



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE INGENIERÍA

Caracterización de los precipitados de hierro generados en pruebas de agitación de drenaje ácido con rocas carbonatadas y su influencia en la retención de metales pesados

TESIS

Que para obtener el título de  
Ingeniera de Minas y Metalurgista

PRESENTA

Nancy Salvador Romero

DIRECTOR DE TESIS

M.I. José Enrique Santos Jallath



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016



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.

*La vida es como montar en  
bicicleta, para mantener el equilibrio  
hay que seguir pedaleando.*

*Albert Einstein*

# AGRADECIMIENTOS

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, (PAPIIT) IN114113, "Control de Drenaje Ácido en Minas Subterráneas mediante un Sistema de Tratamiento Pasivo In Situ", de la UNAM y a su programa de becas, ya que este trabajo ha sido parte de este proyecto.

A Minera Tizapa S.A DE C.V. de grupo Peñoles, por las facilidades y apoyo brindado durante este tiempo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por haberme otorgado conocimientos para cincelar mi vida profesional y personal.

A los laboratorios:

- Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM
- Laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM
- Laboratorio de Análisis Químico de la Facultad de Ingeniería
- Laboratorio de Minas y Metalurgia de la Facultad de Ingeniería

Al Mtro. José Enrique Santos Jallath por dirigir este proyecto de tesis, por sus consejos y confianza depositada en mí, por el apoyo para desarrollarme como estudiante y profesional, simplemente es el mejor profesor que he tenido en la vida. Gracias.

A mis sinodales Guadalupe Contreras Ordaz, S. Viridiana Guzmán Herrera, Alejandrina Castro Rodríguez, Francisco Martín Romero y Carl Anthony Servín Jungdorf, por revisar este trabajo y hacer aportaciones para mejorarlo.

Al equipo de trabajo del proyecto PAPIIT IN114113 por su colaboración. Ante todo, son grandes amigos Alejandro Laurel, N. Vianey Gallardo, Alfonso López y Efrén García.

Al Comité de Damas de la Asociación de Ingenieros Mineros Metalurgistas y Geólogos de México (AIMMGM) por formar parte de su programa de becas.

Al Ing. Jorge Ornelas Tabares y a Héctor Gutiérrez, por su colaboración para la realización del potencial de carga cero.

A mis queridos amigos de la Facultad de Ingeniería por su amistad incondicional y por compartir momentos inolvidables en esta etapa de mi vida.

---

# CONTENIDO

<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2 ANTECEDENTES.....</b>	<b>3</b>
2.1 Características del DAM.....	3
2.2 Características de la roca caliza .....	4
2.3 Primeras pruebas de agitación por lotes.....	6
2.4 Segundas pruebas de agitación por lotes.....	7
<b>3 MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>10</b>
3.1 Proceso de generación del DAM.....	10
3.1.1 Caracterización .....	10
3.1.2 Reacciones de generación .....	11
3.2 Neutralización del DAM.....	12
3.2.1 Carbonatos .....	12
3.2.2 Silicatos.....	13
3.3 Tratamientos del DAM.....	13
3.3.1 Tratamientos con caliza.....	14
3.4 Eliminación de Fe en sistemas pasivos .....	15
3.5 Procesos que limitan la movilidad de los metales pesados.....	17
3.5.1 Precipitación .....	17
3.5.2 Adsorción y desorción .....	18
3.5.3 Intercambio iónico.....	21
3.5.4 Potencial de carga cero .....	22
3.6 Retención de metales pesados en sistemas de tratamiento con caliza .....	24
<b>4 METODOLOGÍA .....</b>	<b>26</b>
4.1 Pruebas de agitación.....	26
4.1.1 Objetivos.....	26

---

4.1.2	Procedimiento .....	26
4.2	Potencial de carga cero en caliza y sedimentos .....	29
4.2.1	Objetivo .....	29
4.2.2	Preparación de muestras.....	29
4.2.3	Medición del potencial de carga cero .....	30
4.3	Caracterización del sedimento .....	32
4.3.1	Determinación de fases minerales por Difracción de Rayos X.....	32
4.3.2	Composición química .....	33
4.4	Caracterización de la roca residual .....	33
4.5	Pruebas preliminares de liberación de metales .....	34
4.5.1	Objetivo .....	34
4.5.2	Composición química .....	34
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>36</b>
5.1	Pruebas de agitación.....	36
5.1.1	pH de las muestras de referencia DAM.....	36
5.1.2	Concentración de metales pesados en muestras de referencia DAM.....	37
5.1.3	pH de las soluciones de DAM neutralizado con caliza .....	44
5.1.4	Concentraciones de metales pesados en las soluciones de DAM neutralizado con caliza .....	45
5.2	Potencial de carga cero en caliza y sedimentos .....	50
5.2.1	Análisis de la carga en la roca caliza .....	50
5.2.2	Análisis de la carga en el sedimento filtrado.....	51
5.2.3	Análisis de la carga en el sedimento sin filtrar .....	52
5.3	Caracterización de los sedimentos .....	53
5.3.1	Difracción de Rayos X de los sedimentos .....	53
5.3.2	Composición química del sedimento .....	54
5.3.3	Composición química de la roca residual .....	55
5.4	Pruebas preliminares de liberación de metales .....	55
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>58</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>59</b>

---

---

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Cromatografía iónica, concentraciones de iones mayores (Cervantes, 2014).....	4
Tabla 2-2 ICP-EOS, concentraciones de elementos traza (Cervantes, 2014) .....	4
Tabla 2-3 Difracción de Rayos X en caliza (Cervantes, 2014) .....	5
Tabla 2-4 Fluorescencia de Rayos X, elementos traza (Cervantes, 2014) .....	5
Tabla 2-5 Fluorescencia de Rayos X, iones mayores (Cervantes, 2014).....	5
Tabla 2-6 Elementos mayores en calcita (Cervantes, 2014) .....	5
Tabla 3-1 Parámetros más relevantes para caracterizar el DAM (Lottermoser, 2007) .....	10
Tabla 3-2 Potencial de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) de minerales, arcillas, óxidos e hidróxidos comunes (Appelo y Postma, 1994) .....	23
Tabla 3-3 Estimaciones de superficie de área específica de algunos minerales (Langmuir, 1997).....	24
Tabla 4-1 Claves utilizadas en las pruebas de agitación.....	27
Tabla 4-2 Valores de pH obtenidos para el potencial de carga cero.....	30
Tabla 4-3 Claves de la Difracción de Rayos X .....	32
Tabla 5-1 Parámetros iniciales del DAM.....	36
Tabla 5-2 Parámetros de las soluciones después de la agitación de referencia DAM.....	36
Tabla 5-3 Concentraciones de metales de las soluciones de referencia DAM sin filtrar .....	37
Tabla 5-4 Concentraciones de metales de las soluciones de referencia DAM filtrado.....	38
Tabla 5-5 Parámetros de las soluciones después de la agitación de DAM con caliza.....	44
Tabla 5-6 Concentraciones de metales de las soluciones de DAM sin filtrar neutralizado .	45
Tabla 5-7 Concentraciones de metales de las soluciones de DAM filtrado neutralizado ....	46
Tabla 5-8 Difracción de Rayos X de los sedimentos .....	54
Tabla 5-9 Fluorescencia de Rayos X del sedimento .....	55
Tabla 5-10 Fluorescencia de Rayos X de la caliza residual .....	55
Tabla 5-11 Valores de pH de los sedimentos .....	56
Tabla 5-12 ICP-EOS de la soluciones de liberación.....	56
Tabla 5-13 Cromatografía iónica de las soluciones de desorción .....	57

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Diseño experimental del proceso de agitación en dos etapas (Hernández, 2015) .....	8
Figura 3-1 Proceso de neutralización convencional con cal (EPA, 1983) .....	14
Figura 3-2 Diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1994) .....	19
Figura 3-3 Potencial de carga cero de calcita. Temperatura 20 °C, densidad de pulpa 5% (Silvana, 2010) .....	23
Figura 4-1 Preparación de la roca caliza y filtración del DAM.....	27
Figura 4-2 Pruebas de agitación .....	28
Figura 4-3 Preparación de muestras .....	29
Figura 4-4 Equipo, Zeta-Meter System 3.0+ .....	30
Figura 4-5 Celda de electrofóresis conectada con el ánodo y cátodo .....	31
Figura 4-6 Mediciones del potencial de carga cero .....	31
Figura 4-7 Lavado del sedimento para Difracción de Rayos X .....	33
Figura 4-8 Caliza residual después de las pruebas de agitación .....	34
Figura 4-9 Pruebas preliminares de liberación de metales.....	35
Figura 5-1 pH de las soluciones de referencia DAM.....	37
Figura 5-2 Concentración de hierro de las soluciones de referencia DAM .....	38
Figura 5-3 Concentraciones de aluminio de las soluciones de referencia DAM .....	39
Figura 5-4 Concentración de cobre de las soluciones de referencia DAM .....	40
Figura 5-5 Concentración de cadmio de las soluciones de referencia DAM.....	41
Figura 5-6 Concentraciones de manganeso de las soluciones de referencia DAM .....	42
Figura 5-7 Concentración de zinc de las soluciones de referencia DAM .....	43
Figura 5-8 pH de las soluciones de DAM neutralizado más caliza .....	45
Figura 5-9 Concentración de cadmio de las soluciones neutralizadas.....	47
Figura 5-10 Concentración de manganeso de las soluciones neutralizadas.....	48
Figura 5-11 Concentración de zinc de las soluciones neutralizadas .....	49
Figura 5-12 Potencial de carga cero de la roca caliza.....	51
Figura 5-13 Potencial de carga cero del sedimento filtrado .....	52
Figura 5-14 Potencial de carga cero del sedimento sin filtrar.....	53



---

## RESUMEN

En este trabajo se evaluó la formación de los precipitados de hierro en el proceso de neutralización del drenaje ácido de mina (DAM). En primera instancia se realizaron pruebas de agitación, solo con drenaje ácido; se usó DAM filtrado y sin filtrar, con la finalidad de evaluar la influencia de los sólidos suspendidos contenidos en el DAM. Las concentraciones promedio obtenidas en las soluciones analizadas con DAM sin filtrar son 2310.05 mg/L de Fe, 179.54 mg/L de Al, 20.70 mg/L de Cu, 8.60 mg/L de Cd, 63.28 mg/L de Mn y 3113.13 mg/L de Zn. Para el DAM filtrado se obtuvieron concentraciones promedio de 2199.05 mg/L de Fe, 172.33 mg/L de Al, 19.56 mg/L de Cu, 8.39 mg/L de Cd, 60.67 mg/L de Mn y 2973.92 mg/L de Zn. Posteriormente se hicieron pruebas de agitación nuevamente utilizando drenaje ácido sin filtrar y filtrado con roca caliza, el propósito fue evaluar la eliminación de los metales pesados, así como los sedimentos que se formaron en el proceso de neutralización. En estas pruebas se eliminó un 100% Fe, Al, y Cu con un pH mínimo de 6.03 (DAM sin filtrar) y 6.15 (DAM filtrado). En las muestras donde se usó DAM sin filtrar se tuvieron concentraciones promedio de 0.23 mg/L de Cd, 58.89 mg/L de Mn y 316.45 mg/L de Zn; en las soluciones de DAM filtrado se determinó 0.17 mg/L de Cd, 57.08 mg/L de Mn y 316.22 mg/L de Zn. Se recuperó el sedimento, el cual se caracterizó mediante la medición del potencial de carga cero; se determinó que tiene carga negativa a valores de pH que van de neutros a alcalinos y por ello tienen capacidad de atraer a sus superficies cationes metálicas ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ). También a los sedimentos se les realizó Difracción de Rayos X, donde se identificó la presencia de Yeso ( $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) formado por la interacción de la disolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y los sulfatos ( $\text{SO}_4$ ) así como calcita, plagioclasas y filosilicatos, provenientes de la roca caliza, los cuales pueden adsorber los metales en solución. Se encontraron minerales secundarios como la coquimbita ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) y trazas de alunita ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) cuya capacidad para retener metales por fenómenos de sorción ha sido ampliamente estudiada. En pruebas de liberación se agitaron los sedimentos a pH 6.97 (DAM sin filtrar) y 7.25 (DAM filtrado) con agua desionizada. En la solución se detectaron bajas concentraciones de Fe, Al, Cu, Mn y Zn debido a una posible disolución de fases minerales (coquimbita y goethita) y a la liberación de cationes divalentes probablemente adsorbidos a estas fases minerales.

---

# 1 INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (DAM) se forma cuando los sulfuros minerales por ejemplo piritita y pirrotita quedan expuestos al O<sub>2</sub> y al agua, durante las operaciones mineras (Santomartino y Webb, 2007). Esto provoca que se generen reacciones de oxidación y se produzca agua ácida cargada con sulfatos, metales pesados y metaloides, en concentraciones que van desde los 100 a 1000 mg/L de Fe, de 0.01 a 1000 mg/L para metales pesados y metaloides (Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Hg, As y Sb) y de 100 a más de 10,000 mg/L de sales disueltas (Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Si, Mn,) (Lottermoser, 2007). El DAM representa un riesgo para el ambiente porque afecta al suelo y en algunos casos aguas superficiales (López, 2002).

El caso de estudio, que a continuación se presenta, se sitúa en el municipio de Zacazonapan, Estado de México, que por las características de su yacimiento mineral manifiesta la generación de drenaje ácido. Este problema lo controlan con un sistema de tratamiento activo, los escurrimientos de DAM se canalizan en el interior de la mina hacia una pileta para neutralizar el agua con carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) alcanzando valores de pH=6.5, posteriormente el agua tratada se reutiliza en el proceso.

Este sistema requiere de un consumo de reactivo y energía, así como constante supervisión, por lo tanto, es una opción poco viable cuando se piense en el cierre de la mina. Por ello surgió el interés de realizar un proyecto que se enfoque en controlar el DAM mediante un sistema de tratamiento pasivo in situ dentro de la mina y que sea viable en la etapa posterior al cierre. Este tipo de tratamiento tienen como principal ventaja el uso de minerales asociados a la geología local, además de que no utiliza energía, lo cual representa un bajo costo a largo plazo (Younger, *et al.*, 2002).

El proyecto que a la fecha se está desarrollando lleva el nombre de PAPIIT IN114113, "Control de Drenaje Ácido en Minas Subterráneas mediante un Sistema de Tratamiento Pasivo In Situ". Gracias a la experimentación realizada anteriormente se ha determinado que al llevar a cabo la neutralización de DAM con las rocas filita grafitica y caliza (obtenidas del interior de la mina y de un afloramiento cercano a la misma) se genera un sedimento, el cual representa una problemática para el sistema, pues recubre la roca caliza limitando su vida útil.

La etapa del proyecto que se desarrolla en este trabajo, se enfoca en caracterizar los precipitados de hierro que se generan en pruebas dinámicas de agitación con DAM y roca caliza estableciendo parámetros como granulometría, relación sólido-líquido y un tiempo de agitación, dichos parámetros determinados por ensayos realizados en los trabajos de Goslinga (2015) y Hernández (2015) donde observaron que los sólidos en suspensión contenidos en el drenaje ácido tienen una influencia en la retención de metales pesados en

el proceso de neutralización, por lo que resulta importante evaluar la influencia que estos sólidos tienen en el proceso de tratamiento.

El objetivo de estas pruebas es determinar la capacidad que los sólidos contenidos en el DAM y los producidos en el proceso de neutralización tienen para retener metales pesados en solución, debido a fenómenos geoquímicos, tales como precipitación, adsorción e intercambio iónico (Appelo y Postma, 1994; Cravotta III y Trahan, 1999; Langmuir, 1997; Lee, *et al*, 2002; Romero, 2007; Sheoran y Sheoran, 2006; Silva *et al.*, 2010; Santomartino, 2007). Además, se evaluará en qué medida los hidróxidos de hierro formados durante el proceso de neutralización limitan la vida útil de la roca caliza.

---

## 2 ANTECEDENTES

Esta etapa del proyecto se desarrolló como parte del proceso de estudio cuyos trabajos preliminares se identificó la presencia de drenaje ácido en la Mina Tizapa (Gatica y Santos, 2003); se ha realizado una caracterización del DAM y de las rocas asociadas; filita, caliza y esquisto (Cervantes, 2014); se han identificado los puntos donde se genera el DAM y se ha cuantificado del volumen producido del mismo (Neri, 2014); se ha evaluado la capacidad de neutralización para el DAM de los tres tipos de rocas asociados al yacimiento: filita, esquisto y caliza (Goslinga, 2015); se ha examinado la eficiencia de neutralización del agua ácida y la eliminación de metales pesados mediante pruebas de agitación con roca filita y caliza (Hernández, 2015); y finalmente se ha evaluado la neutralización del DAM con rocas carbonatadas en celdas de tratamiento a nivel laboratorio (Laurel, 2016).

En el trabajo presentado por Hernández (2015) se pudo observar que en las pruebas de agitación los sedimentos contenidos en el DAM pueden tener influencia en el contenido de metales en la solución después de la agitación. Las concentraciones de metales en el drenaje ácido utilizado como referencia (blanco) fueron muy variables, por lo cual se recomendó evaluar la influencia que tienen los sólidos suspendidos en el drenaje ácido ya que pueden tener una posible adsorción y desorción de estos elementos. Con base en estas conclusiones, en éste trabajo se hará una caracterización del sedimento (precipitados de hierro) generados en pruebas de agitación de DAM con roca caliza, y se analizará la influencia de los hidróxidos de hierro en la retención de metales pesados.

### 2.1 Características del DAM

Distintos puntos de generación de DAM en el interior de la Mina Tizapa fueron identificados y muestreados, se midió in situ pH y conductividad eléctrica. Ya que el DA-6 fue el punto que presentó mayor acidez, se tomó como referencia para realizar las pruebas de agitación de éste y los trabajos anteriores, también se utilizó para hacer la caracterización del DAM, en el que se identificaron iones mayoritarios y elementos traza, en las siguientes tablas se muestran las concentraciones obtenidas.

Los iones mayores se determinaron por cromatografía iónica. La Tabla 2-1 muestra los valores, Cervantes (2014) indica que a valores más ácidos del DAM se tiene un mayor consumo de silicatos como clorita, dando como resultado mayor presencia de aniones Cl<sup>-</sup>. Se sabe que la oxidación de la pirita libera sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) al medio acuoso, también hubo una tendencia de aumento en las concentraciones de los cationes Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, debido a la disolución y/o alteración de los minerales que contienen cuarzo (SiO<sub>2</sub>), clorita ((Mg,Fe)<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·(Mg, Fe)<sub>3</sub>(HO)<sub>6</sub>), y muscovita (KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) estos minerales se disuelven y/o se alteran bajo condiciones ácidas con la subsecuente liberación al medio

acuoso de los elementos que contienen aumento en las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  (Lottermoser, 2007).

Tabla 2-1 Cromatografía iónica, concentraciones de iones mayores (Cervantes, 2014)

Muestra	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-$
	(ppm)								
<b>DA 6</b>	92.08	18732	227.71	20.98	437.94	1759.4	6.94	21.14	ND

Los elementos traza se determinaron por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-EOS) los resultados se muestran en la Tabla 2-2, indicando que los valores de Cd, Cu, Pb, Fe, Zn y Mn sobrepasan los límites máximos permisibles (LMP) de la Norma Oficial Mexicana para agua potable (NOM-127-SSA1-1994).

Tabla 2-2 ICP-EOS, concentraciones de elementos traza (Cervantes, 2014)

Muestra	Cd	Cu	Pb	Fe	Zn	Mn	Co	Sr	Be	Li	Ni	As
	mg/L											
<b>DA 6</b>	5.8	11.59	0.199	562.9	482.9	41.08	0.179	1.885	0.017	1.597	0.719	<LD
<b>NOM 127*</b>	0.005	2	0.01	0.3	5	0.15	-	-	-	-	-	0.05

\*SSA, 2000

## 2.2 Características de la roca caliza

La roca caliza se caracterizó con Petrografía por Microscopia Óptica, Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X (elementos traza) y Potencial de Neutralización, a continuación, se presentan los valores obtenidos.

El análisis petrográfico indicó que la roca corresponde a un mosaico mineral microcristalino de grano fino con blastocritales de cuarzo, plagioclasa y muscovita diseminados, con remplazamiento parcial por calcita, se apreciaron minerales opacos diseminados en vetillas asociados a calcita, en forma restringida se aprecian escamas de wollastonita en vetillas y diseminados óxidos de Fe.

La difracción de rayos X mostró que la caliza (C1) contiene fases minerales tales como calcitas, filosilicatos (mica, clorita) y feldespatos, capaces de neutralizar. La Tabla 2-3 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 2-3 Difracción de Rayos X en caliza (Cervantes, 2014)

Muestra	Fases Identificadas	Observaciones
C1	<b>Calcita:</b> CaCO <sub>3</sub>	<b>Predominio de Calcita</b> , baja proporción de filosilicatos, no quedan picos por identificar.
	<b>Cuarzo:</b> SiO <sub>2</sub>	
	Feldespato de tipo <b>plagioclasa intermedia:</b> (Ca, Na)(SiAl) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	
	<b>Filosilicatos (clorita, mica)</b>	

Para analizar la composición química de la caliza (C1) se realizó la Fluorescencia de Rayos X identificando los elementos traza y elementos mayores mostrados a continuación (Tabla 2-4). Cervantes (2014) menciona que el As, Cu y Pb se encuentran en concentraciones bajas debido a que estos elementos se encuentran en el yacimiento y no en la roca.

Tabla 2-4 Fluorescencia de Rayos X, elementos traza (Cervantes, 2014)

Muestra	As	Ba	Cu	Mn	Pb	Sr	Ti	Zn	Zr
	ppm								
C1	< LD	226.63	57.54	835.68	23.51	522.67	355.29	108.52	33.19

En los elementos mayores de la Tabla 2-5, la concentración de Ca es de 43.44%, esto debido a la presencia de calcita, el hierro tiene una concentración de 1.01 %, ésta se asocia a la calcopirita del yacimiento, el potasio probablemente se relaciona a las plagioclasas encontradas en la petrografía, las cuales también sirven para neutralizar el DAM (Cervantes, 2014).

Tabla 2-5 Fluorescencia de Rayos X, iones mayores (Cervantes, 2014)

Muestra	Ca	Fe	K
	%		
C1	43.44	1.01	0.3

Los elementos mayores de la Tabla 2-6 muestran bajas concentraciones de sílice, aluminio y fierro las cuales se pueden asociar a silicatos como plagioclasas y micas, la concentración de calcio se asocia a la calcita.

