mugeru W. Gitari, Hlanganani Tutu, and Marinda DeBeer. 2015. "Efficiency of Ball Milled South African Bentonite Clay for Remediation of Acid Mine Drainage." *Journal of Water Process Engineering* 8:227–40.
- Masukume, Mike, Maurice S. Onyango, and Jannie P. Maree. 2014. "Sea Shell Derived Adsorbent and Its Potential for Treating Acid Mine Drainage." *International Journal of Mineral Processing* 133:52–59. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751614001276>).
- Mayes, W. M., J. Davis, V. Silva, and A. P. Jarvis. 2011. "Treatment of Zinc-Rich Acid Mine Water in Low Residence Time Bioreactors Incorporating Waste Shells and Methanol Dosing." *Journal of*

- Hazardous Materials* 193:279–87. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.073>).
- McLaren, R. G., D. M. Lawson, and S. Swift. 1986. "The Forms of Cobalt in Some Scottish Soils as Determined by Extraction and Isotopic Exchange." *Journal of Soil Science* 37(2):223–34. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2389.1986.tb00023.x>).
- McMurtry, David C. and Richard O. Elton. 1985. "New Approach To In-Situ Treatment of Contaminated Groundwaters." *Environmental Progress* 4(3):168–70. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/ep.670040311>).
- Méndez, M. and M. A. Armienta. 2003. "Arsenic Phase Distribution in Zimapán Mine Tailings, Mexico." *Geofísica Internacional* 42(1):131–40.
- Méndez, M. and M. A. Armienta. 2012. "Distribución de Fe, Zn, Pb, Cu, Cd y As Originada Por Residuos Mineros y Aguas Residuales En Un Transecto Del Río Taxco En Guerrero, México." *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 29(2):450–62.
- Mohan, Dinesh and Subhash Chander. 2006. "Removal and Recovery of Metal Ions from Acid Mine Drainage Using Lignite—A Low Cost Sorbent." *Journal of Hazardous Materials* 137(3):1545–53. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406004146>).
- Molina Garduño, Alexia. 2018. "Geoquímica y Distribución de Sb En Jales Del Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo." Universidad Nacional Autónoma de México.
- Morrison, S. J. and R. R. Spangler. 1993. "Chemical Barriers for Controlling Groundwater Contamination." *Environmental Progress* 12(3):175–81. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/ep.670120305>).
- Motsi, T., N. A. Rowson, and M. J. H. Simmons. 2009. "Adsorption of Heavy Metals from Acid Mine Drainage by Natural Zeolite." *International Journal of Mineral Processing* 92(1–2):42–48. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2009.02.005>).
- Narwal, R. P., B. R. Singh, and B. Salbu. 1999. "Association of Cadmium, Zinc, Copper, and Nickel with Components in Naturally Heavy Metal-rich Soils Studied by Parallel and Sequential Extractions." *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30(7–8):1209–30. Retrieved (<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00103629909370279>).
- Nordstrom, D. Kirk. 2011. "Mine Waters: Acidic to Circumneutral." *Elements* 7(6):393–98. Retrieved (<https://pubs.geoscienceworld.org/elements/article/7/6/393-398/137913>).
- Paktunc, D. and K. Bruggeman. 2010. "Solubility of Nanocrystalline Scorodite and Amorphous Ferric Arsenate: Implications for Stabilization of Arsenic in Mine Wastes." *Applied Geochemistry* 25(5):674–83. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.01.021>).
- Payus, Carolyn, Olga David, and Moh Pak Yan. 2014. "Bone Meal as Alternative Treatment for Acidic and Metal Contaminated Acid Mine Drainage Water Effluent: Lab Scale." *American Journal of Environmental Sciences* 10(1):61–73.
- Pérez-López, Rafael, Jordi Cama, José Miguel Nieto, Carles Ayora, and Maarten W. Saaltink. 2009. "Attenuation of Pyrite Oxidation with a Fly Ash Pre-Barrier: Reactive Transport Modelling of Column Experiments." *Applied Geochemistry* 24(9):1712–23. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292709001565>).

