



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**EFICIENCIA DE UN SISTEMA
PROTOTIPO PARA EL TRATAMIENTO
DE DRENAJE ÁCIDO**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniera de Minas y Metalurgista

P R E S E N T A

Adriana Lozano González

DIRECTOR DE TESIS

José Enrique Santos Jallath



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis padres Guadalupe y Alberto que, junto con mis hermanos, Cesar, Gema y Leti, me han brindado su mano en mis fracasos y me han ofrecido todas las herramientas y otorgado su apoyo incondicional para cumplir mis metas. Esto es por mí, pero es gracias a ustedes.

Los amo con todo mi corazón.

A mi compañero y amigo entrañable Luis Jaime, por creer en mí y ayudarme hasta donde le fue posible.

Y a mis solidarios amigos incondicionales, que siempre me apoyaron y me impulsaron a seguir. Fer, Isa, Karen, Yaz y Héctor.

GRACIAS TOTALES

*Lo que uno quiere de verdad, es lo
que está hecho para uno; entonces
hay que tomarlo, o intentar. En
eso se te puede ir la vida, pero es
una vida mucho mejor*

Mario Benedetti

AGRADECIMIENTOS

Este documento se pudo realizar gracias al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) IN114716 “*Evaluación de los procesos geoquímicos que controlan la movilidad de los metales pesados retenidos en los sedimentos de un sistema de tratamiento de drenaje ácido de mina con roca caliza*”, de la UNAM.

Presento mi gratitud a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por educarme como una profesionista, pero sobre todo por formarme como una persona integral.

A los laboratorios de:

- Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM.
- Análisis Químico de la Facultad de Ingeniería
- Metalurgia de la Facultad de Ingeniería y al laboratorista Don Carlos, por su ayuda y disponibilidad en todo momento.

A mi director de tesis y estimado profesor, M.I. José Enrique Santos Jallath por la confianza, enseñanza y paciencia que me brindo, para la realización de este trabajo.

A mis sinodales M.I. Ana Alejandrina Castro Rodríguez, Ing. Guadalupe Contreras Ordaz, M en C. José de Jesús Huevo Casillas y Dr. Francisco Martín Romero, que me otorgaron su tiempo y recomendaciones para la conclusión de este trabajo.

ÍNDICE

RESUMEN	8
1. INTRODUCCIÓN	10
2. MARCO TEÓRICO	11
2.1 QUÉ ES EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM).....	11
2.1.1 Minerales formadores de drenaje ácido.....	11
2.2 NEUTRALIZACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO	13
2.2.1. Sistema de carbonatos.....	13
2.2.2. Sistema de silicatos	14
2.3 REMOCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA	15
2.3.1. Precipitación.....	15
2.3.2. Adsorción	17
2.4 TRATAMIENTO PASIVO CON ROCA CALIZA.....	19
3. ANTECEDENTES	20
3.1. PUNTOS DE ESCURRIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM)	20
3.2. EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN DE ROCAS	21
3.3. CELDA PROTOTIPO	22
3.4. PRUEBAS PREVIAS	23
3.4.1. Prueba inicial.....	24
3.4.2. Prueba de forma continua	24
3.4.3. Prueba con filtros	27
4. METODOLOGÍA	28
4.1. CELDA DE TRATAMIENTO	28
4.1.1. Actividades previas a la prueba en la celda	29
4.2. PRUEBAS EN LA CELDA	31
4.2.1. Prueba 6.....	31
4.2.2. Prueba 7.....	32
4.3. MANEJO DE MUESTRAS.....	33
4.3.1. Muestras líquidas:.....	33
4.3.2. Muestras sólidas:	33
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
6.1. PRUEBA 6	35
6.1.1. Observaciones iniciales	35
6.1.2. Variación de pH y Eh	36
6.1.3. Análisis de solución	38
6.1.4. Análisis de los sedimentos.....	42
6.2. PRUEBA 7	45
6.2.1. Observaciones iniciales	45
6.2.2. Variación de pH y Eh	47
6.2.3. Análisis de la solución	49