Tabla 2-6 Elementos mayores en calcita (Cervantes, 2014)

Muestra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>x</sub> C	Suma
%												
C1	12.855	0.135	3.692	2.093	0.141	0.86	44.396	0.735	0.215	0.158	35.15	100.43

### 2.3 Primeras pruebas de agitación por lotes

Estas pruebas tuvieron como principal objetivo evaluar la capacidad de neutralización que tienen las rocas asociadas al yacimiento; caliza, filita y esquisto, así como la eliminación de metales pesados contenidos en el DAM poniendo en agitación drenaje ácido con roca.

En la primera fase se comprobó la capacidad de neutralización de las rocas filita, caliza y esquisto, poniendo en agitación a 200 rpm, roca con DAM en matraces Erlenmeyer de 250 mL, considerando los parámetros:

- Tiempo de agitación: 18, 24 y 36 horas
- Granulometría de la roca: # -4+6, #-6+8 y #-8+10
- Relación sólido-líquido (roca-DAM): 1:5, 1:10 y 1:20

Dichas pruebas revelaron que la filita y caliza elevan el pH del DAM a valores de 6 a 8 con largos tiempos de agitación entre 18 y 36 horas, esto indica que se requiere un mayor tiempo de retención; la relación sólido-líquido debe ser baja para tener un mayor rendimiento de la calcita; se corroboró que el esquisto no tiene potencial de neutralización (Goslinga, 2015).

La segunda fase radicó en evaluar el tiempo mínimo necesario para neutralizar el DAM en un medio dinámico y estimar el pH máximo posible en cada agitación manteniendo los parámetros antes mencionados.

De esta prueba se concluyó que es posible alcanzar valores de pH de 5 a 6.8 en tiempos relativamente cortos de 30 a 120 minutos utilizando una relación baja (1:5). La caliza es la roca que tiene la mayor capacidad para elevar el pH casi a 7 seguido de la filita, además eliminó el 100% de Fe, Al, y Cu, 60% de Cd y 70% de Zn, para el Mn no es posible reducir su concentración ya que éste precipita a valores mayores a 8.

La tercera fase consistió en realizar pruebas de neutralización, esta se realizó en dos pasos, primero se hizo una agitación de DAM utilizando muestras de filita y caliza con el objetivo de alcanzar un pH=6. En el segundo paso, la solución se separó de la roca para agitarse con muestra fresca de caliza con la meta de alcanzar un pH=8, con ello se pretendía eliminar por completo los metales en solución.

De acuerdo a las pruebas anteriores en ésta se fijaron los parámetros, relación 1:5 (sólido-líquido) (10 g de roca y 50mL de DAM) agitación orbital a 200 rpm, tamaño de partícula #-4+6 (4.75mm-3.35mm) roca filita y caliza. La primera agitación duró 3 horas y la segunda 24 horas.

Esta prueba reflejó que en la primera agitación que llegó a valores de pH de 6 a 6.46 se logró eliminar totalmente Al, Cu y Fe, el Cd se eliminó entre un 7% y 53%, el Si de un 73% a 90%, de Zn un 0% y 37%, del manganeso no se tuvo eliminación. Para la segunda agitación se tuvieron valores de pH de 7.77 a 8.05 eliminando el 100% de Cd, de 55% a 91% de Mn y de 98% a 99% de Zn.

Ya que esta fase arrojó resultados gratificantes en la eliminación de metales, se propuso continuar con pruebas de agitación ajustando parámetros principalmente tiempos de agitación (más cortos) y una relación sólido-líquido de 1:1, para así evaluar el rendimiento de la roca, es decir la masa requerida de roca para neutralizar un determinado volumen de DAM.

## **2.4 Segundas pruebas de agitación por lotes**

Estas pruebas surgieron a partir del primer trabajo realizado por Goslinga (2015) con la propuesta del ajuste de parámetros. Se evaluó la eficiencia de neutralización de las rocas filita y caliza mediante pruebas de agitación por lotes, entendiendo como lote la adición de un volumen específico de DAM con roca ya sea filita o caliza (Hernández, 2015).

Se realizaron dos pruebas, la primera consistió en hacer una agitación del DAM con filita, en un tiempo de una hora y media y con ello se esperaba precipitar Fe, Al y Cu; posteriormente la solución obtenida con la filita se agitó con caliza por 8 horas con el fin de precipitar Cd, Mn, y Zn. En esta prueba se evaluó el rendimiento de la roca, es decir la cantidad de DAM que se puede neutralizar con una determinada masa de roca. Al finalizar estas pruebas el sedimento generado (precipitado de hierro) y la roca residual se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido Acoplado con Espectrometría de Rayos X (MEB-EDS) para identificar los metales y metaloides que se precipitaron o retuvieron y asociarlos a la eliminación de los metales a partir de la neutralización de DAM (Hernández, 2015).

La segunda prueba en dos pasos tuvo como objeto evaluar la neutralización en un proceso continuo, en el cual cada lote de DAM se agitó primero con filita e inmediatamente después con caliza. La Figura 2-1 muestra el diseño experimental de la prueba. En esta se puso un matraz solamente con drenaje ácido por cada lote, se le llamó Blanco, y tuvo el mismo manejo que los demás matraces (con roca y DAM) durante el primer y segundo paso de agitación.



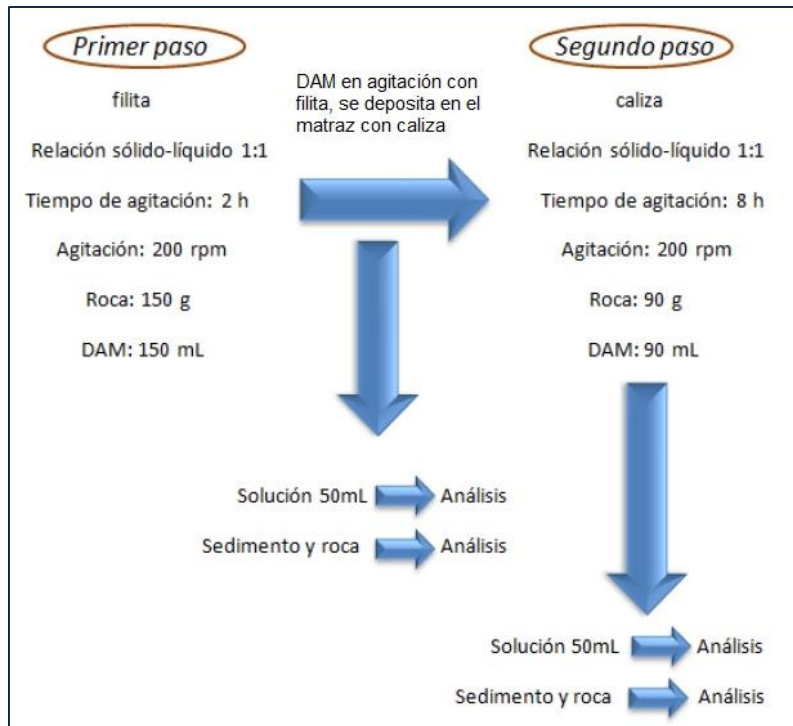


Figura 2-1 Diseño experimental del proceso de agitación en dos etapas (Hernández, 2015)

Las conclusiones obtenidas de estas pruebas de agitación son las siguientes:

- En la primera prueba con filita se logró elevar el pH de 2.20-2.38 a 5-6 y se determinó que con 1 kg de roca se puede neutralizar 29 L de DAM.
- La microscopia realizada al sedimento de filita indicó que se precipitó 47% de Fe y 4.64% de Al en forma de hidróxido.
- En la agitación con caliza se trataron 13 lotes los cuales elevaron el pH de 5.1 (solución de la primera prueba) hasta 6.88. Esto manifestó que con 1 kg de caliza se eleva el pH de 13 L de DAM.
- En el análisis del sedimento obtenido con la caliza se detectaron bajas concentraciones de Fe y Al debido a que en la primera agitación se eliminó la mayor parte. El Zn apareció en mayor concentración 8.78%.
- En la prueba continua en dos pasos se trataron 19 lotes hasta llegar a  $\text{pH} < 5$ . En el primer paso se analizó la solución neutralizada por ICP-EOS determinando 100% de eliminación de Al, Fe y Cu en muestras agitadas por filita. El Cd y Zn se eliminó en la segunda agitación con caliza 97.22% y 84.43% respectivamente.

- En los resultados de las agitaciones llamadas Blancos se encontró variación en las concentraciones de los metales, Hernández (2015) plantea que es posible que se presenten los fenómenos de sorción y desorción de los metales en el material sólido contenido en el DAM y propone que se realice un estudio más a fondo. Por esta razón es que se realizó el presente trabajo.

---

## 3 MARCO TEÓRICO

### 3.1 Proceso de generación del DAM

Durante la explotación de determinados yacimientos (sulfuros metálicos, hierro y carbón) las obras mineras con grandes cantidades de minerales sulfurados quedan expuestas a la meteorización. Al contacto con el agua, aire y con la acción catalizadora de bacterias tales como *Thiobacillus ferrooxidans*, a  $\text{pH} < 4$ , se genera el drenaje ácido de mina (DAM) (Santomartino y Webb, 2007).

La oxidación de la pirita y otros sulfuros, contribuye a la formación de iones hidrógeno en el agua de mina, ésta es la causa de la generación de agua ácida. La oxidación de sulfuros no solo genera drenaje ácido, también libera en forma soluble sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y metales pesados como Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Cr, Ni, Hg; metaloides como As, Sb y elementos: Al, Mn, Si, Na, K, Mg y Ba (Lottermoser, 2007).

#### 3.1.1 Caracterización

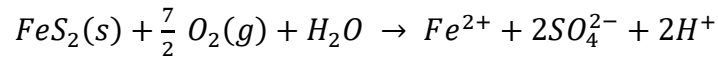
Una adecuada caracterización del DAM debe incluir la medida precisa y representativa del caudal y al menos los parámetros químicos siguientes: pH in situ, pH en laboratorio, alcalinidad total, acidez o alcalinidad neta (expresadas todas como  $\text{CaCO}_3$ ); además de contenidos de  $\text{Fe}^{3+}$ , Fe total, Al, Mn,  $\text{SO}_4^{2-}$  y conductividad también es deseable analizar Ca, Mg, Na, Cl, K, Br y Zn, lo que permite en la mayoría de los casos efectuar un correcto balance iónico. El conjunto de estas medidas se ha de registrar al menos durante un año hidrológico (López, 2002).

Tabla 3-1 Parámetros más relevantes para caracterizar el DAM (Lottermoser, 2007)

Parámetro	Explicación
<b>Eh</b>	Potencial de óxido reducción de una solución. El estado redox del agua de mina determina las concentraciones de múltiples especies tales como $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$ en una muestra. Expresado en volts (V).
<b>pH</b>	Logaritmo de la actividad del hidrogeno; $-\log[\text{H}^+]$ .
<b>Conductividad Eléctrica (CE)</b>	Habilidad para conducir una corriente eléctrica, dependiendo de la cantidad de carga de los iones en solución. Expresado en $\mu\text{Scm}^{-1}$ .
<b>Alcalinidad</b>	Capacidad de una solución para neutralizar ácido, determinada por titulación con ácido, bajo un pH específico.
<b>Acidez</b>	Capacidad de una solución para donar protones, determinada por la titulación con base en valores específicos de pH. Un número de iones disueltos ( $\text{H}^+$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{HSO}_4^-$ ) gases ( $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ ) ácidos húmicos y fúlvicos y materia en suspensión, pueden contribuir a valores de acidez. El agua de mina generalmente tiene muy bajo contenido de ácidos orgánicos. Expresados como mg de $\text{CaCO}_3$ o $\text{HCO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ .

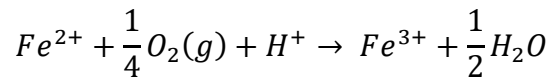
### 3.1.2 Reacciones de generación

Las reacciones químicas que intervienen en la oxidación de la pirita que es el principal proceso de generación del DAM, pueden ser representadas con las siguientes cuatro ecuaciones (López, 2002).



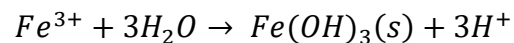
Ecuación 3.1

En la Ecuación 3.1 se puede observar que se produce  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $H^+$ . Esta reacción provoca un incremento en el total de sólidos disueltos y un aumento de la acidez, que irá asociado a una disminución del pH, a menos que sea neutralizada la acidez generada. Si el ambiente circundante es lo suficientemente oxidante, entonces muchos iones ferrosos se oxidarán a iones férricos (Ecuación 3.2)



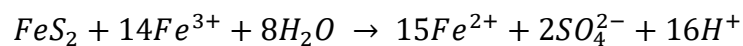
Ecuación 3.2

Por lo general, por encima de un pH alrededor de 3, el ion férrico formado precipita mediante hidrólisis como hidróxido (Ecuación 3.3) disminuyendo por tanto  $Fe^{3+}$  en solución, mientras que el pH baja simultáneamente.



Ecuación 3.3

Por último, algunos cationes férricos ( $Fe^{3+}$ ) que se mantienen en solución, pueden seguir oxidando adicionalmente a la pirita y formar  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $H^+$ .



Ecuación 3.4

Cinéticamente la oxidación de la pirita (Ecuación 3.1) en un principio es un proceso lento, que acaba con el hierro liberado precipitado como hidróxido (Ecuación 3.3) al ser todavía relativamente alto el pH. Progresivamente la capacidad neutralizadora del medio va disminuyendo, y al alcanzar valores de pH de 3 a 5, deja de formarse el hidróxido y la actividad del  $Fe^{3+}$  en solución se incrementa, es entonces cuando la reacción (Ecuación 3.4) de oxidación de la pirita por el  $Fe^{3+}$  empieza a tener lugar, siendo la causa de la rápida oxidación de la pirita a pH ácido.

A pH menores a 4, comienza la actividad de las bacterias tales como *Thiobacillus ferrooxidans* (Holland y Turekian, 2004) *Gallionella ferruginea* (Johnson y Hallberg, 2005) *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *thiobacillus thioparus* y *ferroplasma* (Lottermoser, 2007) que catalizan y aceleran la oxidación de hierro o del azufre, dependiendo del tipo de bacteria, en varios órdenes de magnitud.

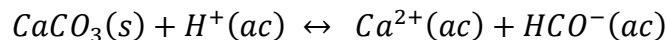
La geoquímica de las aguas ácidas de mina es un fenómeno complejo al haber diversos procesos físicos, químicos y biológicos jugando un papel importante en la producción, liberación, movilidad y atenuación de los contaminantes (López, 2002).

### 3.2 Neutralización del DAM

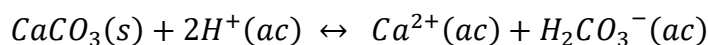
La generación de DAM puede contrarrestarse mediante procesos de neutralización que propician el aumento de pH del agua ácida y por ende se lleva a cabo la precipitación de metales disueltos en forma de hidróxidos u oxihidróxidos metálicos. Existe una variedad de minerales que reaccionan con un ácido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

#### 3.2.1 Carbonatos

Los minerales como calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), ankerita ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) o magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) neutralizan la generación de acidez. La calcita es el agente neutralizante más común que existe en ambientes geológicos. Neutralizan la acidez por la disolución, y consume ácido a través de la formación de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) o ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Dependiendo del pH de la solución, la acidez es consumida ya sea por la producción de bicarbonato en las soluciones débilmente ácidas a alcalinas (Ecuación 3.5) o por la producción de ácido carbónico en soluciones fuertemente ácidas (Ecuación 3.6) (Lottermoser, 2007).



Ecuación 3.1

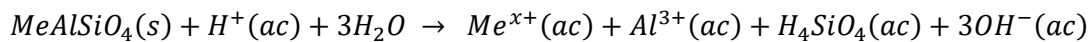


Ecuación 3.2

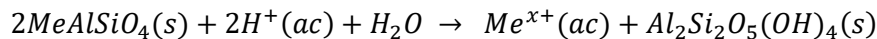
Los tratamientos de DAM con caliza, pueden incrementar el pH hasta valores de 6.0-7.5, permitiendo eliminación de metales en solución mediante precipitación y/o sorción (Santomartino y Webb, 2007).

### 3.2.2 Silicatos

Uno de los principales tipos de minerales con la capacidad de neutralizar en el medioambiente son los silicatos. El intemperismo químico de los silicatos consume iones hidrógeno y ocurre por vía congruente o incongruente. El intemperismo congruente involucra la completa disolución de silicatos y la producción de componentes solubles (Ecuación 3.7). El intemperismo incongruente es el más común, por lo cual los silicatos son alterados por otras fases (Ecuación 3.8). La composición química de los silicatos tales como el olivino, piroxenos, anfíboles, granates, feldespatos, arcillas y micas, es limitada en un intervalo de elementos. Por lo tanto, los dos tipos de intemperismo de silicatos pueden ser representados por las siguientes reacciones (Lottermoser, 2007).



Ecuación 3.3



Ecuación 3.4

(*Me = Ca, Na, K, Mn o Fe*)

El intemperismo químico de los silicatos resulta del consumo de los iones hidrógeno, la producción de cationes disueltos y ácido silícico, y la formación de arcillas.

### 3.3 Tratamientos del DAM

Los sistemas de tratamiento del DAM generalmente son proyectados para:

- Elevar el pH.
- Disminuir las concentraciones de metales disueltos y sulfatos.
- Colectar y aislar el agua de mina o algún lodo rico en metales.

Los tratamientos se clasifican como activos y pasivos, los primeros son sistemas que consisten en una planta en la que se regula el pH (neutralización) del agua a través de diferentes reactivos como cal, óxido de calcio, hidróxido de sodio entre otros, y tienen una continua adición de reactivos químicos, mantenimiento, monitoreo y dispositivos mecánicos para mezclar los reactivos con el agua, generalmente requieren suministro de energía (EPA, 1983) (Figura 3-1).

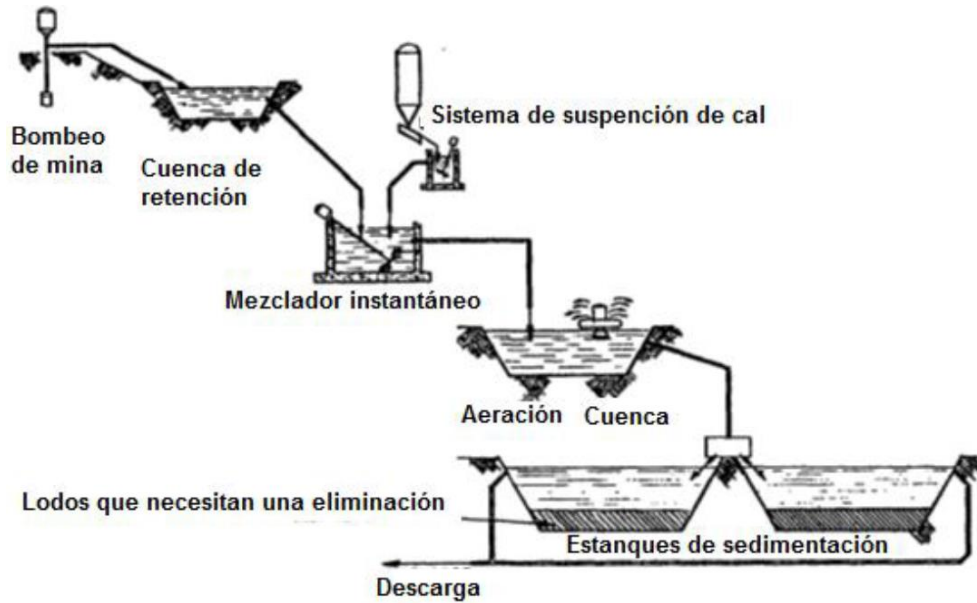


Figura 3-1 Proceso de neutralización convencional con cal (EPA, 1983)

Los tratamientos pasivos, son métodos como humedales, birreactores o sistemas anóxicos con caliza, que usan el flujo natural del agua y mediante procesos químicos y biológicos reducen la concentración de los metales disueltos y neutralizan la acidez, (Lottermoser, 2007). También mejoran la calidad del agua usando fuentes de energía natural como la gravedad, energía metabólica microbiana, fotosíntesis entre otros (Younger, *et al.*, 2002).

Se han investigado diversos métodos de tratamiento pasivo lo cuales dan buen rendimiento en la neutralización del DAM y en la eliminación de metales pesados, además requieren de poco mantenimiento y su bajo costo puede ser asumido durante periodos de 20 a 40 años una vez que la mina a concluido sus operaciones (López, 2002).

### 3.3.1 Tratamientos con caliza

Los drenajes de roca caliza se implementan a menudo en el tratamiento de drenaje ácido, utilizan la roca para neutralizar acidez debido a su alto contenido de carbonato. La disolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) que es el principal componente de la roca puede aumentar el pH de 6 a 7 permitiendo que los metales sean eliminados de la solución por precipitación o sorción (Santomartino y Webb, 2007). El principal objetivo de estas tecnologías pasivas es que al neutralizar el DAM favorezca que los cationes metálicos formen especies insolubles y sean retenidos (Romero, 2011).

El uso de roca caliza se limita, debido a su baja solubilidad y lenta velocidad de disolución con respecto a otros reactivos alcalinos así como la disminución en la eficiencia de neutralización asociado con la formación de sedimentos (Johnson y Hallberg, 2005).

Durante la neutralización del drenaje ácido diferentes minerales pueden precipitar, cuando el sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) se presenta en altas concentraciones ( $>2000$  mg/L) se puede formar yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) el  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  precipitan como hidróxidos, ferrihidrita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) y gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Cuando el DAM contiene altos niveles de hierro disuelto la longevidad de la roca depende de la velocidad de precipitación del hidróxido de hierro en su superficie (Santomartino y Webb, 2007).

Los sedimentos (hidróxidos de hierro) representan una limitante en muchos sistemas pasivos con caliza en condiciones aeróbicas, debido a su depositación sobre la superficie de la caliza (Cravotta III y Trahan, 1999; Johnson y Hallberg, 2005; Romero, 2011; Santomartino y Webb, 2007; Ziemkiewicz, 1997).

Para reducir el efecto de la sedimentación y asegurar la máxima vida de la roca en el sistema, es recomendable que los niveles de hierro en el efluente del DAM estén por debajo de 1 mg/L. Incluso con niveles bajos puede ocurrir la precipitación del hierro afectado el rendimiento del sistema con caliza (Santomartino y Webb, 2007).

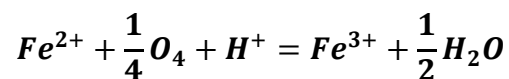
Estos sistemas tienen sus limitaciones en eficacia y aplicabilidad, sin embargo, son relativamente baratos de construir y mantener en comparación con los sistemas activos, no requieren de insumos químicos continuos y son generalmente implementados para el post-cierre de la mina (Johnson y Hallberg, 2005; Santomartino y Webb, 2007; Ziemkiewicz, 1997).