- Plummer, L. N., D. L. Parkhurst, and T. M. L. Wigley. 1979. "Critical Review of the Kinetics of Calcite Dissolution and Precipitation." Pp. 537–73 in *Chemical Modeling in Aqueous Systems — Speciation Sorption Solubility and Kinetics*, vol. 176. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1021/bk-1979-0093.ch025>).
- Powell, Robert M., Robert W. Puls, Sharon K. Hightower, and David A. Sabatini. 1995. "Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation." *Environmental Science & Technology* 29(8):1913–22. Retrieved (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00008a008>).
- Rao, C. R. M., A. Sahuquillo, and J. F. Lopez Sanchez. 2008. *A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials*. Retrieved (<http://link.springer.com/10.1007/s11270-007-9564-0>).
- Robertson, W. D. and J. A. Cherry. 1995. "In Situ Denitrification of Septic-System Nitrate Using Reactive Porous Media Barriers: Field Trials." *Ground Water* 33(1):99–111. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1745-6584.1995.tb00266.x>).
- Rojo, Adrian, Henrik K. Hansen, and Jorge Del Campo. 2010. "Electrodialytic Remediation of Copper Mine Tailings with Sinusoidal Electric Field." Pp. 1095–1100 in *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 40.
- Romero, F. M., M. A. Armienta, and A. Carrillo. 2004. "Arsenic Sorption by Carbonate-Rich Aquifer Material, a Control on Arsenic Mobility at Zimapán, México." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 47(1):1–13. Retrieved (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15346773>).
- Romero, Francisco Martín. 2000. "Interacción de Aguas Contaminadas Con Arsénico Con Rocas Calizas de Zimapán, Hidalgo." UNAM.
- Romero, Francisco Martín, María Aurora Armienta, Margarita Eugenia Gutiérrez, and Guadalupe Villaseñor. 2008. "Factores Geológicos y Climáticos Que Determinan La Peligrosidad y El Impacto Ambiental de Jales Mineros." *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental* 24(2):43–54.
- Romero, Lilian Monica and Rosana Mariel Romano. 2017. "Química Analítica: Métodos Gravimétricos." *Cátedras Virtuales Química y Biológica* . 17. Retrieved ([https://educacion.quimica.unlp.edu.ar/pluginfile.php/18679/mod\\_resource/content/2/Capitulo 8 - Metodos Gravimetricos - SS2016.pdf](https://educacion.quimica.unlp.edu.ar/pluginfile.php/18679/mod_resource/content/2/Capitulo%208%20-%20Metodos%20Gravimetricos%20-%20SS2016.pdf)).
- Rosales César, Miguel Ángel. 2016. "FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO DE AS Y METALES PESADOS EN UN SISTEMA DE ROCAS CALIZAS UTILIZADO PARA EL TRATAMIENTO DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA DE ZIMAPÁN, HIDALGO." Universidad Nacional Autónoma de México.
- Roy, A. and J. Bhattacharya. 2010. "Synthesis of Ca(OH)<sub>2</sub> Nanoparticles by Wet Chemical Method." *Micro & Nano Letters* 5(2):131. Retrieved (<http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/mnl.2010.0020>).
- Sahuquillo, A. et al. 1999. "Use of a Certified Reference Material for Extractable Trace Metals to Assess Sources of Uncertainty in the BCR Three-Stage Sequential Extraction Procedure." *Analytica Chimica Acta* 382(3):317–27. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267098007545>).

- Santomartino, Silvana and John A. Webb. 2007. "Estimating the Longevity of Limestone Drains in Treating Acid Mine Drainage Containing High Concentrations of Iron." *Applied Geochemistry* 22(11):2344–61.
- Sariego Rodríguez, Juan Luis. 1988. *El Estado y La Minería Mexicana : Política, Trabajo y Sociedad Durante El Siglo XX*. Secretaría de Engería, Minas e Industria Paraestatal.
- Schipper, Louis A. and Maja Vojvodić-Vuković. 2000. "Nitrate Removal from Groundwater and Denitrification Rates in a Porous Treatment Wall Amended with Sawdust." *Ecological Engineering* 14(3):269–78.
- Secretaría de Economía. 2018. "Minería." *Sector Minero-Metalúrgico En México*.
- Sherman, David M. and Simon R. Randall. 2003. "Surface Complexation of Arsenic(V) to Iron(III) (Hydr)Oxides: Structural Mechanism from Ab Initio Molecular Geometries and EXAFS Spectroscopy." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(22):4223–30. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703703002370>).