6.2.4. Análisis de sedimentos	51
7. CONCLUSIONES	55
8. FUENTES DE INFORMACIÓN	56

TABLA DE FIGURAS

FIGURA 2-1 DIAGRAMAS EH-PH QUE INDICAN EL PH E PRECIPITACIÓN DEL FE Y AL (NIAIST, 2005).....	16
FIGURA 2-2 GRÁFICA DE PORCENTAJE DE ADSORCIÓN VS PH.....	17
FIGURA 2-3 PORCENTAJE DE ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN HIDRÓXIDOS DE HIERRO A DIFERENTES PH (APPELO & POSTMA, 2005) 18	
FIGURA 2-4 DIAGRAMA DE VARIACIÓN DE CARGA CON RESPECTO DE PH DE OXIHIDROXIDOS COMUNES DE FE Y AL (LANGMUIR, 1997)	18
FIGURA 3-1 PUNTOS DE ESCURRIMIENTO DE DAM. FUENTE. NERI, 2014	20
FIGURA 3-2. CARACTERIZACIÓN DE DAM. FUENTE. CERVANTES, 2014	21
FIGURA 3-3. GRAFICA DE POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN DE CALIZA, FILITA Y ESQUISTO. FUENTE, CERVANTES, 2014.....	22
FIGURA 3-4. TRAYECTORIA DEL FLUJO DEL DAM. FUENTE. GARCÍA, 2016.....	22
FIGURA 3-5. CELDA VISTA LONGITUDINAL. FUENTE. GARCÍA, 2016	23
FIGURA 3-6. COMPARACIÓN DE LA EFICIENCIA ENTRE LA PRUEBA 1 Y PRUEBA 2	25
FIGURA 4-1. DIMENSIONES DE LA CELDA DE TRATAMIENTO	28
FIGURA 4-2. DISPOSICIÓN Y COLOCACIÓN DEL FILTRO.....	30
FIGURA 4-3. PREPARACIÓN DE LA CELDA	31
FIGURA 4-4. COLOCACIÓN DE FILTROS	32
FIGURA 6-1 NEUTRALIZACIÓN DEL LOTE 1.....	35
FIGURA 6-2. ELEVACIÓN DEL AGUA DE LA SOLUCIÓN VISTA DE FRENTE E ISOMÉTRICA	35
FIGURA 6-3. FILTRO SATURADO Y DESBORDE DE LOS PRIMEROS MÓDULOS DE LA CELDA	36
FIGURA 6-4. VARIACIÓN DE PH. PRUEBA 6	37
FIGURA 6-5. VARIACIÓN DE EH. PRUEBA 6	38
FIGURA 6-6. DIAGRAMA DE FASES DEL CD. FUENTE: (SANTOS, ROMERO, ITURBE, CERVANTES, & GOSLINGA, 2018)	40
FIGURA 6-7. DIAGRAMA DE FASES DE MN (FUENTE: (SANTOS, ROMERO, ITURBE, CERVANTES, & GOSLINGA, 2018).....	41
FIGURA 6-8. CANTIDAD DE SEDIMENTOS RECUPERADOS POR MÓDULO.	42
FIGURA 6-9. RESULTADOS DE ANÁLISIS DE FRX PARA LA PRUEBA 6	43
FIGURA 6-10 ACUMULACIÓN DE PRECIPITADOS DURANTE LA NEUTRALIZACIÓN DE LOS LOTES 4, 5 Y 6	45
FIGURA 6-11 AGITACIÓN Y ACUMULACIÓN DE SEDIMENTOS EN LOTE 7	45
FIGURA 6-12 ACUMULACIÓN DE SEDIMENTOS, ELEVACIÓN DE LA SOLUCIÓN Y FORMACIÓN DE NATAS	46
FIGURA 6-13. OBSTRUCCIÓN DEL FLUJO A CAUSA DE LA ACUMULACIÓN DE SEDIMENTOS.....	46
FIGURA 6-14. VARIACIÓN DE PH. PRUEBA 7	47
FIGURA 6-15. VARIACIÓN DE EH. PRUEBA 7	48
FIGURA 6-16. DIAGRAMA DE FASES DEL CU.	50
FIGURA 6-17. CANTIDAD DE SEDIMENTOS RECUPERADOS EN LA PRUEBA 7	51
FIGURA 6-18. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE FRX PARA LA PRUEBA 7.....	52

TABLAS

TABLA 3-1. CARACTERÍSTICAS DE LA CELDA	23
TABLA 3-2.RESULTADOS DE DRX. PRUEBA 1	26
TABLA 4-1. DIMENSIONES DE LA CELDA DE TRATAMIENTO.....	28
TABLA 4-2. PRUEBAS PARA LA DETERMINACIÓN DE RPM PARA UN CAUDAL DE 8ML/MIN	29
TABLA 6-1. RESULTADOS DE PH, TEMPERATURA Y ORP. PRUEBA 6	36
TABLA 6-2.DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS (AL, CD, CU, FE, MN Y ZN) POR EL MÉTODO ICP	39
TABLA 6-3 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN AL, CD, CU, FE, MN Y ZN.....	39
TABLA 6-4.RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE FRX.....	43
TABLA 6-5 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE DRX. PRUEBA 6	44
TABLA 6-6RESULTADOS DE PH, TEMPERATURA Y ORP. PRUEBA 7	47
TABLA 6-7.DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS (AL, CD, CU, FE, MN Y ZN) POR EL MÉTODO DE ICP	49
TABLA 6-8.DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN AL, CD, CU, FE, MN Y ZN.	49
TABLA 6-9.RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE FRX DE LA PRUEBA 7.....	51
TABLA 6-10RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE DRX. PRUEBA 7.....	53

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo evaluar la eficiencia de un sistema prototipo, como alternativa de tratamiento pasivo para la neutralización de drenaje ácido dentro de una mina. El prototipo consiste en una celda que se encuentra empacada con dos tipos de roca carbonatada, roca filita y roca caliza, por la que se hará fluir drenaje ácido y se esperará la neutralización de éste.