### 3.4 Eliminación de Fe en sistemas pasivos

El DAM contiene típicamente concentraciones elevadas de hierro disuelto y sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) producidas por la oxidación de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (Cravotta y Trahan, 1998). La eliminación del hierro depende del pH, potencial de óxido-reducción y de la presencia de varios aniones.

El  $\text{Fe}^{3+}$  se puede precipitar mediante el aumento de pH a valores superiores a 3.5 con un suficiente tiempo de retención. La concentración del hierro disuelto disminuye en sistemas acuosos naturales por una variedad de procesos. Desde la perspectiva de un tratamiento el proceso más importante es la oxidación del hierro como un oxihidróxido. El proceso de remediación puede ser concebido en los siguientes pasos:

- Oxidación del ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ )



Ecuación 3.5

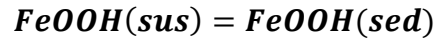


- Hidrólisis del ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ )



Ecuación 3.6

- Sedimentación del ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) oxihidrólisis de los sólidos



Ecuación 3.7

Donde “sus” indica los sólidos suspendidos y “sed” indica el sedimento de los sólidos. (Younger *et al.*, 2002; Zachara, 1988).

La cinética del proceso por el cual el ion férrico se hidroliza para formar sólidos suspendidos, oxihidróxidos (Ecuación 3.10) no ha sido estudiada a detalle, sin embargo, se ha indicado que la velocidad de reacción es rápida a valores de pH mayores a 4. La disolución del ion férrico ocurre raramente en el agua a  $\text{pH} > 4$ , lo que indica que cualquier disolución del ion férrico a este pH es eliminado rápidamente de la solución formando oxihidróxidos. Por el contrario, la velocidad de reacción de la hidrólisis ocurre siendo más lenta a valores de pH menores a 3, donde la solución mantiene su contenido de ion férrico por días, produciendo sobresaturación de hierro en el agua.

La sedimentación de los oxihidróxidos en sistemas pasivos no ha sido extensamente investigada, sin embargo información experimental ha demostrado que hay cuatro principales procesos por los cuales se realiza la transformación representada en la Ecuación 3.7 (Younger *et al.*, 2002).

- I. Sedimentación de los hidróxidos de hierro, en suspensión acuosa. Este proceso es predominante el cual neutraliza y oxida completamente el agua de mina.
- II. Filtración física de partículas coloidales de hidróxidos de hierro de la solución por una mezcla de sólidos (por ejemplo, tallos de plantas, raíces, materiales fibrosos en humedales).
- III. Formación de placas de hierro en el hidróxido in situ, por oxidación del ion ferroso concebida por tres procesos:
  - 1) El  $\text{Fe}^{2+}$  es adsorbido por la existencia de hidróxidos de hierro presentes como sustrato.
  - 2) La superficie de los hidróxidos de hierro actúa en sí misma como una poderosa catálisis de la oxidación de los iones ferrosos hacia el ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Ecuación 3.9).

- 3) El ion férrico de la hidrólisis in situ (Ecuación 10) forma una nueva capa en la superficie del hidróxido férricos (los cuales pueden adsorber más  $\text{Fe}^{2+}$ ).

### 3.5 Procesos que limitan la movilidad de los metales pesados

#### 3.5.1 Precipitación

Una reacción de precipitación es un tipo común de reacción en una disolución acuosa que se caracterizan por la formación de un producto insoluble o un precipitado. Un precipitado es un sólido insoluble que se separa de la disolución. En las reacciones de precipitación por lo general participan compuestos iónicos (Chang, 2010).

La precipitación de metales pesados insolubles es uno de muchos factores que limitan la biodisponibilidad de los metales pesados en sistemas acuáticos. La precipitación depende del producto de solubilidad  $K_{ps}$  de los compuestos involucrados (sales metálicas) el pH de la solución y la concentración de los cationes y aniones. Cuando los valores de la concentración de cationes y aniones son tales que su producto excede el  $K_{ps}$  de la reacción, se produce la precipitación (Sheoran y Sheoran, 2006).

La precipitación de minerales secundarios, cristales y sustancias amorfas es frecuente en el DAM. Comúnmente se manifiesta en sales y metales solubles (principalmente sulfatos) como hidróxidos de hierro por ejemplo jarosita ( $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y shwertmannita ( $(\text{Fe}^{3+})_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{9.6}(\text{SO}_4)_{3.2} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ); y oxihidróxidos de hierro como ferrihidrita ( $(\text{Fe}^{3+})_{4-5}(\text{OH},\text{O})_{12}$ ) y goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ).

Las sales y metales secundarios pueden clasificarse como fácilmente solubles, poco solubles e insolubles. La solubilidad de las sales puede presentarse en tres etapas: produciendo acidez, no produciendo acidez y neutralizando acidez. La solubilidad de los minerales secundarios es altamente variable principalmente por el pH y Eh. Las sales en el DAM son solubles bajo condiciones oxidantes, especialmente el Ca, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . La disminución en el pH es la principal causa de la disolución de  $\text{Fe}^{2+}$ , el cual es capaz de producir acidez, debido a la hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$ . El pH del drenaje ácido puede eventualmente cambiar a condiciones neutras debido al incremento de la dilución. La neutralidad a valores de pH limita la movilidad de los metales (Lottermoser, 2007).

Las altas concentraciones de la disolución de los elementos potencialmente tóxicos en el DAM pueden ser atenuados por una serie de reacciones de neutralización, precipitación y sorción. Los minerales secundarios que precipitan durante las reacciones de oxidación-neutralización pueden secuestrar elementos potencialmente tóxicos (EPT) de manera permanente o temporal (Romero, 2007).

## Coprecipitación

La coprecipitación es considerado también como un fenómeno de adsorción en sedimentos de los humedales (Sheoran y Sheoran, 2006). La coprecipitación se refiere a la eliminación de un elemento traza de la solución producida al mismo tiempo que la precipitación de una sal. Los sólidos precipitados incorporan el menor constituyente como una impureza dentro del cristal.

Varios minerales pueden permanecer con una amplia variedad de cationes como impurezas. Los cationes pueden ser incorporados dentro del cristal de los minerales. Por ejemplo, se ha reportado que un gran número de iones coprecipitan:

- Por sustitución de hierro en goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), Al, Cr, V, Mn, Co, Pb, Ni, Zn, Cd
- La jarosita ( $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) se ha encontrado que también incorpora varios elementos dentro de su estructura por ejemplo Cu, Zn, Pb, K, Na, Ca (Lottermoser, 2007).

Las superficies de hidróxidos férricos tienen carga positiva bajo condiciones de pH ácido y carga negativamente bajo condiciones de pH alcalino. Así, para facilitar la adsorción y eliminación de oxianiones tales como arsénico, antimonio y selenio, la coprecipitación de hierro debería realizarse bajo condiciones de pH ácido. Las condiciones alcalinas son necesarias para la coprecipitación de metales catiónicos tales como cobre, zinc, níquel y cadmio. Así los metales pueden asociarse con los óxidos de hierro y manganeso como resultado de la coprecipitación y los fenómenos de adsorción (Sheoran y Sheoran, 2006).

### 3.5.2 Adsorción y desorción

La forma en que reaccionan los iones con la superficie de la partícula, indica la termodinámica, que es la interacción de dos o más fases, por lo que se asignan diferentes nombres según las interfaces o fuerzas de enlace que estén en juego.

La adsorción indica la adherencia de un elemento o compuesto químico a la superficie de un sólido, la absorción apunta que la sustancia química queda atrapada dentro del sólido, y el intercambio iónico implica una sustitución de una sustancia o ion por otra en la superficie del sólido (Appelo y Postma, 1994) (Figura 3-2).

La principal distinción entre sorción (adsorción y absorción) e intercambio iónico es que la sorción implica la concentración de una sola especie química, mientras que el intercambio toma en cuenta todos los iones que compiten por los lugares de intercambio. La adsorción de especies iónicas disueltas es siempre parte de una reacción de intercambio que involucra una especie iónica (Langmuir, 1997).

Otra definición de adsorción, es la capacidad que tienen los sólidos de atraer a sus superficies moléculas de gas o líquido las cuales están en contacto, es decir la adherencia que tienen los iones en las superficies sólidas. Las fases sólidas pueden ser de composición orgánica o inorgánica y de carga positiva o negativa atrayendo cationes y aniones disueltos (Lottermoser, 2007).

La adsorción puede ser de naturaleza física o química. La primera (fisisorción) se debe a las fuerzas de Van der Waals y a las fuerzas electrostáticas existentes entre las moléculas adsorbidas y los átomos del adsorbente, en ésta hay formación de multicapas y se puede presentar el fenómeno reversible llamado desorción. La adsorción química (quimisorción) se manifiesta por la atracción entre iones opuestos o covalentes, en ésta el proceso es irreversible es decir no hay desorción (Aranberri y Bismarck, 2007).

Los sólidos con una gran superficie específica pueden absorber más debido al tamaño de partícula, ya que influye en la capacidad de adsorción considerablemente (Appelo y Postma, 1994).

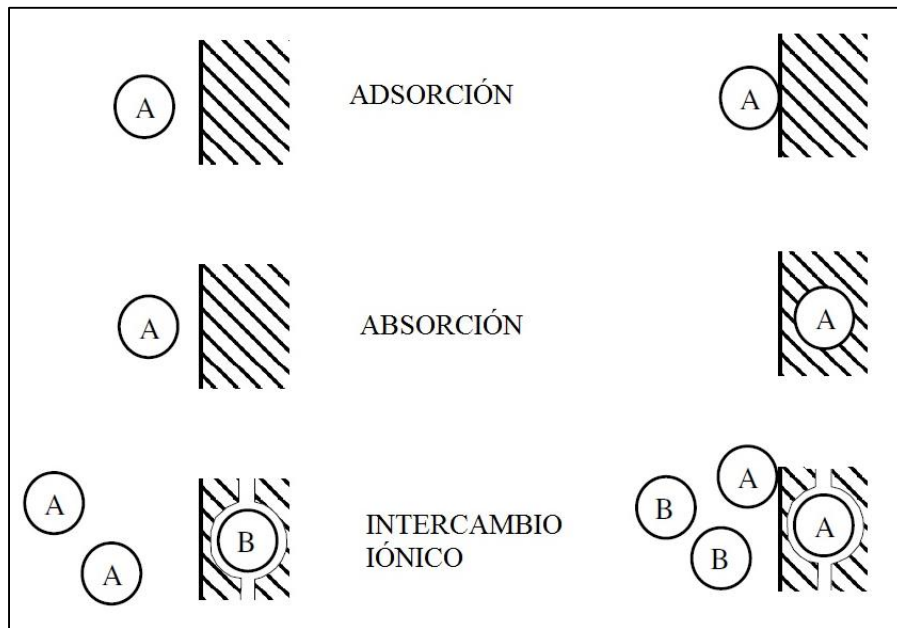


Figura 3-2 Diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1994)

Las partículas menores a  $1\ \mu\text{m}$  de diámetro tienen un porcentaje significativo de átomos en la superficie de sus partículas. En tales tamaños o menores (10-100 nm) las partículas tienen importantes propiedades en su superficie, mientras que las partículas más grandes generalmente no. Tales propiedades de la superficie tienen al menos tres consecuencias significativas (Langmuir, 1997).

- 1) Causan un aumento importante en la solubilidad de la pequeña partícula.

- 2) Partículas de tamaño coloidal pueden permanecer en suspensión estable y ser transportadas por las aguas naturales e incluso por aguas subterráneas.
- 3) Estas partículas suelen tener una carga superficial insatisfecha importante que se relaciona con su comportamiento coloidal, pero también los hace posibles absorbentes para las especies disueltas en el agua.

Los iones metálicos pueden adsorber en minerales y superficies orgánicas. Si estos se fijan en la superficie de los minerales entonces será inmovilizado el ion metálico. Por otro lado, el coloide mineral, tales como hidróxidos de hierro que precipitan durante la formación del sedimento pueden permanecer suspendidos en solución. Las reacciones de adsorción también pueden jugar un papel en el proceso del tratamiento del DAM. Por ejemplo, los iones metálicos absorben fuertemente al floculo coagulante que se forma durante el tratamiento del agua (Younger, *et al.*, 2002).

La adsorción de los elementos traza puede ocurrir sobre la superficie de las partículas ricas en hierro y aluminio. Generalmente los compuestos sólidos adsorben más aniones a valores de pH bajos y más cationes a valores de pH cercanos al neutro.

El As y el Pb son los metales más adsorbidos a valores de pH ácido mientras que el Zn, Cd y Ni son adsorbidos a valores de pH neutros. Sin embargo, cuando el DAM se neutraliza gradualmente varios minerales secundarios precipitan y adsorben metales. La adsorción es selectiva y la composición química de las cargas del agua incrementa con el pH. Los iones son eliminados de la solución por este proceso y los metales ricos se acumulan en el sedimento.

Otros elementos tales como arsénico y el molibdeno pueden desorber a valores cercanos a la neutralidad o a valores altos de pH para formar oxianiones en el agua. Similarmente el cobre y el plomo pueden desorber a valores cercanos a la neutralidad o a valores altos de pH para formar complejos de carbono. El sulfato puede también relacionarse con los precipitados de hierro si los valores de pH suben a la neutralidad o incluso a valores alcalinos. Como resultado los iones sulfato, metales y metaloides, se desorben y recobran su movilidad a valores de pH cercanos al neutro o valores alcalinos, y disuelven concentraciones de sulfato, metales y metaloides del agua de mina que pueden incrementar con aumento de pH (Lottermoser, 2007).

La superficie de las partículas representa la disolución de metales, metaloides y sulfatos. En el peor de los casos si la neutralización es excesiva en el tratamiento del DAM, los sulfatos, metales y metaloides previamente mezclados en el sedimento, se pueden redissolver por el tratamiento del agua (Younger, *et al.*, 2002).

Hasta ahora la remediación del DAM debería recobrar solo valores de pH necesarios para precipitar y adsorber metales. Muchos autores han reportado que los precipitados secundarios de Fe y las arcillas tienen una gran capacidad de adsorción y coprecipitación de As y metales pesados. Consecuentemente ellos son considerados en el control de las fases sólidas en la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos (Romero, 2007).

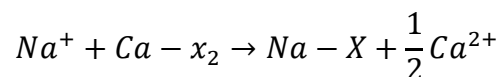
### 3.5.3 Intercambio iónico

El intercambio iónico es uno de los procesos naturales de la eliminación de metales pesados, aniones y cationes del agua en la naturaleza. Determinados sólidos tienen su superficie cargada eléctricamente y cuando están en contacto con las aguas naturales, su carga provoca que los iones de carga opuesta presentes en el agua se concentren en la interface líquido-sólido. La causa del intercambio obedece a que los iones adsorbidos en la superficie son de cinética elevada de modo que pueden ser fácilmente reemplazados por otros iones, conservándose la carga (ver Figura 3-2) (Rebollo, 2012).

Las reacciones de sorción y de intercambio están limitadas por la capacidad de sorción o intercambio del sólido. Las arcillas, materia orgánica, óxidos e hidróxidos tienen una cierta capacidad de intercambiar cationes. La sorción y el intercambio regulan en gran medida el transporte de contaminantes químicos en los acuíferos y suelos. El intercambio catiónico actúa como un neutralizador temporal en situaciones de contaminación, acidificación, y movimiento de sales de agua dulce. Esto tiende a suavizar los cambios en la composición del agua, y por otro lado puede alterar completamente las concentraciones de los cationes (Appelo y Postma, 1994).

El intercambio catiónico supone la unión física de cationes a las superficies de arcilla y/o materia orgánica por atracción electrostática. Los metales pesados una vez adsorbidos en coloides a arcillas o permanecerán como átomos de metal, a diferencia de los contaminantes orgánicos, que en última instancia se descomponen (Sheoran y Sheoran, 2006).

Por ejemplo, el agua dulce de zonas costeras está dominada por los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  por la disolución de la calcita. Por lo tanto, el intercambio catiónico en el acuífero adsorbe en mayoría  $\text{Ca}^{2+}$  en la superficie. En el agua de mar el  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  son iones dominantes, y los sedimentos en contacto con agua de mar habrán absorbido  $\text{Na}^+$  en gran mayoría. Cuando el agua de mar se mezcla en un acuífero costero de agua dulce por un intercambio de cationes se lleva a cabo:



Donde X indica el intercambio de suelos. El sodio es tomado por el intercambio, y el  $\text{Ca}^{2+}$  es liberado (Appelo y Postma, 1994).

### 3.5.4 Potencial de carga cero

El potencial de carga cero (PZC) o potencial Z es una medida de la estabilidad de una partícula que indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el potencial de carga cero es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula (Sandoval, *et al.*, 1999).

También es un importante indicador de la carga superficial y su medición proporciona información para el entendimiento y control de los fenómenos relacionados con dicha carga. Debido a que la adsorción de cualquier ion depende de su estructura química, de su concentración en disolución, así como de la estructura superficial del sólido, las medidas de potencial de carga cero pueden aplicarse con el fin de estudiar fenómenos como la caracterización de la estructura química superficial de los diferentes sólidos (Aranberri y Bismarck, 2007)

Las propiedades y el comportamiento de cualquier material pueden verse altamente afectados por la carga en su superficie. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides (Zeta-Meter, 1993). Esta propiedad también puede ser utilizada para entender el comportamiento de una fase sólida cuando interactúa con iones en un medio acuoso y ocurren fenómenos de sorción.

Los minerales tienen la capacidad de intercambio aniónico cuando el pH del agua está por debajo del potencial de carga cero del mineral y capacidad de intercambio catiónico cuando el pH está por arriba de éste (Appelo y Postma, 1994).

En la Figura 3-3 se muestra el potencial Z de la caliza, se puede ver que el  $\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 10$ , esto indica que a valores de pH de 6 a 10 la carga de la roca es positiva aproximadamente hasta 10 (mV) por lo que a estos valores de pH de la roca tiene la capacidad de atraer aniones en solución, mientras que a valores de  $\text{pH} > 10$  la carga de la roca es negativa (hasta -20 mV) por lo que la roca tiene la capacidad de atraer cationes.

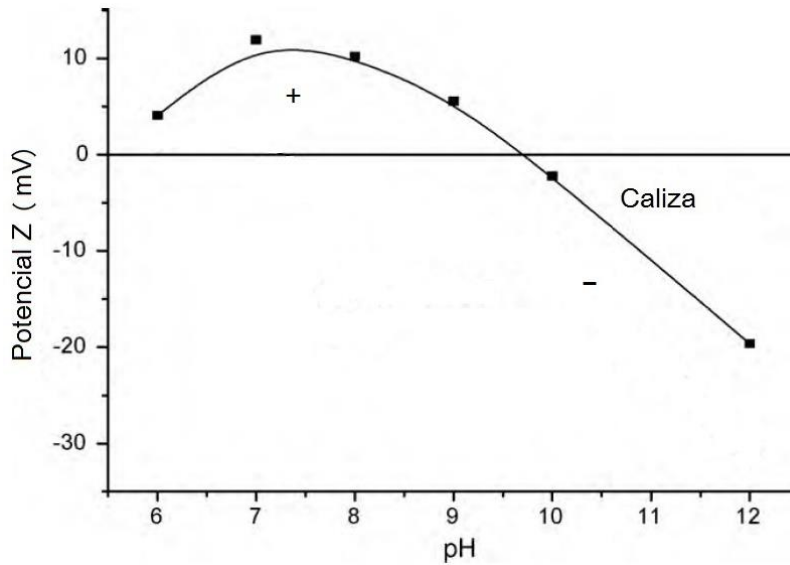


Figura 3-3 Potencial de carga cero de calcita. Temperatura 20 °C, densidad de pulpa 5% (Silvana, 2010)

La capacidad del intercambio depende del potencial de carga cero y del pH de la solución, la Tabla 3-2 muestra el PZC de algunos minerales.

Tabla 3-2 Potencial de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) de minerales, arcillas, óxidos e hidróxidos comunes (Appelo y Postma, 1994)

Mineral	$\text{pH}_{\text{pzc}}$
Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	4.6
Montmorillonita $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{SiO}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	< 2.5
Corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8.5
$\text{Al}(\text{OH})_3$	5
Hematita $\text{Fe}_2\text{O}_3$	8.5
Goethita $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	7.3
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	8.5
Birnessita $(\text{Na,Ca,K})_{0.6}(\text{Mn}^{+4},\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2.2
Rutilo $\text{TiO}_2$	5.8
Cuarzo $\text{SiO}_2$	2.9
Calcita $\text{CaCO}_3$	9.5
Hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	7.6
Muscovita*	4
Biotita*	2.5

\*P.Ney, 1973

Las propiedades superficiales de un material en solución son también importantes, ya que, si incrementa la superficie de área y peso del material, aumenta en proporción la superficie de este y la densidad de carga o número de sitios cargados por unidad de área o peso.



Muchos minerales al producirse en tamaños de partículas aún más pequeños, tienen superficies muy grandes, por lo tanto, la reactividad de la superficie es alta. La Tabla 3-3 muestra las áreas específicas de algunos minerales. Es importante mencionar que las propiedades de adsorción de los minerales pueden variar ampliamente pero en gran medida dependen de su superficie específica (Langmuir, 1997).

Tabla 3-3 Estimaciones de superficie de área específica de algunos minerales (Langmuir, 1997)

Mineral	S <sub>A</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Caolinita Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	10-38
Calcita* CaCO <sub>3</sub>	2.2
Montmorillonita (Na,Ca) <sub>0.3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> SiO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	600-800
Hematita Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8
Ferrihidrita Fe(OH) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	250, 306, 600
Goethita α-FeO(OH)	45-169
Gibbsita Al(OH) <sub>3</sub>	120
Rutilo TiO <sub>2</sub>	5-19.8
Cuarzo SiO <sub>2</sub>	0.14

\*Zachara, 1993

### 3.6 Retención de metales pesados en sistemas de tratamiento con caliza

Los sistemas de tratamiento pasivo con roca caliza han sido ampliamente utilizados para remediar drenaje ácido en muchas partes del mundo, al llevar a cabo la neutralización se presentan varios procesos geoquímicos que ayudan a la retención de los metales pesados. Estos sistemas pueden aumentar el pH del agua ácida a 6.0-7.5, lo que permite eliminar los metales en solución ya sea por precipitación o sorción (Santomartino y Webb, 2007) por coprecipitación (Román y Cuello, 2006) e intercambio iónico (Rebollo, 2012).