- Simón, M. et al. 2005. "Interaction of Limestone Grains and Acidic Solutions from the Oxidation of Pyrite Tailings." *Environmental Pollution* 135(1):65–72. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749104004099>).
- Skousen, Jeff et al. 2017. "Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment." *Mine Water and the Environment* 36(1):133–53. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>).
- Skousen, Jeff and Paul Ziemkiewicz. 2005. "Performance of 116 Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage." *Journal American Society of Mining and Reclamation* 2005(1):1100–1133. Retrieved ([http://www.asmr.us/Publications/Conference\\_Proceedings/2005/1100-Skousen-WV.pdf](http://www.asmr.us/Publications/Conference_Proceedings/2005/1100-Skousen-WV.pdf)).
- Skousen, Jeffrey G. 2002. "A BRIEF OVERVIEW OF CONTROL AND TREATMENT TECHNOLOGIES FOR ACID MINE DRAINAGE." *Journal American Society of Mining and Reclamation* 2002(1):879–99. Retrieved ([http://www.asmr.us/Publications/Conference\\_Proceedings/2002/0879\\_Skousen.pdf](http://www.asmr.us/Publications/Conference_Proceedings/2002/0879_Skousen.pdf)).
- Somasundaran, P. and G. E. Agar. 1967. "The Zero Point of Charge of Calcite." *Journal of Colloid And Interface Science*.
- Sparks, Donald L. 2005. "Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces." *Elements* 1(4):193–97. Retrieved (<https://pubs.geoscienceworld.org/elements/article/1/4/193-197/137580>).
- Sposito, G. 2008. *The Chemistry of Soils*. 2nd Ed. Oxford University Press.
- Stark, L. R. and F. M. Williams. 1994. "The Roles of Spent Mushroom Substrate for the Mitigation of Coal Mine Drainage." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics* 2(4):84–94.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson. 1979. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals." *Analytical Chemistry* 51(7):844–51.
- Violante, a, M. Ricciardella, Gaudio S. Del, and M. Pigna. 2009. "Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides: Nature, Mineralogy, and Reactivity of Aluminum Precipitates." *Environ Sci. Technol.* 40(3):4961–67.



- Waybrant, K. R., D. W. Blowes, and C. J. Ptacek. 1998. "Selection of Reactive Mixtures for Use in Permeable Reactive Walls for Treatment of Mine Drainage." *Environmental Science & Technology* 32(13):1972–79. Retrieved (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9703335>).
- Waybrant, K. R., C. J. Ptacek, and D. W. Blowes. 2002. "Treatment of Mine Drainage Using Permeable Reactive Barriers: Column Experiments." *Environ Sci Technol* 36(6):1349–56.
- Wilkin, Richard T. and Mary S. McNeil. 2003. "Laboratory Evaluation of Zero-Valent Iron to Treat Water Impacted by Acid Mine Drainage." *Chemosphere* 53(7):715–25.
- Xu, B. A., D. .. Giles, and I. .. Ritchie. 1998. "Reactions of Lime with Carbonate-Containing Solutions." *Hydrometallurgy* 48(2):205–24. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X97000790>).
- Zhang, Mingliang. 2011. "Adsorption Study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Simulated Acid Mine Drainage Using Dairy Manure Compost." *Chemical Engineering Journal* 172(1):361–68. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711007303>).
- Zhang, Mingliang and Haixia Wang. 2014. "Organic Wastes as Carbon Sources to Promote Sulfate Reducing Bacterial Activity for Biological Remediation of Acid Mine Drainage." *Minerals Engineering* 69:81–90.
- Zipper, Carl E., Jeffrey G. Skousen, and C. Jage. 2011. "Passive Treatment of Acid Mine Drainage." *POWEL L RIVER PROJECT*. Retrieved (<https://www.agronomy.org/publications/jeq/abstracts/23/6/JEQ0230061338>).
- Zornoza, Raúl et al. 2013. "Carbon Mineralization, Microbial Activity and Metal Dynamics in Tailing Ponds Amended with Pig Slurry and Marble Waste." *Chemosphere* 90(10):2606–13. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004565351201418X>).