La caliza es importante en estos sistemas, ya que debido a su alto contenido de calcita desempeña simultáneamente el papel neutralizante y del agente precipitante. Sin embargo, se han realizado diversos estudios, que indican que el potencial neutralizante de la roca caliza disminuye cuando las superficies de sus partículas son menos reactivas debido al recubrimiento progresivo de los metales precipitados lo que limita la vida útil de la roca (Alcolea, *et al.*, 2012; Cravotta III y Trahan, 1999; Lee, *et al.*, 2002; Romero, 2011; Santomartino y Webb, 2007; Ziemkiewicz, 1997). La solubilidad de la calcita es un factor importante para los procesos que permiten la eliminación de metales pesados ya que, en condiciones de equilibrio, Zachara (1991) indica que los iones metálicos se asocian a su superficie y se pueden incorporar en la estructura de la calcita, como un coprecipitado por recristalización.

La mayoría de los mecanismos para la eliminación de metales en solución están regidos por el pH de la misma (Lottermoser, 2007; Younger, *et al.*, 2002). Algunos trabajos enfocados a la eliminación de metales pesados muestran su comportamiento de distintas formas, tal es el caso de Shokes y Möller (1999) ellos evaluaron este proceso e indicaron que metales como cobre y cadmio pueden cementar en la superficie del hierro como metales con valencia cero, es decir, en estado elemental, también señalaron que los metales formadores de hidróxidos como el aluminio, zinc y níquel, forman complejos con hierro y otros metales precipitando conforme aumenta el pH, así mismo metaloides como el arsénico y antimonio coprecipitan con el hierro.

Al incrementar el pH en el drenaje ácido, las concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  disminuyen debido a la precipitación de óxidos e hidróxidos de hierro tales como: ferrihidrita ( $(\text{Fe}^{3+})_4\text{-(OH,O)}_{12}$ ), shwertmannita ( $(\text{Fe}^{3+})_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{9.6}(\text{SO}_4)_{3.2}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) y goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) (Simón, *et al.*, 2005; Santomartino y Webb, 2007). Al generarse estos precipitados pueden ocasionar una acumulación significativa que puede disminuir la porosidad y permeabilidad de la caliza en los sistemas de tratamiento (Cravotta III y Trahan, 1999) y a su vez pueden promover la sorción y coprecipitación de Cu, Co, Ni, y Zn (Simón, *et al.*, 2005).

Autores como Román y Cuello (2006) mencionan que la adsorción y coprecipitación son descritos como dos mecanismos activos para atrapar contaminantes de las aguas naturales contaminadas. Cuando se presenta el fenómeno de adsorción los cationes metálicos divalentes ( $\text{Me}^{2+}$ ) son adsorbidos en la superficie de la calcita, lo que influye en sus concentraciones en la fase acuosa (Zachara, 1991). A pesar de la obstrucción de los precipitados sobre la roca, los óxidos hidratados pueden ser eficaces para la sorción de metales traza disueltos (Cravotta III y Trahan, 1999). Autores como Romero (2011) han realizado trabajos con esquistos calcáreos los cuales tienen una máxima eficiencia en la eliminación del 100% para As, Pb, Cu y Fe, para Cd y Zn, su eliminación porcentual de 87% y 89%, respectivamente. Simón (2005) que evaluó la interacción de la caliza con la solución acidificada al elevar el pH obtuvo la precipitación de sulfatos y/o complejos que coprecipitaron con casi todos los elementos disueltos cuando el pH de la solución fue de alrededor de 6.3.

De lo anterior se puede ver que la eliminación de metales pesados en los sistemas abiertos de caliza se puede llevar a cabo por fenómenos de precipitación, adsorción e intercambio iónico.

---

## 4 METODOLOGÍA

### 4.1 Pruebas de agitación

#### 4.1.1 Objetivos

Los objetivos de estas pruebas fueron, primero evaluar la influencia de los sólidos suspendidos contenidos en el DAM ya que dichos sólidos tienen capacidad de adsorber cationes divalentes, para ello se agitó solo drenaje ácido sin filtrar y filtrado, como referencia; el segundo objetivo fue evaluar la eliminación de los metales pesados, así como los sedimentos que se formaron en el proceso de neutralización, aquí se agitó drenaje ácido sin filtrar y filtrado, más caliza.

#### 4.1.2 Procedimiento

Las pruebas consistieron en agitar en dos matraces Erlenmeyer de 250 mL, 80 mL de drenaje ácido sin filtrar (NB-S) y 80 mL de drenaje ácido filtrado (NB-F), estos utilizados como referencia. En otros dos matraces Erlenmeyer se agregaron 80 mL de DAM sin filtrar más 80 g de caliza (NC-S) con una granulometría de #4+6 (4.75-3.35 mm), y en el otro, 80 mL de DAM filtrado más caliza con la misma granulometría (NC-F) utilizando una relación 1:1 (sólido-líquido).

Los cuatro matraces se agitaron a 200 rpm durante 10 horas en el agitador orbital (Modelo: SK-300, Marca: Lab. Companion). Posteriormente se recuperó la solución de cada matraz, colocándolas en vasos de precipitados de 100 mL para medir pH, temperatura, conductividad eléctrica (CE) y potencial óxido-reducción (Eh).

Una vez medidos los parámetros, las soluciones se vaciaron en viales para ser centrifugados a 4000 rpm durante 20 minutos, posteriormente se filtraron al vacío a 0.45  $\mu\text{m}$ , las cuatro soluciones se almacenaron y refrigeraron para su posterior análisis.

El sólido que quedó en los viales se recuperó lote por lote en el mismo recipiente, teniendo: sedimento de agitación con DAM sin filtrar y con DAM filtrado. Para el matraz con DAM filtrado (NC-F) se enjuagó la roca y el matraz rescatando el residuo y depositándolo en el recipiente del sedimento de agitación con DAM filtrado. El procedimiento se repitió cuatro veces más obteniendo 5 lotes de 4 muestras cada uno, la Tabla 4-1 muestra las claves de los lotes realizados.

Tabla 4-1 Claves utilizadas en las pruebas de agitación

Tipo de muestra		Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5
Agitación de referencia	DAM sin filtrar	NB-S	N2B-S	N3B-S	N4B-S	N5C-S
	DAM filtrado	NB-F	N2B-F	N3B-F	N4B-F	N5C-F
Agitación de DAM con caliza	DAM sin filtrar más caliza	NC-S	N2C-S	N3C-S	N4C-S	N5B-S
	DAM filtrado más caliza	NC-F	N2C-F	N3C-F	N4C-F	N5B-F

En la Figura 4-1 se observa el desarrollo de la preparación de la roca y el DAM utilizado, en la Figura 4-2 se puede ver el seguimiento de las pruebas de agitación de manera general.

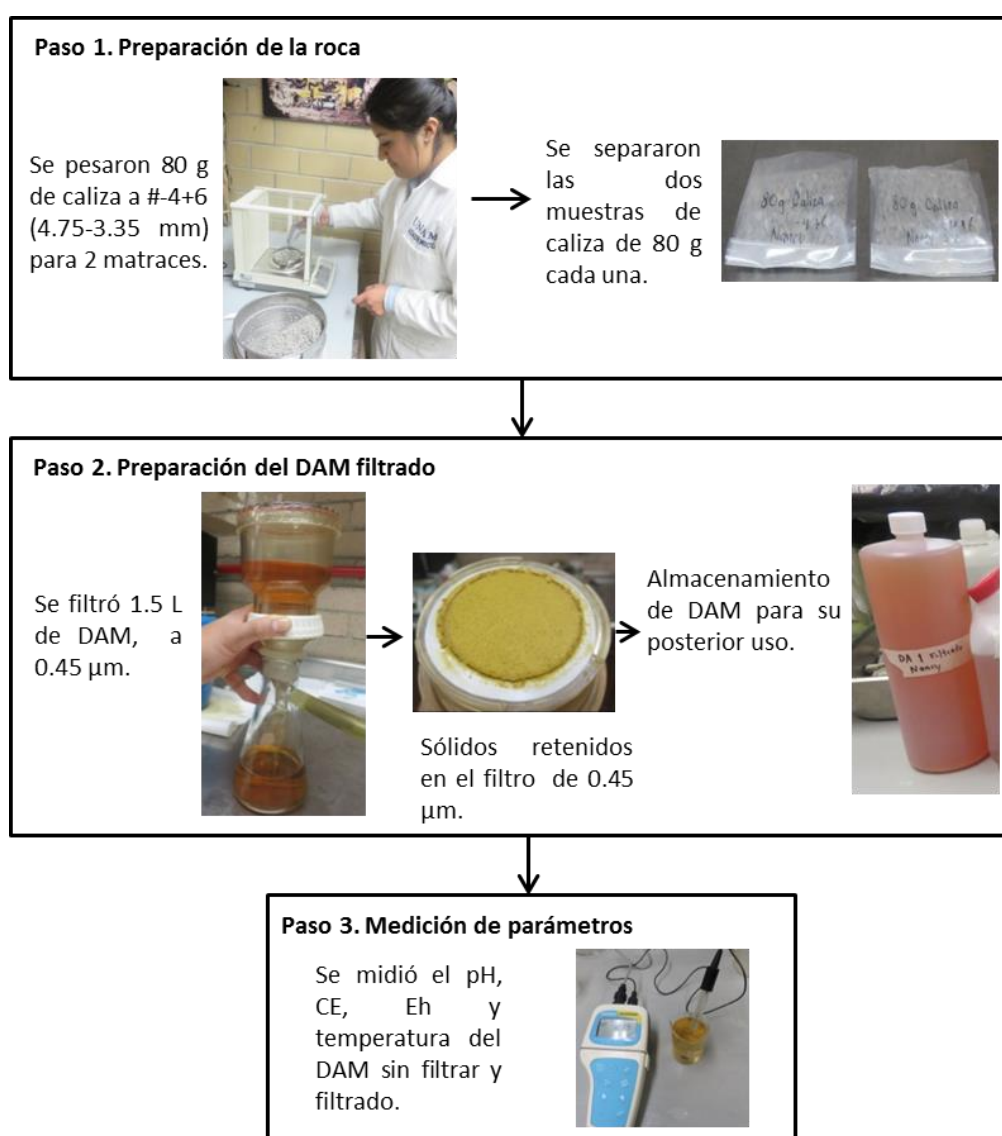


Figura 4-1 Preparación de la roca caliza y filtración del DAM

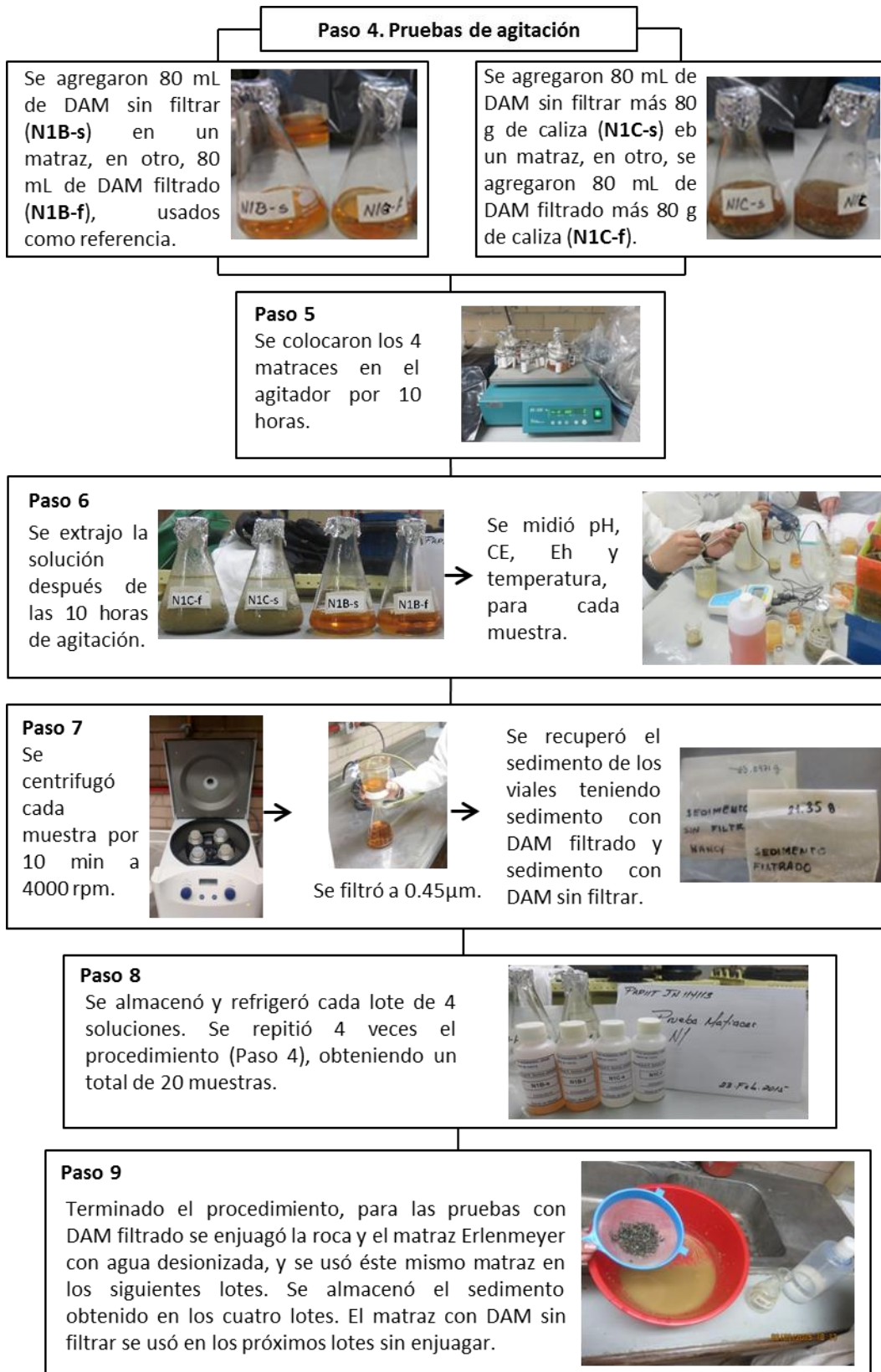


Figura 4-2 Pruebas de agitación

## 4.2 Potencial de carga cero en caliza y sedimentos

### 4.2.1 Objetivo

El objetivo de esta prueba consistió en determinar la carga en la superficie de la roca y del sedimento obtenido en las agitaciones con el fin de determinar si tienen capacidad de atraer los cationes presentes en el DAM.

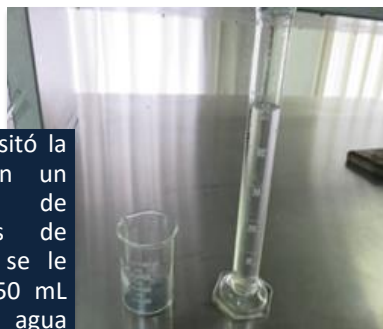
### 4.2.2 Preparación de muestras

Se prepararon muestras para obtener un pH de 6 hasta 12. Para las muestras con roca caliza se utilizó 1 g de muestra molida a #200 (75  $\mu\text{m}$ ) la cual se colocó en un vaso de precipitados de 100 mL, se agregaron 50 mL de agua desionizada, se agitó manualmente con agitador de vidrio, se dejó reposar cada muestra por 10 minutos y posteriormente se midió el pH hasta conseguir el pH deseado.

1. Se pesó 1 g de muestra.



2. Se depositó la muestra en un vaso de precipitados de 100 mL y se le agregaron 50 mL de agua desionizada.



4. Obtenido el pH deseado se dejó sedimentar la muestra, para realizar la medición del Potencial Z.



3. Se agregó HCL o NaOH para obtener los valores de pH 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 para roca caliza y sedimento. Posteriormente se midió pH.

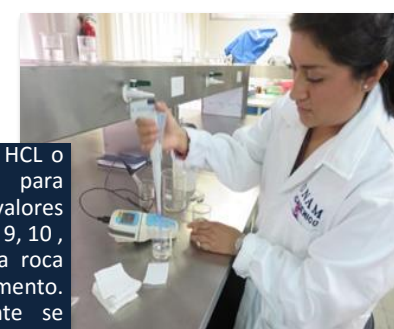


Figura 4-3 Preparación de muestras

Para las muestras de sedimento se tomó 0.5 g y se colocó en un vaso de precipitados de 100 mL, se agregaron 50 mL de agua desionizada y se agitó con agitador de vidrio, a cada 10 minutos se midió el pH para obtener el pH deseado.

El ajuste de pH de las tres muestras se realizó con NaOH  $1 \times 10^{-6}$  M, 0.01 M, y 1 M para elevarlo, mientras que para bajar el valor se usó HCl 1 M. Los valores de pH obtenidos en las tres muestras de ven en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2 Valores de pH obtenidos para el potencial de carga cero

pH deseado	pH de caliza	pH del sedimento de DAM sin filtrar	pH del sedimento de DAM filtrado
6	6.55	5.99	6.06
7	7.28	7.01	6.96
8	8.07	8	7.99
9	9.06	9	9.04
10	10.27	10.19	10.02
11	11.02	11	11.01
12	11.78	12.02	12.03

### 4.2.3 Medición del potencial de carga cero

Se realizó potencial de carga cero a la roca caliza y sedimento obtenido en las agitaciones con DAM (SedN-SF) y DAM filtrado (SedN-F) se utilizó el equipo Zeta-Meter System 3.0+.

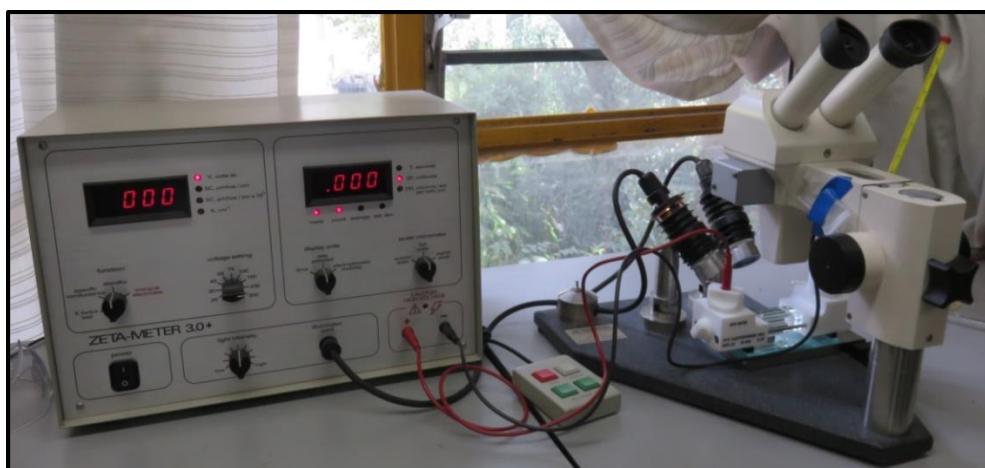


Figura 4-4 Equipo, Zeta-Meter System 3.0+

Al iniciar cada lectura se verificó el factor K el cual debía ser igual a 67 esto para indicar que el equipo está calibrado, posteriormente se puso en Standby, ya teniendo la muestra lista se tomó con una pipeta de 5mL, 20 mL de la solución y se colocó en la celda de electrofóresis



(Figura 4-5) este movimiento se realizaba con especial cuidado para que no se generaran burbujas de aire esto debido a la electrolisis del agua, se cerró la celda con el ánodo y cátodo al mismo tiempo nuevamente evitando la formación de burbujas, después se colocó la celda de electrofóresis en el módulo microscópico, se prendió la lámpara para ajustar la escala, posteriormente se conectó el ánodo y cátodo del Zetametro a la celda.

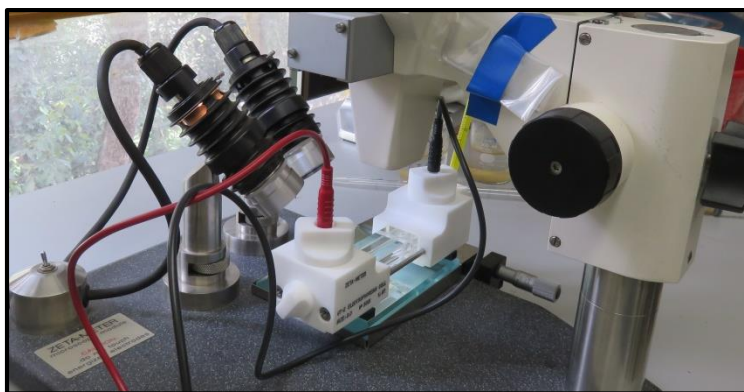


Figura 4-5 Celda de electrofóresis conectada con el ánodo y cátodo

Antes de comenzar la lectura se midió la temperatura de la muestra por un orificio de la celda de electrofóresis, también se midió la conductividad específica y se ingresaron estos datos al software. Con base a la conductividad específica medida de la muestra se decidió trabajar con el voltaje correspondiente. Para realizar la toma de lecturas (Figura 4-6) se conectó el software al Zetametro y se puso en modo “energize electrodes” para enviar corriente a la celda de electrofóresis y que las partículas comenzaran a reaccionar generando movimientos laterales, se realizaron ajustes de luz para una mejor visualización de las partículas. Al tomar la lectura se verificó la dirección hacia la cual se mueven las partículas coloidales y con base en ello se presiona el botón derecho o izquierdo del equipo para tomar la medida.



Figura 4-6 Mediciones del potencial de carga cero



### 4.3 Caracterización del sedimento

La caracterización del sedimento generado en las pruebas de agitación fue necesaria para analizar las concentraciones de los metales pesados que se precipitaron. Se realizó la identificación de las fases minerales por medio de Difracción de Rayos X, para determinar la composición química se utilizó Florescencia de Rayos X y Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-EOS).

#### 4.3.1 Determinación de fases minerales por Difracción de Rayos X

Para determinar las fases minerales contenidas en el precipitado se realizó Difracción de Rayos X al sedimento obtenido en las agitaciones de DAM sin filtrar y filtrado. Las claves utilizadas fueron SedN-SF y SedN-F.

Asimismo se analizó el sedimento lavado con el propósito de disolver la mayor cantidad de el yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) formado en el sedimento y también para poder observar fases minerales de interés como hidróxidos de hierro y/o aluminio tales como jarosita ( $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), ferrihidrita ( $(\text{Fe}^{3+})_{4-5}(\text{OH},\text{O})_{12}$ ), shwertmannita ( $(\text{Fe}^{3+})_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{9.6}(\text{SO}_4)_{3.2}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) y coquimbita  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , estos son hidroxisulfatos que también adsorben metales.

El procedimiento para realizar el lavado del sedimento consistió en poner en agitación 1 g de muestra de cada sedimento (N1 y N2) más 50 mL de agua desionizada en un matraz Erlenmeyer de 250 mL de capacidad. Se agitó por una hora en el agitador orbital (Modelo: SK-300, Marca: Lab. Companion) posteriormente la solución junto con los sólidos se centrifugó a 4000 rpm durante 20 minutos, ya separadas las fases (sólido-líquido) se decantó la solución y se recuperó el sólido el cual se secó a  $60^\circ\text{C}$  para extraer la mayor cantidad de humedad posible. Ya teniendo listos los sólidos se empaquetaron para realizar la Difracción de Rayos X. La Figura 2-1 muestra el procedimiento del lavado de las muestras.

Tabla 4-3 Claves de la Difracción de Rayos X

Muestra	Tipo de sedimento	Clave
Muestras antes del lavado	Sedimento obtenido de la agitación de DAM sin filtrar	1N-SF
	Sedimento obtenido de la agitación de DAM filtrado	1N-F
Muestras después del lavado	Sedimento obtenido de la agitación de DAM sin filtrar	2N-SF
	Sedimento obtenido de la agitación de DAM filtrado	2N-F

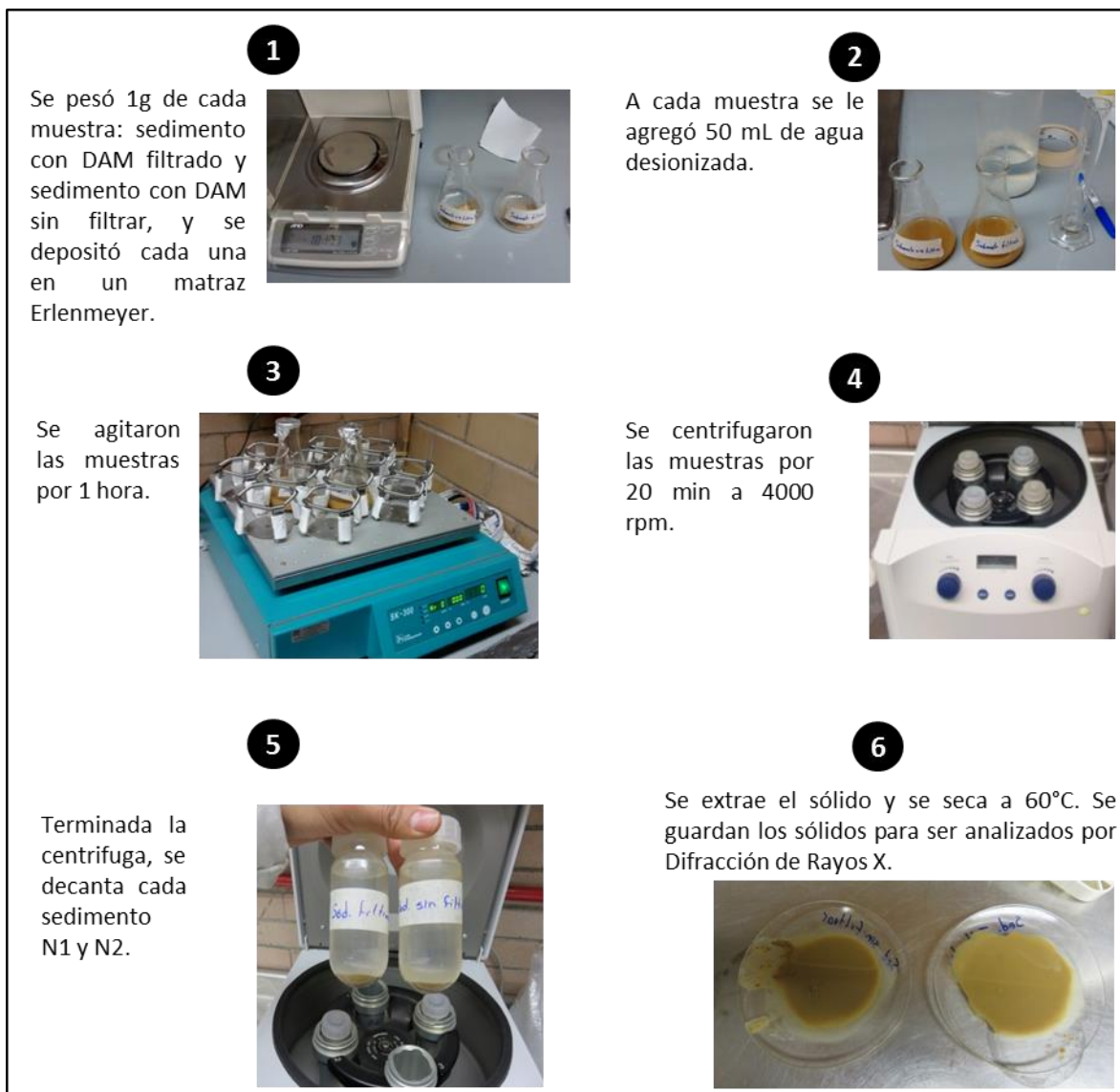


Figura 4-7 Lavado del sedimento para Difracción de Rayos X

### 4.3.2 Composición química

Para realizar el análisis de la composición química del sedimento, se realizó Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Plasma por Inducción (ICP-EOS) para reconocer elementos traza.

### 4.4 Caracterización de la roca residual

Ya que se utilizó la misma roca en los cinco lotes, ésta se molió a #200 (75 $\mu$ m) se homogeneizó y se envió 1 g de cada muestra para realizar un análisis de Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Plasma por Inducción (ICP-EOS) para reconocer elementos traza.



Figura 4-8 Caliza residual después de las pruebas de agitación

## 4.5 Pruebas preliminares de liberación de metales

### 4.5.1 Objetivo

La intención de estas pruebas fue determinar mediante la agitación de los sedimentos obtenidos, con agua desionizada, la presencia de cationes metálicos en la solución, esto al pH propio del sedimento el cual es de 6.97 para el sedimento obtenido en las pruebas de agitación con DAM sin filtrar, y 7.25 para el sedimento de la agitación de DAM filtrado. Y mediante las concentraciones obtenidas por ICP-EOS interpretar la posible presencia del fenómeno de desorción.

### 4.5.2 Composición química

Para determinar la composición química de las soluciones obtenidas en las pruebas de desorción, se preparó la muestra de la siguiente manera. Se pesó 1 g de sedimento obtenido en cada agitación y se agregaron 10 mL de agua desionizada, se utilizó una relación 1:10 (sólido-líquido) y cada muestra se hizo por duplicado. Se pusieron cuatro matraces en el agitador orbital (Modelo: SK-300, Marca: Lab. Companion) con las claves: ND Sed F1, ND Sed F2, ND Sed S/F 1, ND Sed S/F 2, durante 10 horas, a continuación, las muestras se vaciaron en los viales para centrifugar las muestras a 4000 rpm por 20 minutos, después la solución se filtró al vacío a  $0.45\ \mu\text{m}$  y se recuperó la solución y se almacenó para ser

analizada posteriormente por ICP-EOS. Para análisis se añadió una muestra de agua desionizada con la clave ND-Agua.

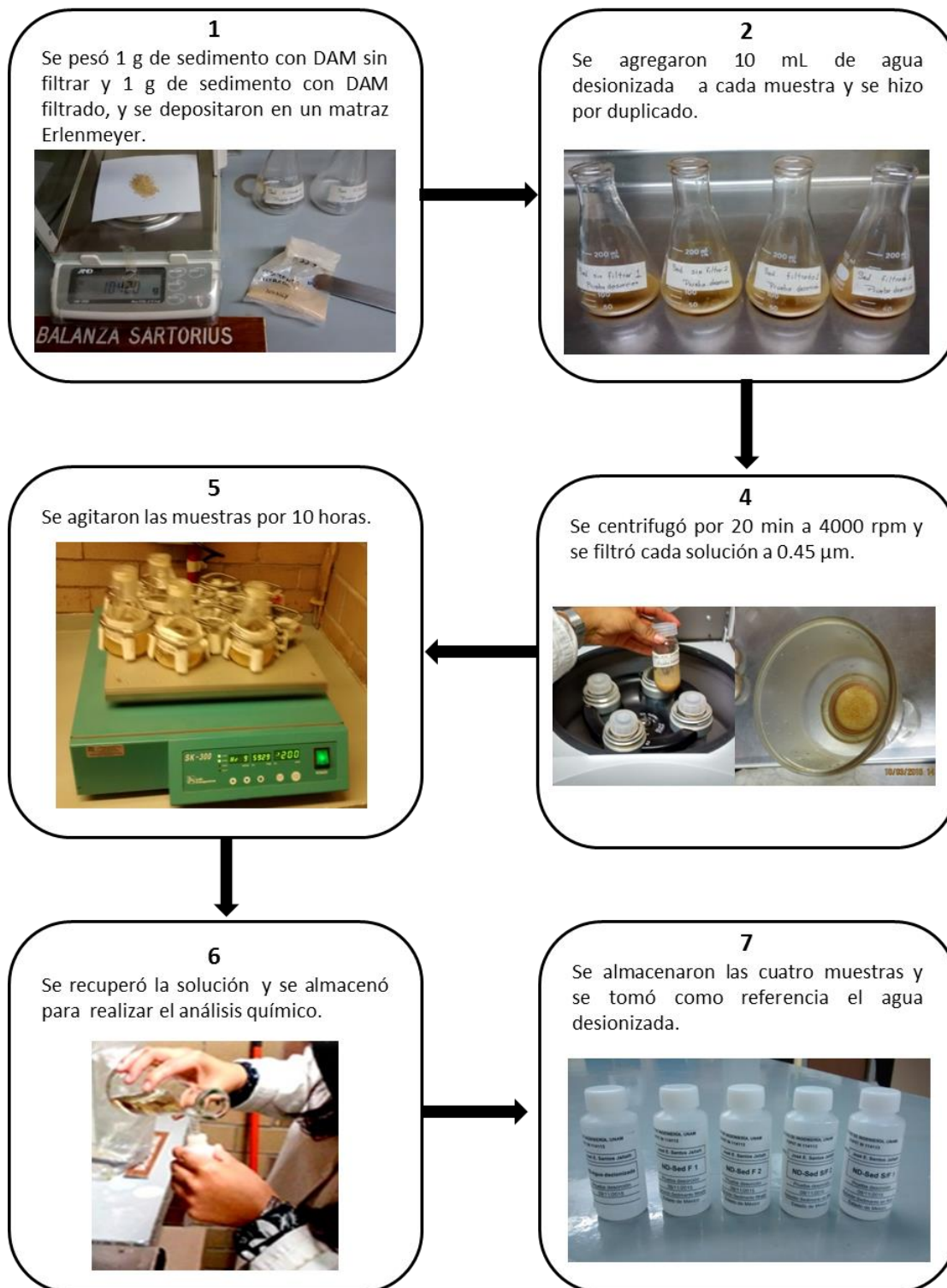


Figura 4-9 Pruebas preliminares de liberación de metales

---

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Pruebas de agitación

#### 5.1.1 pH de las muestras de referencia DAM

Los valores iniciales obtenidos del DAM se muestran en la Tabla 5-1, el DAM sin filtrar arrojó un pH inicial de 2.26, una conductividad eléctrica de 13.5 (mS) una temperatura de 18.6 °C y un potencial oxido-reducción de 603 (mV); para DAM filtrado el pH fue de 2.22, la conductividad eléctrica de 7.26 (mS) una temperatura de 24.8 °C y el potencial oxido-reducción fue de 582 (mV) partiendo de estos valores iniciales de dichos parámetros se comenzaron las agitaciones de referencia y de neutralización.

Tabla 5-1 Parámetros iniciales del DAM

	DAM	pH	CE (mS)	T (C°)	Eh (mV)
Inicial	Sin Filtrar	2.26	13.5	18.6	603
Inicial	Filtrado	2.22	7.26	24.8	582

En la Tabla 5-2 se observan los valores de los parámetros obtenidos en la soluciones, después de las 10 horas de agitación.

Tabla 5-2 Parámetros de las soluciones después de la agitación de referencia DAM

a) DAM sin filtrar						b) DAM filtrado					
Lote	Muestra	pH	CE (mS)	T (C°)	Eh (mV)	Lote	Muestra	pH	CE (mS)	T (C°)	Eh (mV)
Lote 1	NB-S	2.34	13.51	20.6	604	Lote 1	NB-F	2.34	13.25	20.5	583
Lote 2	N2B-S	2.36	13.32	22.6	607	Lote 2	N2B-F	2.32	12.83	20.8	583
Lote 3	N3B-S	2.29	12.25	21.1	618	Lote 3	N3B-F	2.33	12	21.3	583
Lote 4	N4B-S	2.31	12.59	22.8	622	Lote 4	N4B-F	2.3	12.28	21.7	581
Lote 5	N5B-S	2.27	12.66	22.5	615	Lote 5	N5B-F	2.3	12.27	21.3	580

Para el DAM sin filtrar se partió de un valor inicial de 2.26 (Tabla 5-1) después de la agitación (Tabla 5-2, *inciso a*) para el primer lote el pH se elevó a 2.34, el tercer lote fue de 2.36 y para los siguientes comenzó a descender ligeramente.

Analizando el pH de las agitaciones con DAM filtrado (Tabla 5-2, *inciso b*) se puede ver que se partió de un pH inicial de 2.22, pasando las 10 horas de agitación se obtuvo un valor de 2.34, para el segundo y tercer lote fue de 2.32 y 2.33 respectivamente, mientras que en el lote cuatro y cinco se mantuvo constante en 2.3. En esta agitación se tuvo una leve variación de pH. En los dos casos el pH tiende a bajar ligeramente, es posible que se deba a diversos

factores como la diferencia de temperatura ambiente (ver Tabla 5-2, T (°C)) la cantidad de sólidos suspendidos y la hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$  y/o  $\text{Al}^{3+}$ , esta última provoca la liberación de protones  $\text{H}^+$  por ello el pH va disminuyendo. Sin embargo, no se puede concluir que el pH de las soluciones sea alterado por la presencia de sólidos en suspensión debido a que las variaciones son mínimas.

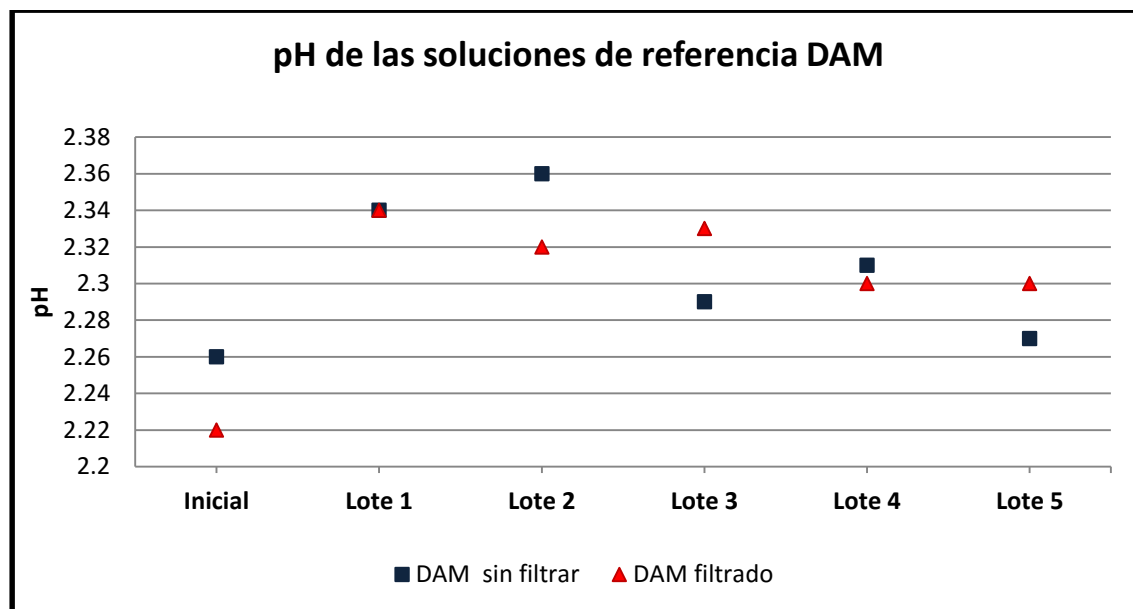


Figura 5-1 pH de las soluciones de referencia DAM

### 5.1.2 Concentración de metales pesados en muestras de referencia DAM

Las concentraciones de las soluciones de los cinco lotes de DAM sin filtrar y filtrado se analizaron por Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Plasma por Inducción (ICP-EOS) la Tabla 5-3 muestra las concentraciones de las soluciones de DAM sin filtrar; la Tabla 5-4 muestran las concentraciones de las soluciones de DAM filtrado.

Tabla 5-3 Concentraciones de metales de las soluciones de referencia DAM sin filtrar

Lote	Clave	Fe mg/L	Al mg/L	Cu mg/L	Cd mg/L	Mn mg/L	Zn mg/L
Lote 1	N1B-S	2320.21	179.38	19.78	8.41	61.85	3115.00
Lote 2	N2B-S	2266.21	175.84	20.65	8.84	64.46	3053.44
Lote 3	N3B-S	2337.43	183.71	21.76	8.81	65.12	3149.75
Lote 4	N4B-S	2301.16	177.49	20.47	8.32	62.37	3110.48
Lote 5	N5B-S	2325.28	181.30	20.88	8.66	62.61	3136.98
		LD=0.01	LD = 0.08	LD=0.122	LD=0.02	LD=0.007	LD=0.1

Tabla 5-4 Concentraciones de metales de las soluciones de referencia DAM filtrado

Lote	Clave	Fe mg/L	Al mg/L	Cu mg/L	Cd mg/L	Mn mg/L	Zn mg/L
N1B-F	Lote 1	2208.03	172.00	19.72	8.42	61.33	2986.75
N2B-F	Lote 2	2184.22	167.76	19.62	7.94	59.35	2963.72
N3B-F	Lote 3	2264.50	175.73	19.82	8.68	60.62	3052.50
N4B-F	Lote 4	2151.13	174.67	20.47	8.55	62.00	2916.49
N5B-F	Lote 5	2187.38	171.48	18.20	8.38	60.04	2950.14

*LD=0.01    LD = 0.08    LD=0.122    LD=0.02    LD=0.007    LD=0.1*

Las siguientes figuras muestran el comparativo de las concentraciones de hierro, aluminio, cobre, cadmio, manganeso y zinc de las soluciones de DAM filtrado y sin filtrar.

### Hierro

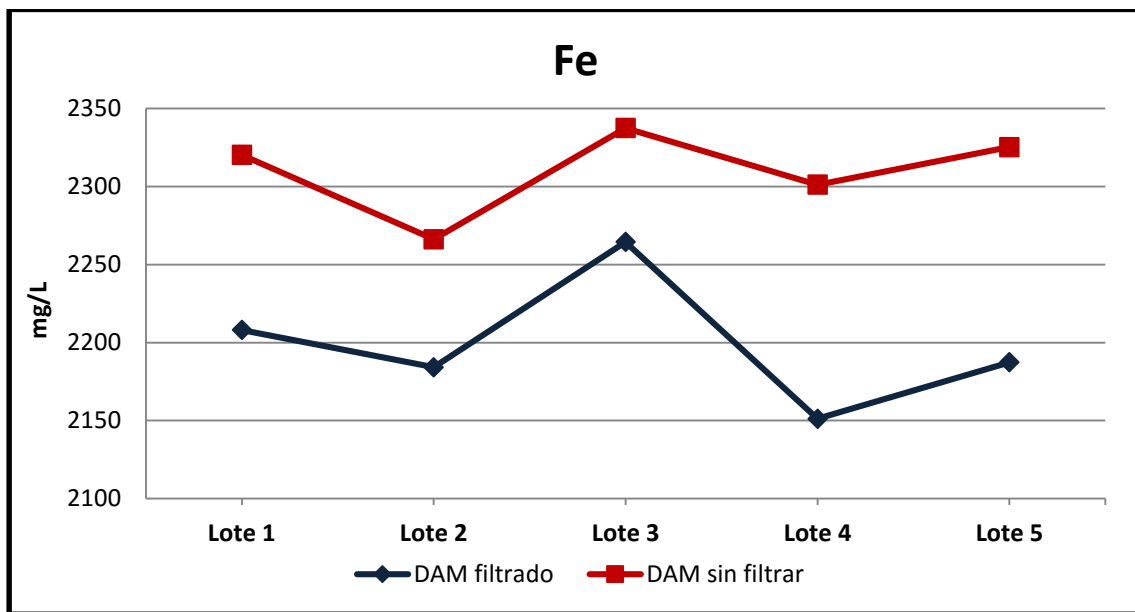


Figura 5-2 Concentración de hierro de las soluciones de referencia DAM

La Figura 5-2 muestra las concentraciones de las muestras del DAM sin filtrar, de referencia (color rojo) y filtradas (color azul). Como se observa el contenido promedio de hierro es 4.81% más en las muestras sin filtrar, por lo cual la influencia de los sólidos es relevante, el hecho de filtrar a  $0.45 \mu\text{m}$  impide el paso de partículas coloidales, por ello se presenta una diferencia de concentraciones.

Se esperaría que las concentraciones de referencia mostraran un comportamiento lineal, lo cual no es así, esto se atribuye a que la cantidad de sólidos suspendidos fue diferente en

cada lote así como también la posible formación de hidróxidos de hierro debido a la hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$  (Lottermoser, 2007).

### Aluminio

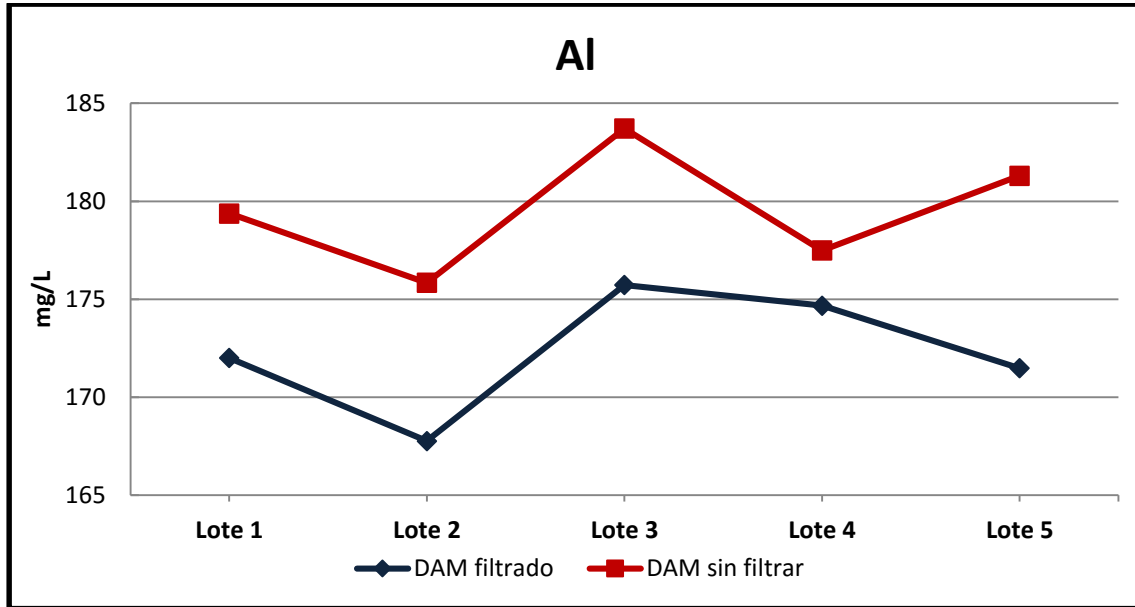


Figura 5-3 Concentraciones de aluminio de las soluciones de referencia DAM

La Figura 5-3 muestra las concentraciones de aluminio de las soluciones después de las agitaciones de 10 horas de referencia para DAM sin filtrar (serie roja) y DAM filtrado (serie azul). Es claro que las concentraciones de DAM sin filtrar son mayores, esto es un 4.02 % más que en las de DAM filtrado en promedio. Se observa que sí hay una clara influencia en la cantidad de sólidos, aunque relativamente es poca la diferencia.

Se observa que hay una variación en las concentraciones, esto se atribuye al contenido de sólidos ya que es diferente en cada lote, y posiblemente a la hidrólisis de  $\text{Al}^{3+}$  la cual libera protones  $\text{H}^+$ , disminuyendo el pH de la solución y con ello puede liberar metales (Lottermoser, 2007).



## Cobre

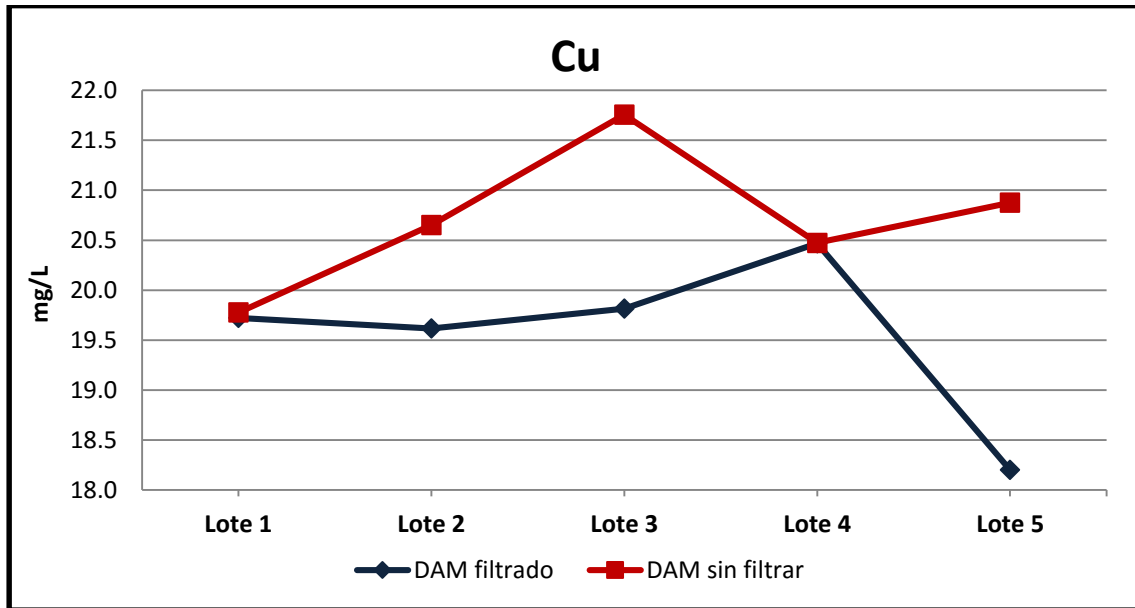


Figura 5-4 Concentración de cobre de las soluciones de referencia DAM

Las concentraciones de cobre de las soluciones obtenidas una vez realizada la agitación por 10 horas se muestran en la Figura 5-4, se observa que para cada lote hay valores diferentes, sin embargo el DAM sin filtrar se mantiene con concentraciones más elevadas. Estas variaciones puede estar asociadas a una posible desorción.

Teóricamente los iones metálicos como el  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  pueden ser adsorbidos en minerales y superficies orgánicas contenidas en el drenaje ácido (Younger, *et al.*, 2002) en este caso se asume que el  $\text{Cu}^{2+}$  es adsorbido sobre las partículas ricas en hierro, es decir, en el sedimento que se formó durante la generación de drenaje ácido y posiblemente en las agitaciones realizadas. Las concentraciones de las soluciones obtenidas muestran una variación, la cual se puede deber a la desorción del ion  $\text{Cu}^{2+}$  de las fases minerales formadas, ya que estas perdieron la capacidad de atraer a sus superficies iones como éste.

Se puede ver en el lote 3 que hay mayor desorción de cobre por lo tanto hay mayor cantidad de iones en solución que son detectados al hacer el análisis por ICP-EOS. Cabe destacar que por lote hay concentraciones mayores o menores lo cual se atribuye a que no se tiene el mismo contenido de sólidos en suspensión, por ello se ve una clara diferencia en los dos casos de DAM; donde se usó DAM sin filtrar se tuvo un promedio de 5.51% más contenido de cobre que en el DAM filtrado.

## Cadmio

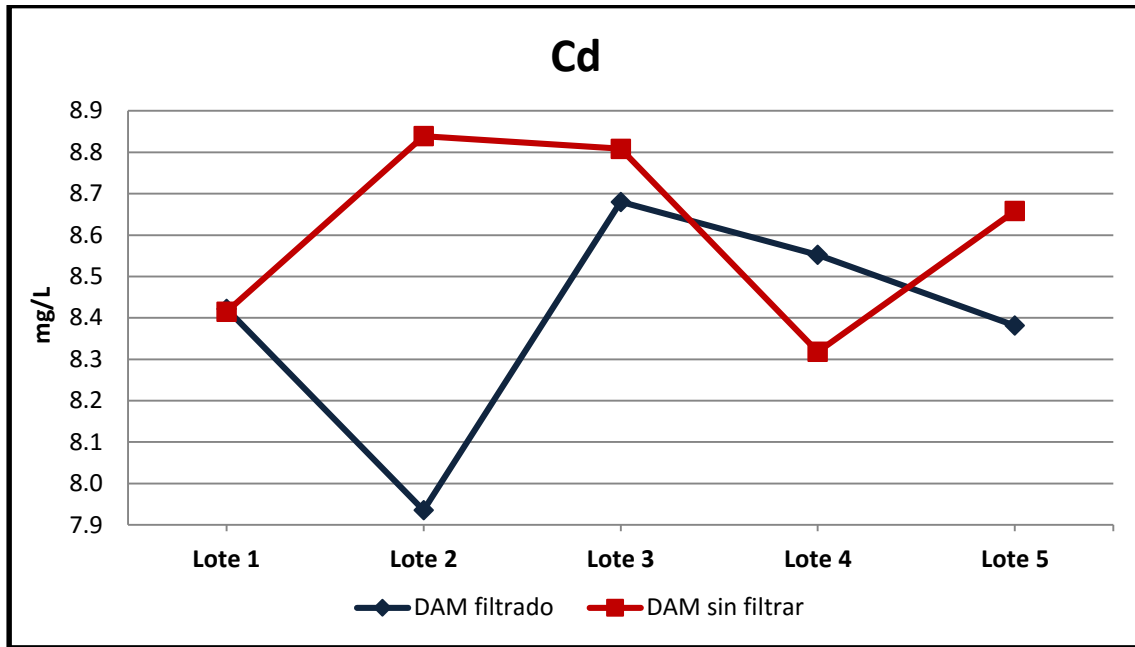


Figura 5-5 Concentración de cadmio de las soluciones de referencia DAM

Para el cadmio las concentraciones después agitar 10 horas en los dos tipos de DAM se observan en la Figura 5-5. En este caso se tiene también un comportamiento variable, destacando que el DAM sin filtrar se mantiene con valores superiores aproximadamente un 2.48%, debido a que tiene mayor cantidad de sólidos suspendidos.

Así mismo aquí también se puede asumir la presencia del fenómeno de desorción. El  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbido en los hidróxidos de hierro y contenidos en los sólidos, se desprendió de ellos en cantidades diferentes, ya que la cantidad de sólidos es diferente por lote, a ello se atribuye la variación de concentraciones, por lo que el control de los sólidos influye en la movilidad de elementos como el cadmio, así como las reacciones que puedan ocurrir en el medio.

Así se puede ver que para el DAM sin filtrar la mayor desorción ocurre en el lote 2 y la menor en el lote 4, mientras que para el DAM filtrado el lote 3 presenta la mayor cantidad de cadmio desorbido y el lote 2 la menor. En general el contenido de cadmio es mayor en los lotes de DAM sin filtrar.

## Manganeso

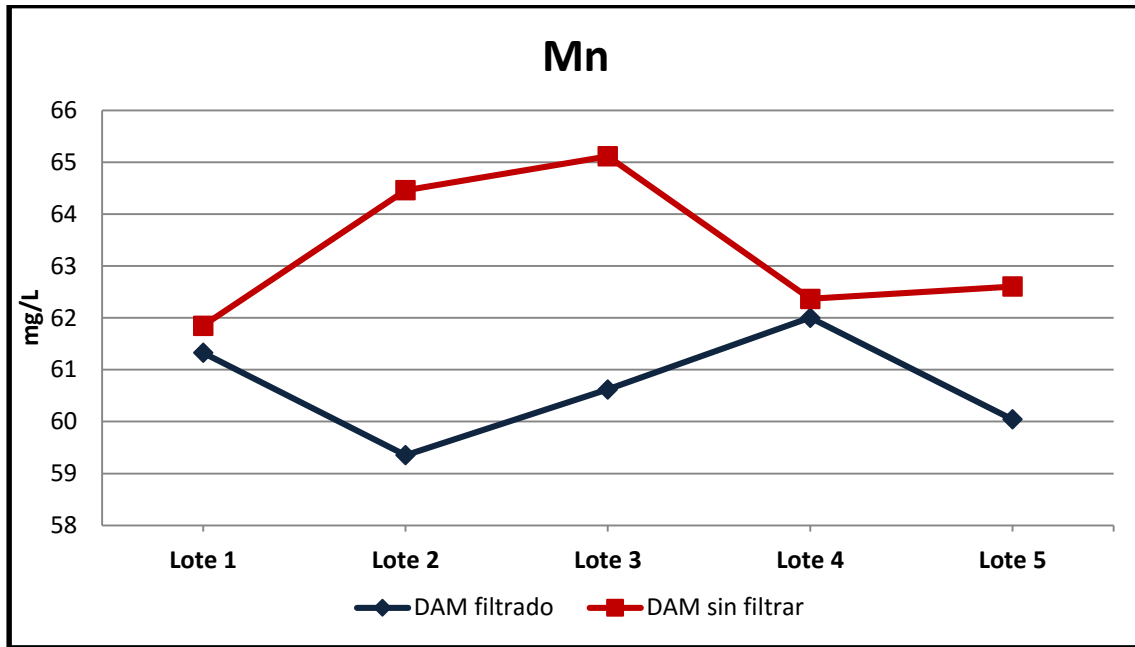


Figura 5-6 Concentraciones de manganeso de las soluciones de referencia DAM

En la Figura 5-6 se observan las concentraciones de manganeso de las soluciones después de las 10 horas de agitación. Se ve un comportamiento variable por lote, por otra parte, el DAM sin filtrar conserva valores mayores, en promedio un 4.13% más contenido de manganeso que en DAM filtrado, esto debido a que tiene mayor cantidad de manganeso disuelto.

La presencia de mayor o menor concentración por lote se puede atribuir al fenómeno de desorción pues se asume que el  $Mn^{2+}$  se absorbió en la superficie de los hidróxidos de hierro y a su vez se desprendió de ellos, la diferencia también se debe a que el contenido de sólidos es diferente en cada lote.

Para DAM sin filtrar se observa que la mayor desorción ocurrió en el lote 3, es decir que hay más cantidad de manganeso en solución; la menor adsorción fue en el lote 1, aquí hubo menor cantidad del metal disuelto. En el DAM filtrado se muestra la mayor adsorción en el lote 4 y la menor en el lote 2.

## Zinc

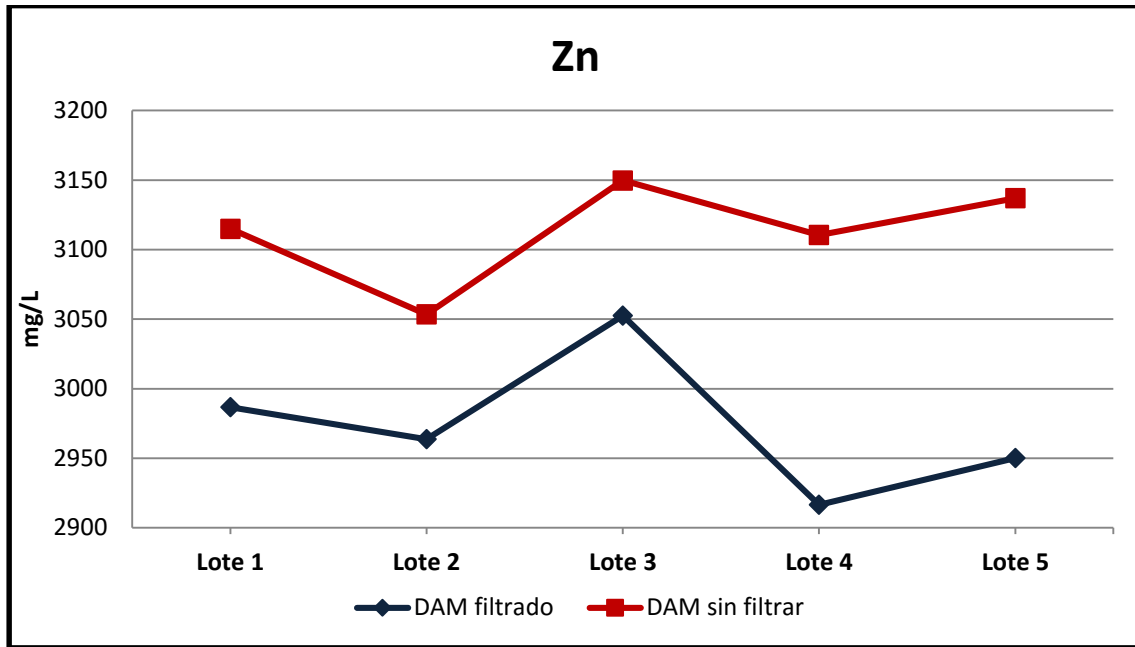


Figura 5-7 Concentración de zinc de las soluciones de referencia DAM

Analizando las concentraciones de zinc (Figura 5-7) de las soluciones después de la agitación de 10 horas se puede decir que éste es un metal más, en el que se muestra el posible fenómeno de desorción ya que se observa la variación en las concentraciones, presentando mayores en el DAM sin filtrar. Estas concentraciones son 4.47% mayores a las de DAM filtrado, por lo que una vez más se observa que la cantidad de sólidos suspendidos refleja una diferencia en cada tipo de DAM, así mismo en cada lote hay variaciones debido a que hay mayor o menor cantidad de sólidos suspendidos.

El fenómeno de desorción se puede presentar ya que el  $Zn^{2+}$  es desprendido de la superficie de las partículas ricas en hierro, y a su vez estos adsorbieron el metal en los minerales secundarios que se formaron, es decir en los hidróxidos de hierro.

Por lo tanto, se puede ver que para el DAM sin filtrar se presenta la mayor desorción en el lote 3 y la menor en el lote 4, sin embargo, en el DAM filtrado la mayor desorción ocurrió en el lote 3 y la menor en el lote 2.

### 5.1.3 pH de las soluciones de DAM neutralizado con caliza

En las agitaciones de DAM más caliza se parte de los mismos valores iniciales de los parámetros antes mencionados con DAM sin filtrar y filtrado (ver Tabla 5-1) los valores de pH, conductividad eléctrica, temperatura y potencial oxido-reducción obtenidos en la solución después de la agitación de 10 horas por lote, se aprecian en la Tabla 5-5.

Tabla 5-5 Parámetros de las soluciones después de la agitación de DAM con caliza

<b>a) DAM sin filtrar + Caliza</b>						<b>b) DAM filtrado + Caliza</b>					
Lote	Muestra	pH	CE (mS)	T (C°)	Eh (mV)	Lote	Muestra	pH	CE (mS)	T (C°)	Eh (mV)
Lote 1	NC-S	6.61	6.91	20.9	306	Lote 1	NC-F	6.68	6.39	22.1	77
Lote 2	N2C-S	6.86	7.69	20.7	284	Lote 2	N2C-F	6.44	7.21	20.7	328
Lote 3	N3C-S	6.48	7.4	21.2	320	Lote 3	N3C-F	6.43	6.91	24	340
Lote 4	N4C-S	6.03	7.75	24.7	278	Lote 4	N4C-F	6.3	7.51	23.1	300
Lote 5	N5C-S	6.3	7.7	24.8	161	Lote 5	N5C-F	6.15	7.29	23.1	171

Analizando el valor del pH de las agitaciones de DAM sin filtrar más caliza se puede ver que el valor de pH inicial (Tabla 5-1) es de 2.26, pasando la agitación de 10 horas (Tabla 5-5, *inciso a*) se obtuvo un pH de 6.61, lo que indica que se llevó a cabo la neutralización del DAM, en el segundo lote se elevó a 6.86, mientras que después del tercer lote el pH comenzó a bajar hasta 6.3.

En las agitaciones de DAM filtrado más caliza se comenzó con un pH de 2.22 (Tabla 5-1) al realizar las agitaciones de 10 horas (Tabla 5-5, *inciso b*) se obtuvo para el primer lote un pH de 6.68, para el segundo lote fue de 6.44 mientras que para el tercer, cuarto y quinto lote fue de 6.44, 6.43, y 6.15 respectivamente.

En ambos casos el pH tiene una tendencia a disminuir conforme aumenta el número de lotes, debido a que la que la caliza va perdiendo su capacidad de neutralización por la formación de una capa de hidróxidos de hierro en su superficie, lo que impide la disolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Se puede concluir que no hay una clara influencia de los sólidos suspendidos reflejada en los valores pH, ya que son similares.

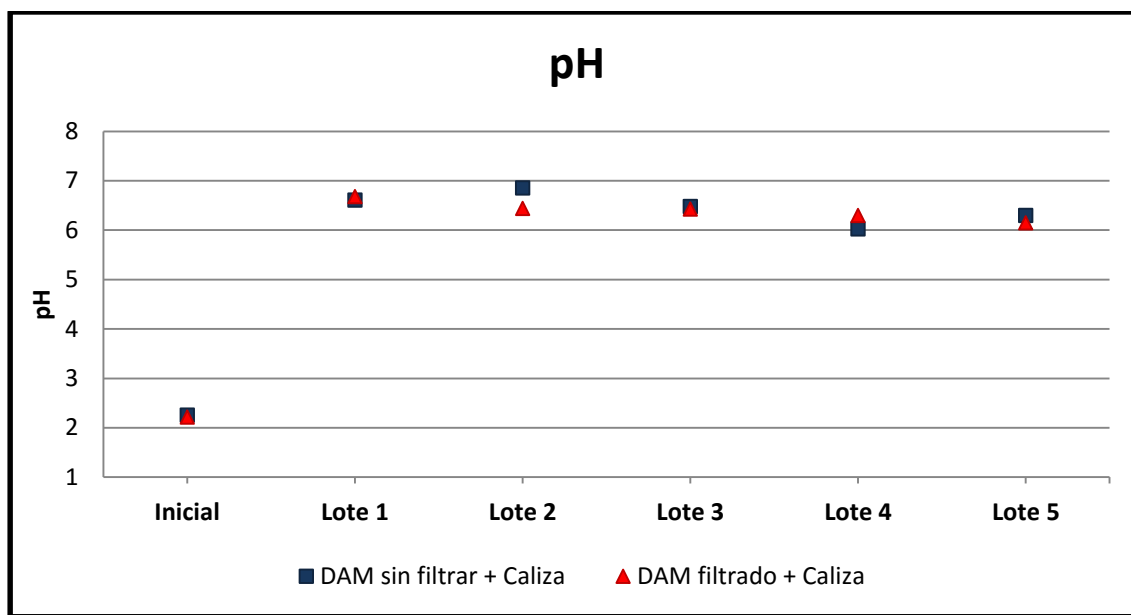


Figura 5-8 pH de las soluciones de DAM neutralizado más caliza

#### 5.1.4 Concentraciones de metales pesados en las soluciones de DAM neutralizado con caliza

A continuación, se muestran las concentraciones por ICP-EOS de hierro, aluminio, cobre, cadmio, manganeso y zinc de las soluciones neutralizadas después de la agitación de 10 horas. La Tabla 5-6 muestra los valores de las soluciones de las agitaciones de DAM sin filtrar más caliza; en la Tabla 5-7 se observan las concentraciones de DAM filtrado más caliza.

Tabla 5-6 Concentraciones de metales de las soluciones de DAM sin filtrar neutralizado

Lote	Clave	Fe mg/L	Al mg/L	Cu mg/L	Cd mg/L	Mn mg/L	Zn mg/L
Inicial		2310.05	179.54	20.70	8.60	63.28	3113.13
Lote 1	N1C-S	<LD	<LD	<LD	<LD	29.740	152.193
Lote 2	N2C-S	<LD	<LD	<LD	<LD	50.073	138.523
Lote 3	N3C-S	<LD	<LD	<LD	<LD	69.906	531.919
Lote 4	N4C-S	<LD	<LD	<LD	0.183	77.903	600.085
Lote 5	N5C-S	<LD	<LD	<LD	0.289	66.845	159.538
		LD=0.01	LD=0.08	LD=0.122	LD=0.02	LD=0.007	LD=0.1

Tabla 5-7 Concentraciones de metales de las soluciones de DAM filtrado neutralizado

Lote	Clave	Fe mg/L	Al mg/L	Cu mg/L	Cd mg/L	Mn mg/L	Zn mg/L
	<b>Inicial</b>	2199.05	172.54	19.56	8.39	60.67	2973.92
<b>Lote 1</b>	<b>N1C-F</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	32.098	143.463
<b>Lote 2</b>	<b>N2C-F</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	57.095	332.769
<b>Lote 3</b>	<b>N3C-F</b>	<LD	<LD	<LD	0.076	63.727	389.448
<b>Lote 4</b>	<b>N4C-F</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	59.541	213.259
<b>Lote 5</b>	<b>NSC-F</b>	<LD	<LD	<LD	0.269	72.953	502.161
		<i>LD=0.01</i>	<i>LD=0.08</i>	<i>LD=0.122</i>	<i>LD=0.02</i>	<i>LD=0.007</i>	<i>LD=0.1</i>

Se puede ver que al llevar a cabo la neutralización en los dos tipos de DAM no se detectó hierro, aluminio ni cobre, ya que hubo una eliminación del 100%, debido a que se alcanzó un valor mínimo de pH de 6.03 y un máximo de 6.86 en el DAM sin filtrar más caliza, mientras que en el DAM filtrado más caliza el pH mínimo fue de 6.15 y máximo de 6.68. Por ello se pudo tener una eliminación completa de estos tres metales, ya que el hierro precipita a pH=3.6, el aluminio a pH=5 y el cobre a pH=6.8 (Younger, *et al.*, 2002) y como se observó se tuvieron valores de pH mayores o cercanos a estos. Para el caso del cobre se tuvo su eliminación por lo menos a pH=6.15. Gracias a la neutralización las concentraciones de los elementos disueltos disminuyen debido a posible precipitación, coprecipitación y adsorción (Simón, *et al.*, 2005).

El cadmio se detectó en pequeñas cantidades, éste posiblemente se adsorbió en los lotes 1, 2 y 3 en el DAM sin filtrar y en los lotes 1, 2 y 4 para el DAM filtrado; sin embargo, para el manganeso y zinc en los dos casos de DAM se presentaron cantidades importantes. En las siguientes figuras se analizan las concentraciones de los metales cadmio, manganeso y zinc detectados por ICP-EOS en la solución neutralizada.

## Cadmio

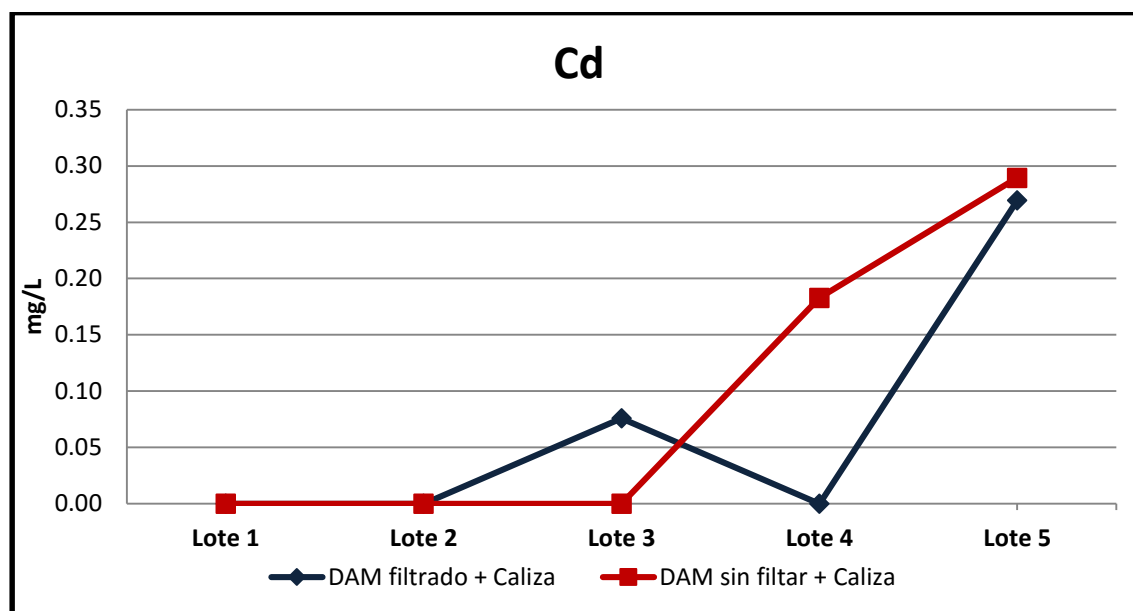


Figura 5-9 Concentración de cadmio de las soluciones neutralizadas

Las concentraciones de cadmio se exponen en la Figura 5-9, después de 10 horas de agitación con roca caliza, ocurre la neutralización para los dos tipos de DAM. Se observa que para el DAM sin filtrar en el lote 1, 2 y 3 hay una eliminación completa en el intervalo de pH de 6.61 a 6.48, mientras tanto los lotes 4 y 5 presentaron concentraciones de apenas 0.183 mg/L y 0.289 mg/L, a pH de 6.03 y 6.3 respectivamente. En las concentraciones de DAM filtrado se observa que hubo eliminación del 100% en los lotes 1, 2 y 4 en el intervalo de pH de 6.68 a 6.3 mientras que para el Lote 3 el contenido fue de 0.076 mg/L a pH=6.43 y para el lote 5 fue de 0.296 mg/L a pH=6.15.

En ambos tipos de DAM donde hubo eliminación completa, es posible que haya sido por adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  en la roca caliza y/o los precipitados de hierro, ya que la precipitación de cadmio en forma de hidróxido se lleva a cabo a  $\text{pH} \geq 9.8$  (Younger, *et al.*, 2002) y como se observa en la Tabla 5-5, se alcanzó un pH máximo de 6.86 y 6.68 para DAM sin filtrar y filtrado respectivamente, por lo que la precipitación posiblemente no se pudo presentar. Así mismo las pequeñas cantidades de cadmio en los dos casos de DAM seguramente se deben a la adsorción o desorción del  $\text{Ca}^{2+}$  de la roca caliza. Es decir que pudo ocurrir adsorción completa de cadmio en la roca y los sedimentos, y al aumentar el número de lotes, el metal se fue desorbiendo presentándose de forma acuosa en la solución; otro caso que pudo ocurrir fue, que en el primer lote la adsorción fue mejor ya que la superficie de los hidróxidos de hierro y la roca (que se encontraba completamente limpia) tenían mayor capacidad de adsorber los metales en los primeros lotes, así conforme aumentó el número



de lotes, la superficie de la roca y los precipitados de hierro perdieron su capacidad de atraer el  $\text{Cd}^{2+}$ , es decir que su capacidad de adsorción disminuyó.

Las dos situaciones se pudieron haber presentado ya que la roca al recubrirse de los precipitados de hierro perdió su capacidad de neutralizar. En la Tabla 5-5 se observa que hubo una disminución de pH entre el lote 1 y el 5, y como la adsorción de los metales divalentes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) depende del pH, y está gran medida asociada a los precipitados de hierro y aluminio (Lottermoser, 2007; Younger, *et al.*, 2002) es posible que se hayan presentado la adsorción y desorción en la roca conforme se fue pasando de un lote a otro.

### Manganeso

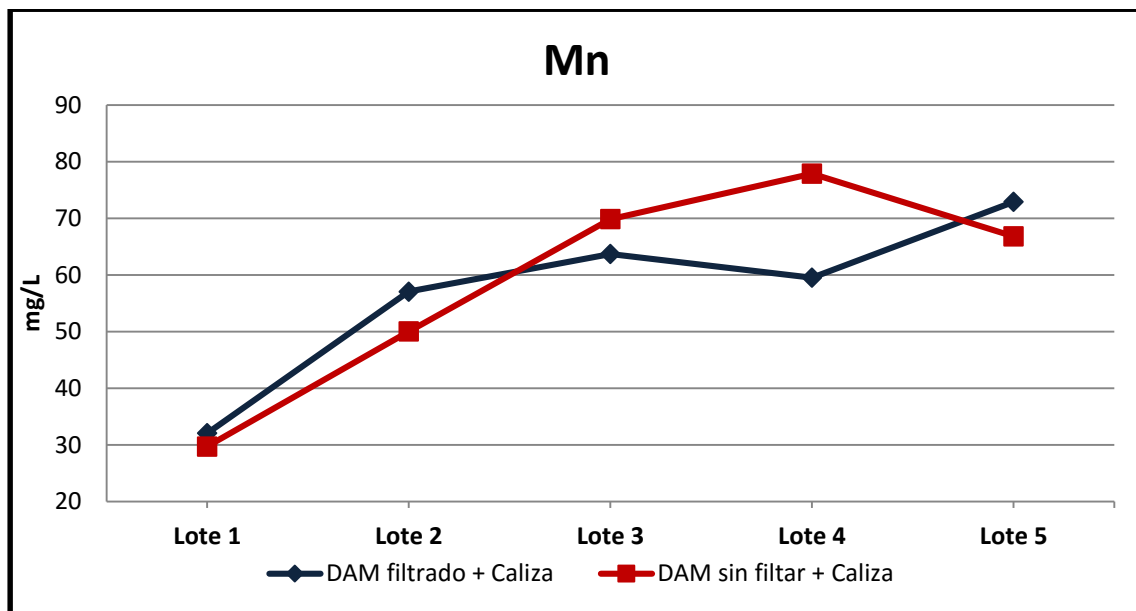


Figura 5-10 Concentración de manganeso de las soluciones neutralizadas

La Figura 5-10 muestra las concentraciones de manganeso de la solución neutralizada de DAM sin filtrar y DAM filtrado, donde hubo una eliminación promedio del 12.37% para los dos tipos de DAM ya que muestran un comportamiento similar al llevar a cabo la neutralización, también se observa una tendencia ascendente conforme aumenta el número de lotes, esto por la reducción del pH.

En las agitaciones es posible eliminar el manganeso de la solución como carbonato, por lo cual se necesita un medio con alta alcalinidad ( $\text{pH} \geq 8$ ) y también para eliminar el metal por precipitación como hidróxido, no obstante, la oxidación de manganeso es lenta a valores de pH menores a 8 (Younger, *et al.*, 2002). Sin embargo, el manganeso puede quedar adsorbido

en la superficie de la caliza debido a que los mecanismos de eliminación pueden incluir oclusión y adsorción (Silva, *et al.*, 2010)

En este caso se puede asumir, que el ascenso de las concentraciones fue debido a la adsorción o desorción de  $Mn^{2+}$  sobre la superficie de la roca y los sedimentos. Pudo ocurrir la mayor adsorción en el primer lote y al aumentar el número de estos, los cationes de  $Mn^{2+}$  se liberaron ya que la roca y los sedimentos perdían su capacidad para mantenerlos adsorbidos. Por otro lado, también se pudo presentar una mejor adsorción en los primeros lotes y disminuir en los últimos ya que se iba perdiendo capacidad de adsorción por la disminución del pH, por lo tanto, el manganeso se prestó en mayor cantidad en la solución. Estas dos situaciones pudieron ocurrir ya que la roca perdió la capacidad de neutralización debido al recubrimiento con hidróxidos de hierro que impidieron la disolución de la calcita, y a su vez disminuyó el pH de la solución lo que generó la disminución en la capacidad de adsorción.

### Zinc

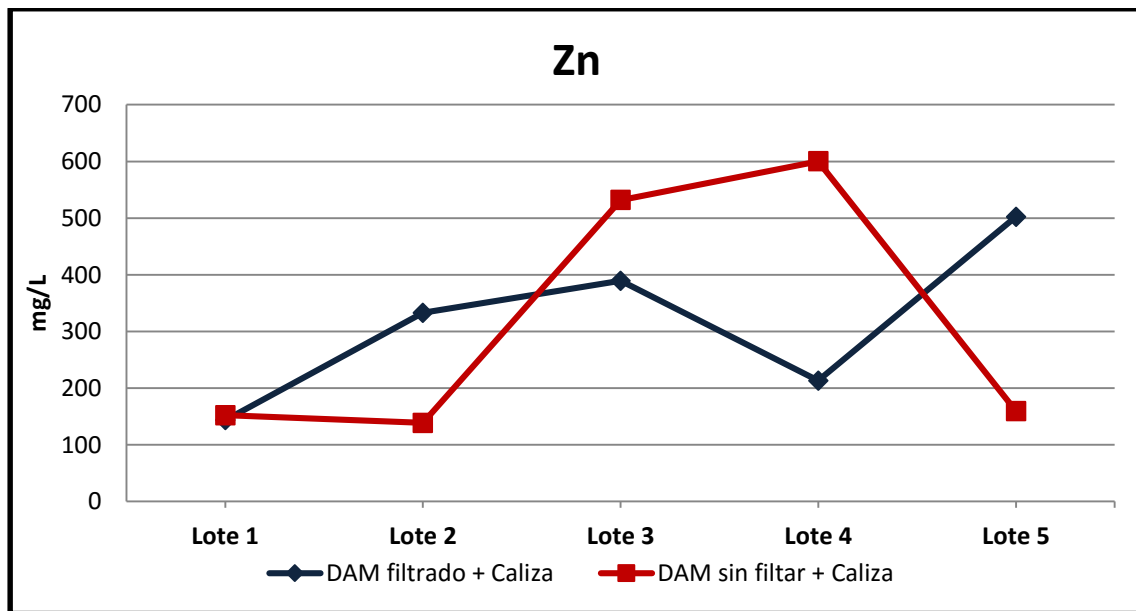


Figura 5-11 Concentración de zinc de las soluciones neutralizadas

La Figura 5-11 muestra las concentraciones de zinc de la solución neutralizada de los dos tipos de DAM, se puede ver que al llevar a cabo la neutralización del DAM, el zinc se eliminó en promedio un 19.31% (para los dos tipos de DAM) no ocurrió en totalidad ya que precipita como hidróxido a valores de  $pH \geq 8.2$  (Younger, *et al.*, 2002) además de que el zinc a pH cercano al neutro también puede estar soluble en forma de hidróxido, carbonato y sulfuro (Nuttall y Younger, 1999) el  $Zn^{2+}$  pudo quedar adsorbido sobre la superficie de la caliza, a través de intercambio de  $Zn^{2+}$  y  $ZnOH$  por  $Ca^{2+}$  (Zachara, 1988).

Se observa que hay una tendencia de aumento de la concentración en la solución conforme aumenta el número de lotes tratados, esto se tribuye al fenómeno de adsorción o desorción de  $Zn^{2+}$  de la roca caliza y los sedimentos. En este caso también se pudieron haber presentados los dos escenarios descritos anteriormente; en el primer lote se adsorbió la mayor cantidad de zinc disuelto y en los siguientes lotes hubo liberación del metal es decir desorción; en el otro caso pudo haber una mayor adsorción en los primeros lotes y al aumentar estos se fue perdiendo esta capacidad por lo que se detectó mayor cantidad de zinc en solución.

## 5.2 Potencial de carga cero en caliza y sedimentos

### 5.2.1 Análisis de la carga en la roca caliza

El potencial de carga cero se midió en la roca caliza con el fin de determinar si su carga es positiva o negativa, a valores de pH de neutros a alcalinos. La Figura 5-12 muestra el comportamiento de los valores obtenidos, como se puede ver la carga de la roca es negativa en el intervalo de pH de 6.55-11.78 (ver Tabla 4-2). Se presentan dos líneas, la azul muestra el valor real medido en el equipo Zeta-Meter System 3.0+, y la línea roja muestra un valor ajustado con una desviación estándar cercana a 1. Se sabe que teóricamente el potencial de carga cero de la calcita ( $CaCO_3$ ) es de 9.5 (Tabla 3-2) y se puede ver que la tendencia obtenida para determinar el potencial de carga cero no se acerca, esto posiblemente se debe a que la roca como se vio en la caracterización del Capítulo 2, contiene en su mayoría calcita, pero también cuarzo ( $pH_{pzc} SiO_2=2.9$ ) feldespato tipo plagioclasa y micas como clorita y muscovita ( $pH_{pzc}=4$ ) este tipo de minerales tiene valores bajos de potencial de carga cero (Appelo y Postma, 1994). Al realizar la medición de cada partícula coloidal es probable que no corresponda a la misma especie, debido a que hay varias en la roca. Ya que la caliza tiene carga negativa en el intervalo de pH de 6.55 a 11.78, se asume que tiene la capacidad de atraer cargas positivas (cationes +) en la superficie de sus partículas, (en este caso los metales divalentes disueltos en el DAM). Con los valores de pH en los que se midió el potencial de carga cero de la roca es posible que se haya presentado sorción de los metales sobre la superficie de la caliza. Zachara (1991) reporta que realizó pruebas de adsorción con soluciones de calcita para llevarlas al equilibrio estando en contacto con la atmosfera por dos semanas, a valores de pH de 7 a 9.5, los porcentajes de adsorción de Cd, Mn, y Zn en la superficie de la calcita fueron significativos desde un 60% a un 100%, cuando la carga de la calcita fue negativa. Con ello se puede sustentar la idea de que hubo sorción de los metales pesados sobre la superficie de la calcita en el medio en el que se llevó a cabo la experimentación. En  $pH=9.06$  se tiene un valor de -34.22 (mV) lo que muestra una variación con respecto a las demás mediciones ya sea por alteraciones de temperatura y/o presencia de oxígeno.

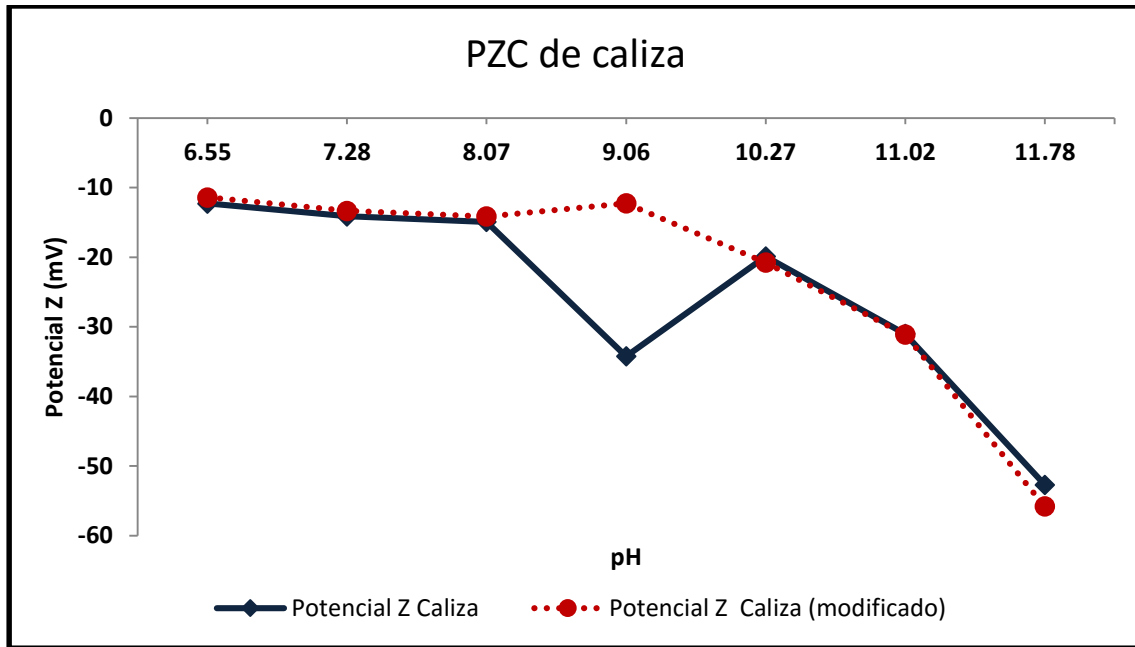


Figura 5-12 Potencial de carga cero de la roca caliza

### 5.2.2 Análisis de la carga en el sedimento filtrado

La Figura 5-13 Potencial de carga cero del sedimento muestra el potencial de carga cero medido en el sedimento generado en las agitaciones donde se usó DAM filtrado. El sedimento está formado en mayor proporción por yeso, cuarzo, plagioclasas, micas e hidróxidos de hierro y aluminio, tiene una carga negativa, es decir que tiene capacidad de atraer los cationes divalentes contenidos en el drenaje ácido. Las mediciones realizadas corresponden a partículas de las especies antes mencionadas las cuales tienen valores de potencial de carga cero bajos ( $\text{pH}_{\text{pzc}} \text{SiO}_2=2.9$ ;  $\text{pH}_{\text{pzc}} \text{FeO(OH)}=7.3$ ;  $\text{pH}_{\text{pzc}} \text{Al(OH)}_3=5$ ) (ver Tabla 3-2). Los valores tienden a ser más negativos conforme aumenta el pH, en  $\text{pH}=7.99$  se despliega un valor más negativo, es posible que se deba a factores externos como temperatura ambiente y/o formación de oxígeno en la celda de electroforesis. Con esta medición se puede corroborar que la carga en la superficie de los sedimentos es negativa bajo condiciones de pH de neutras a alcalinas (pH de 5.99-12.02) (ver Tabla 4-2). En estas condiciones se pueden presentar fenómenos de sorción de los cationes metálicos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  (Sheoran y Sheoran, 2006) sobre la superficie de los sedimentos. Cabe destacar que los precipitados de hierro tienen una superficie de área específica mayor a la de la caliza, por lo tanto, tienen mayor capacidad para adsorber los metales pesados en su superficie.

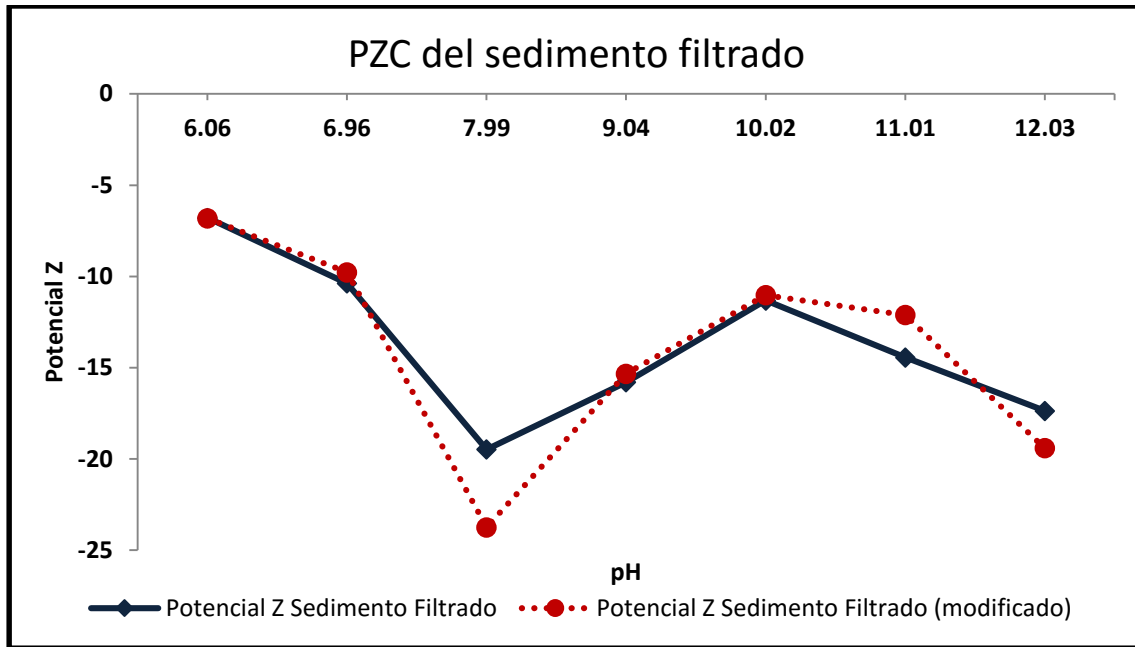


Figura 5-13 Potencial de carga cero del sedimento filtrado

### 5.2.3 Análisis de la carga en el sedimento sin filtrar

La medición del potencial de carga cero del sedimento obtenido en las pruebas de agitación sin filtrar se muestra en la Figura 5-14, y se observa un comportamiento negativo, en pH de 6.06 a 12.03 (ver Tabla 4-2) es decir que los sedimentos tienen la capacidad de atraer a sus superficies cationes divalentes como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , los cuales están contenidos en el drenaje ácido, por lo tanto se posiblemente también ocurrió sorción de estos metales sobre la superficie de los sedimentos. Estas mediciones corresponden a las especies minerales contenidas en el sedimento. El punto de  $\text{pH}=11$  es posible que haya cambiado su tendencia por factores externos a la medición, tales como temperatura del ambiente o posible generación de oxígeno en la celda de electrofóresis.

Comparando la carga de la roca caliza con la de los sedimentos se observa que la roca es más negativa, debido a que es una superficie limpia y no tiene ocupadas sus cargas, sin embargo, la carga de los dos sedimentos es menos negativa debido a que al estar en contacto con el drenaje ácido las cargas fueron ocupadas por los metales divalentes que se adsorbieron en la superficie de los sedimentos.

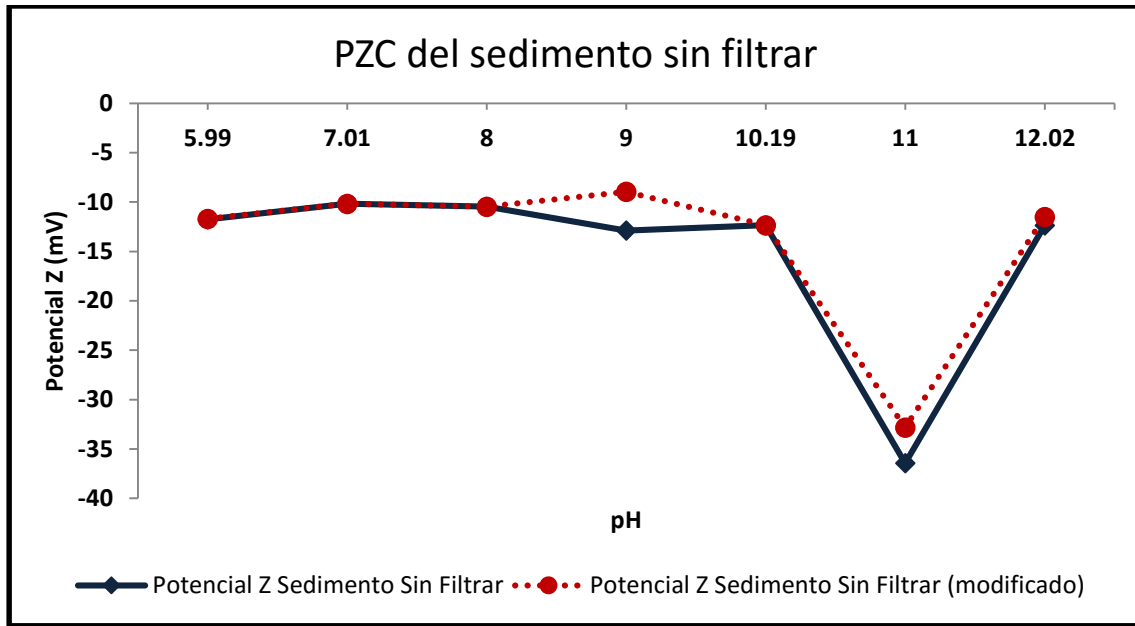


Figura 5-14 Potencial de carga cero del sedimento sin filtrar

### 5.3 Caracterización de los sedimentos

#### 5.3.1 Difracción de Rayos X de los sedimentos

Las fases minerales encontradas en la Difracción de Rayos X (Tabla 5-8) del sedimento generado en las agitaciones para los dos tipos de DAM (1N-F y 1N-SF) fueron: yeso ( $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) generado por la interacción de la disolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y los sulfatos ( $\text{SO}_4$ ) del DAM (Simón, *et al.*, 2005); también se encontró plagioclasa ( $(\text{CaNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$ ) filosilicatos (micas e illita) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) provenientes de la disolución de la roca caliza; en 1N-SF también se encontraron trazas de alunita ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). Minerales como la calcita y filosilicatos, se ha reportado que tiene la capacidad de adsorber metales pesados (Appelo y Postma, 1994; Langmuir, 1997) por lo que se asume que estas fases minerales pudieron adsorber los metales divalentes como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , y por lo tanto se mantuvieron contenidos en el sedimento generado. Sin embargo, en el sedimento después del lavado (2N-F) se encontró además de los minerales antes mencionados, coquimbita ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y en el sedimento de DAM sin filtrar (2N-SF) se determinó goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) estos dos minerales con afinidad de adsorber los cationes metálicos contenidos en el drenaje ácido (Lottermoser, 2007; Romero, 2007; Simón, *et al.*, 2005; Younger, *et al.*, 2002).

Se corroboró la presencia de los oxihidróxidos e hidrosulfatos de hierro en el sedimento (coquimbita ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) que son fases de interés, generadas principalmente por la neutralización del DAM con los carbonatos de la calcita. Se asume

que en estas fases se llevó a cabo la sorción de iones metálicos como lo han reportado diversos autores (Cravotta III y Trahan, 1999; Romero, 2007; Simón, *et al.*, 2005; (Younger, *et al.*, 2002).

Tabla 5-8 Difracción de Rayos X de los sedimentos

Muestras antes de lavado			Muestras después de lavado		
Clave	Fases	Semicuant	Clave	Fases	Semicuant
	Yeso: $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56		Yeso: $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	62
	Calcita: $\text{CaCO}_3$	20		Calcita: $\text{CaCO}_3$	20
	Plagioclasa de composición intermedia: $(\text{CaNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$	10		<b>Coquimbita:</b> <b><math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})</math></b>	<b>9</b>
<b>1N-F</b>	Cuarzo: $\text{SiO}_2$	2	<b>2N-F</b>	Filosilicatos a $\approx 10\text{\AA}$ (pbb mica o illita)	4
	Filosilicatos a $\approx 10\text{\AA}$ (pbb mica o illita)	6		Filosilicatos a $\approx 14\text{\AA}$ (pbb clorita)	5
	Filosilicatos a $\approx 14\text{\AA}$ (pbb clorita)	6			
	Yeso: $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	68		Yeso: $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55
	Calcita: $\text{CaCO}_3$	16		Calcita: $\text{CaCO}_3$	25
	Plagioclasa de composición intermedia: $(\text{CaNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$	5		Plagioclasa de composición intermedia: $(\text{CaNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$	11
<b>1N-SF</b>	Cuarzo: $\text{SiO}_2$	2	<b>2N-SF</b>	Filosilicatos a $\approx 10\text{\AA}$ (pbb mica o illita)	1
	Filosilicatos a $\approx 10\text{\AA}$ (pbb mica o illita)	1		Filosilicatos a $\approx 14\text{\AA}$ (pbb clorita)	6
	Filosilicatos a $\approx 14\text{\AA}$ (pbb clorita)			<b>Goethita: <math>\text{FeOOH}</math></b>	<b>2</b>
	<i>Trazas de alunita</i> <i>(<math>\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6</math>)</i>	8			

### 5.3.2 Composición química del sedimento

La Fluorescencia de Rayos X se muestra en la Tabla 5-9, ésta contiene las concentraciones de caliza como referencia, y de los sedimentos, presentando el calcio, hierro, cobre, manganeso y zinc. Las muestras de 1N-SF y 1N-SF muestran menor porcentaje de calcio comparadas con la roca, lo que indica que se llevó a cabo la disolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) depositándose en el sedimento, y desde luego en mayor cantidad en el sedimento sin filtrar (1N-SF) ya que tiene mayor contenido de sólidos suspendidos. Para el hierro se observa que la roca tiene menor porcentaje que los sedimentos, debido a la formación de los precipitados de hierro por precipitación e hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$ . Para el cobre, manganeso y zinc la concentración es mayor en los sedimentos que en la roca, esto se atribuye a que

estos cationes metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , y  $\text{Zn}^{2+}$ ) quedaron adsorbidos en los sedimentos y en las partículas de la roca disueltas y depositadas en este.

Tabla 5-9 Fluorescencia de Rayos X del sedimento

<b>Muestra</b>		<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>
		%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Caliza	<b>C1</b>	43.44	1.01	57.54	835.68	108.52
Sedimento de DAM filtrado	<b>1N-F</b>	11.94	6.57	435.61	1,966.54	59,592.44
Sedimento de DA sin filtrar	<b>1N-SF</b>	11.77	6.21	413.22	1,893.96	57,115.61

### 5.3.3 Composición química de la roca residual

La roca residual que se utilizó en las pruebas de agitación mostró las concentraciones de calcio, cobre, hierro, manganeso y zinc de la Tabla 5-10, se tomaron como referencia los valores de la roca caliza. Se observa que el porcentaje de calcio en la roca residual es menor que en la roca limpia, esto ocurre ya que la caliza se disuelve al estar en contacto con el drenaje ácido, perdiendo su contenido de calcio el cual se encuentra en los sedimentos en forma de yeso. En la roca residual hay menor contenido de hierro que en la roca limpia, debido a que se libera de la caliza formando hidróxidos por precipitación. Para el cobre, manganeso y zinc se observa que son mayores las concentraciones en la caliza residual debido a que pudieron quedar adsorbidos en la superficie de la calcita o en los precipitados de hierro que recubrieron la roca.

Tabla 5-10 Fluorescencia de Rayos X de la caliza residual

<b>Muestra</b>		<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>
		%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Caliza	<b>C1</b>	43.44	1.01	57.54	835.68	108.52
Caliza agitada con DAM filtrado	<b>CN-F</b>	12.88	0.69	246.55	904.07	592.74
Caliza agitada con DAM sin filtrar	<b>CN-SF</b>	25.97	0.78	552.25	1,200.91	661.01

### 5.4 Pruebas preliminares de liberación de metales

El pH del sedimento de DAM sin filtrar fue de 6.97, del sedimento de DAM filtrado fue de 7.25, y del agua desionizada fue de 6.65, una vez realizada la agitación por 10 horas para lograr una la posible liberación, se obtuvo un pH de la solución de 7.03 y 7.28 respectivamente (Tabla 5-11) esto indica que no hay una variación de pH significativa con respecto al valor inicial.



Tabla 5-11 Valores de pH de los sedimentos

<b>Agitación</b>	<b>pH sedimento sin filtrar</b>	<b>pH sedimento filtrado</b>
pH sedimento	6.97	7.25
pH de la solución después de agitación	7.03	7.28

En la Tabla 5-12 se observan las concentraciones de los metales pesados en las soluciones después de la agitación. En el agua desionizada todos los elementos están por debajo del límite de detección; en ND-SED F 1, se determinó 0.021 mg/L de cadmio, 0.661 mg/L de manganeso y 3.908 mg/L de zinc, y en el duplicado 0.463 mg/L de manganeso y 2.88 mg/L de zinc; en ND-SED S/F1 se presentó 0.511 mg/L de manganeso y 1.794 mg/L de zinc, mientras que en el duplicado 0.529 mg/L de manganeso y 1.884 mg/L de zinc.

La ausencia de hierro en las soluciones indica que no hubo disolución de las fases minerales coquimbita y goethita encontradas en la Difracción de Rayos X, a las cuales se atribuye la retención de los metales pesados; sin embargo, la presencia de los iones  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución debe estar relacionada con un fenómeno desorción debido a que no hubo variación en el pH.

En estas pruebas posiblemente hubo desorción, pero en bajas concentraciones o quizá pudo ser el contenido de sólidos suspendidos que pasaron la filtración de la solución de 0.45  $\mu\text{m}$ . El sedimento al pH que alcanzó y al estar en contacto con el agua neutra libera en bajas concentraciones los cationes metálicos, por ello se deberá proponer un manejo adecuado de los mismos ya que representan un riesgo al ambiente debido a que concentran una gran cantidad de metales pesados y que, al cambiar las condiciones de pH del medio, pueden liberarse.

Tabla 5-12 ICP-EOS de la soluciones de liberación

<b>Muestra</b>		<b>Fe mg/L</b>	<b>Al mg/L</b>	<b>Cu mg/L</b>	<b>Cd mg/L</b>	<b>Mn mg/L</b>	<b>Zn mg/L</b>
ND agua desionizada		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Sedimento del DAM filtrado	ND-SED F 1	<LOD	<LOD	<LOD	0.021	0.661	3.908
	ND-SED F 2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.463	2.880
Sedimento del DAM sin filtrar	ND-SED S/F 1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.511	1.794
	ND-SED S/F 2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.529	1.884
		<i>LD=0.01</i>	<i>LD=0.08</i>	<i>LD=0.122</i>	<i>LD=0.02</i>	<i>LD=0.007</i>	<i>LD=0.1</i>

En la Tabla 5-13 se muestran los cationes mayoritarios detectados por la cromatografía iónica de las soluciones, se observa que en el agua desionizada están por debajo del LD. Se observa que aumenta

La presencia de los cationes de calcio y aniones sulfato se deben a la disolución del yeso; mientras que la presencia de los cationes potasio y sodio posiblemente se debe a fases arcillosas como illita contenidas en la solución, con tamaños de partícula de 2  $\mu\text{m}$ , y que no pudieron ser retenidas por filtración (45  $\mu\text{m}$ ).

Tabla 5-13 Cromatografía iónica de las soluciones de desorción

Muestra		Na <sup>+</sup> mg/L	K <sup>+</sup> mg/L	Ca <sup>2+</sup> mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/L
ND-agua desionizada		<LD	<LD	<LD	<LD
Sedimento del	ND-SED F1	18.30	0.00	631.47	997.89
DAM filtrado	ND-SED F2	6.19	4.13	479.70	672.16
Sedimento del	ND-SED SF1	54.64	4.99	650.44	1105.72
DAM sin filtrar	ND-SED SF2	45.79	32.44	480.97	936.24

Esta es una prueba preliminar y los datos obtenidos son de carácter orientativo ya que se realizó a un solo valor de pH por lo que se sugiere que en un futuro se puedan hacer pruebas más específicas trazando isothermas de desorción.

---

## 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las pruebas de agitación de DAM de referencia mostraron que sí hay una influencia de los sólidos suspendidos contenidos en el drenaje ácido en la retención de metales divalentes ya que las concentraciones en las muestras sin filtrar siempre fueron mayores. Debido a que los sólidos suspendidos formados durante la generación de DAM tienen ya adsorbida cierta cantidad de cobre, cadmio, manganeso y zinc, se concluye que estos liberan dichos metales, desde luego en mayor proporción en el DAM sin filtrar y menor en el DAM filtrado.

En la roca caliza utilizada para neutralizar el DAM se formó un recubrimiento de hidróxidos de hierro que impidieron la disolución de la calcita provocando la disminución del pH y limitando la vida útil de la roca conforme aumentó el número de lotes tratados.

Se consiguió una eliminación del 100% de hierro y aluminio con la roca caliza, esto atribuido a que se alcanzaron valores de pH cercanos al neutro precipitando estos metales en forma de hidróxidos. Se tuvo un porcentaje promedio de eliminación para el DAM sin filtrar de 97.3% de cadmio, 6.9 % de manganeso y 89.8% de zinc; en DAM filtrado se tuvo eliminación de 97.9% de cadmio, 5.9% de manganeso y 89.4 % de zinc. Posiblemente ocurrió adsorción sobre los hidróxidos de hierro formados sobre la superficie de la roca caliza ya que no se logró obtener valores de pH superiores a 8 en los cuales pueden precipitar dichos metales.

Los sedimentos están formados por yeso, calcita, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de hierro (coquimbita y goethita) principalmente estos dos últimos con gran capacidad para retener metales pesados. Se encontraron grandes concentraciones de cobre, cadmio, manganeso y zinc en los sedimentos, comparadas con las de la roca caliza y la caliza residual. Además, la medición del potencial de carga cero mostró que tanto la roca como los sedimentos tienen carga negativa en su superficie lo que indica que son capaces de atraer los metales divalentes contenidos en el drenaje ácido y así mismo presentar fenómenos de sorción.

Para evaluar de manera preliminar el riesgo que representan los sedimentos, la prueba de liberación de metales, mostró que se desprendió cadmio, manganeso y zinc en bajas concentraciones al pH alcanzado por los sedimentos, por lo que se recomienda realizar pruebas más específicas trazando isotermas de desorción a diferentes valores de pH.

---

## BIBLIOGRAFÍA

- Alcolea, A., Vázquez, M., Caparrós, A., Ibarra, I., García, C., y Rodríguez, R. (2012). Heavy metal removal of intermittent acid mine drainage with an open limestone channel. *Minerals Engineering, Elsevier. Volume 26*, 86-98.
- Appelo, C., y Postma, D. (1994). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A.Balkema/ Rotterdam/ Brookfield.
- Aranberri, I., y Bismarck, A. (2007). *Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo*. IV Simposium de investigadores jóvenes.
- Cervantes, M. A. (2014). *Caracterización del drenaje ácido de las rocas asociadas de una mina para evaluar su posible aplicación en un sistema de tratamiento pasivo*. México D.F.: Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Chang, R. (2010). *Química*. McGraw-Hill Interamericana.
- Comans, R., y Middelburg, J. (1987). Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model. *Geochimica et Cosmochimica. Volume 51*, 2587-2591.
- Cravotta III, C., y Trahan, M. (1999). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry. Volume 14*, 581-606.
- EPA. (1983). *Neutralization of Acid Mine Drainage*. Industrial Environmental Research Laboratory:Environmental Protection Agency.
- Gatica, G., y Santos, J. (2003). Identificación y prevención del drenaje ácido de mina en el proceso de extracción, en minas con sulfuros. *Memorias del XXV Convención Internacional de Minería, AIMMG*.
- Goslinga, A. J. (2015). *Evaluación de la capacidad de tres tipos de rocas para neutralizar el drenaje ácido generado en una mina*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Hernández, J. J. (2015). *Evaluación de la eficiencia de neutralización de drenaje ácido y remoción de metales pesados, mediante pruebas de agitación con rocas carbonatadas*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Holland, H., y Turekian, K. (2004). *Treatise on Geochemistry, Environmental Geochemistry*. USA: Elsevier.

- Johnson, D., y Hallberg, K. (2005). Acid mine drainage remediation options:a review. *Science of the Total Environment. Volume 338*, 3-14.
- Kelly, E., y Spottiswood, D. (1990). *Introducción al procesamiento de minerales*. México, D.F.: Limusa.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Enviromental Geochemistry*. Preteince-Hall, Inc.
- Laurel A. , A., Salvador R., N., Hernandez J. , J., y Santos J., J. (2015). *Neutralización de Drenaje Ácido de Mina en celdad de acrílico empacadas con rocas carbonatadas*. Acapulco, Guerrero, México: XXXI Convención Internacional de Minería, Trabajos Técnicos.
- Laurel, A. A. (2016). *Evaluación de la neutralización de drenaje ácido de mina con rocas carbonatadas en celdas de tratamiento*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Lee, G., Bigham, J., y Faure, G. (2002). Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry. Volume 17*, 569-581.
- López, P. E. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectiva de futuro. *Boletín Geológico Minero, Volumen 113*, 3-21.
- Lottermoser, B. (2007). *Mine Wastes: Caracterizacion, Treatment and Enviromental Impacts*. Berlin: Springer Verlag.
- Neri, O. M. (2014). *Medición del volumen de drenaje ácido generado en la mina tizapa y propuesta de manejo para su posterior tratamiento*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Nuttall, C., y Younger, P. (1999). Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor. *Elservier Science, Pergamon*, 1262-1268.
- P.Ney. (1973). *Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen*. New York: Springer-Verlang.
- Rebollo, S. J. (2012). *Eliminación de cadmio II de efluentes urbanos tratados mediante procesos de bioadsorción: el efecto competitivo de otros metales pesados*. Tesis de Maestria, Universidad Politécnica de Cartagena.
- Román R., G., y Cuello, G. (2006). Arsenite sorption and co-precipitation whith calcite. *Chemical Geology. Volume 233*, 328-336.

- Romero, F. M. (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México. *Elveser. Applied Geochemistry. Volume 22*, 109-127.
- Romero, F. M. (2011). Evaluation of the Potential of Indigenous Calcareous Shale for Neutralization and Removal of Arsenic and Heavy Metals From Acid Mina Drainage in the Taxco Mining Area, México. *Arch Environ Contam Toxicol. Volume 60*, 191-203.
- Sandoval, L., Montellano, L., Pina, M., y Sánchez, L. (1999). Potencial seta como una herramienta para determinar la aglomeración de las partículas en la reducción del volumen del lodo a disponer. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*.
- Santomartino, S., y Webb, J. (2007). *Estimating the longevity of limestone drains in treating acid drainage containing high concentrations of iron*. Applied Geochemistry.
- Semarnat. (2002). *Norma Oficial Mexicana NOM-021-REC/NAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudios, muestreo y análisis*. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación del 31 de diciembre de 2002.
- Sheoran, A., y Sheoran, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering. Vol. 19*, 105-116.
- Shokes, T., y Möller, G. (1999). Removal of Dissolved Heavy Metals from Acid Rock Drainage Using Iron Metal. *Environ. Sci. Technol. Volume 33*, 282-287.
- Silva, A., Cruz, F., Lima, R., Teixeira, M., y Leao, V. (2010). Manganese and limestone interactions during mine water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 514-520.
- Simón, M., Martín, F., García, I., Bouza, P., Dorronsoro, C., y Aguilar, J. (2005). Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of pyrite tailing. *Environmental Pollution, Elsevier. Volume 135*, 65-72.
- SSA. (2000). *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1991, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"*. Secretaria de Salud. Diario Oficial de la Federación del 22 de noviembre de 2000.
- Younger, P., Banwart, S., y Hedin, R. (2002). *Mine Water, Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Zachara, J. (1988). The mechanism of Zn<sup>2+</sup> adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Volume 52, 2281-2291.

Zachara, J. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica*. Volume 55, 1549-1562.

Zeta-Meter. (1993). *Inc. Coagulation y Flocculation*.

Ziemkiewicz, P. (1997). Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels. *Journal Environmental Quality*. Volume 26.