Para ello se desarrollaron dos diferentes pruebas, en las cuales se dejaron correr varios lotes (Cantidad de agua que fluye a través de la celda en un periodo de 42 horas) de 22 L y se midieron los siguientes parámetros, pH y ORP (Potencial Óxido Reducción). Posteriormente se analizaron las soluciones de cada lote por la técnica de ICP (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente) determinando la concentración de los elementos traza y posteriormente el % de remoción en ésta. Los sedimentos fueron analizados por las técnicas de FRX (Fluorescencia de rayos X) y DRX (Difracción de Rayos X), de tal forma que se detectaron las concentraciones de Fe, Cd, Cu, Mn y Zn retenidas y las fases minerales formadas en el tratamiento.

Dentro de los resultados que se obtuvieron de la prueba 6, se encuentra un valor de pH máximo de 6.5 y remociones de Al, Fe, Cd, Cu, Mn y Zn por arriba de un 90%, además se identificaron fases como hidróxidos de hierro (Natrojarosita), además de arcillas (ilita) con los cuales se asocia la remoción de los elementos traza. Como medio de comparación se realizó la prueba 7, en donde se obtuvieron valores de pH mayores a 5 y remociones mayores a 97% de Al, 40%-60% en remoción de Fe, 5%-18% en Zn y Cd, remociones mayores al 90% Cu, e incrementos de la concentración de Mn desde un 12% hasta 128%, además de identificar minerales asociados a la remoción de elementos traza (Natrojarosita, Alunita)

Esta comparación contextualiza el comportamiento medido del prototipo, de tal forma que este se denomina suficiente para ser un tratamiento de neutralización, no obstante, se recomienda continuar la investigación para lograr una mayor remoción de Zn, Cd y Mn, además de evitar la acumulación de sedimentos en la celda.

ABSTRACT

The objective of this work is to evaluate the efficiency of a prototype system, as an alternative of passive treatment for the neutralization of acid drainage inside a mine. The prototype consists of a cell that is packed with two types of carbonated rock, phyllite rock and limestone, through which acid drainage will flow and the neutralization of it will be expected.

To do this, two different tests were developed, in which several batches of 22 L were allowed to run and the following parameters, pH and ORP, were measured. Subsequently the solutions of each lot were analyzed by the ICP technique, determining the concentration of the trace elements and then the % removal in it. The sediments were analyzed by the techniques of FRX and XRD, in such a way that the concentrations of Fe, Cd, Cu, Mn and Zn retained and the mineral phases formed in the treatment were detected.

Among the results obtained from test 6, we found a maximum pH value of 6.5 and removal of Al, Fe, Cd, Cu, Mn and Zn above 90%, and also identified phases as Fe hydroxides. (Natrojarosita), in addition to clays (illite) with which the removal of the trace elements is associated. As a means of comparison, test 7 was carried out, where pH values greater than 5 were obtained and removals greater than 97% of Al, 40% -60% in removal of Fe, 5% -18% in Zn and Cd, removals greater than 90% Cu, and increases in the concentration of Mn from 12% to 128%, in addition to identifying minerals associated with the removal of trace elements (Natrajorosita, Alunita)

This comparison contextualizes the measured behavior of the prototype, in such a way that this is called sufficient to be a neutralization treatment, however, it is recommended to continue the investigation to achieve a greater removal of Zn, Cd and Mn, besides avoiding the accumulation of sediments in the cell.

1. INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (DAM) es el resultado de la oxidación de minerales sulfurados y representa un riesgo para el ambiente debido a su bajo pH y a su capacidad de disolver metales (p. ej. Fe, Al, Mn, Cu, Cd, Zn). Durante años, se han realizado investigaciones e innovaciones para poder minimizar o mitigar este fenómeno mediante su tratamiento, tanto de forma pasiva como de forma activa. Una opción que se utiliza con frecuencia en los tratamientos de forma pasiva es la roca caliza, debido a su alto contenido de carbonatos. Con esta roca se han desarrollado varios sistemas de neutralización, entre los cuales se encuentran canales abiertos de caliza (*Open Limestone Chanel*) y canales anóxicos de caliza (*Anoxic Limestones Drain*); para ambos sistemas el mecanismo de funcionamiento consiste en hacer fluir el DAM a través de un canal formado por una cama de roca caliza triturada. Investigadores han realizado pruebas (Cravotta III et. al., 1998; Ziemkiewicz, et. al., 1997) las cuales avalan que este tratamiento reduce la acidez del agua hasta elevar el pH a valores cercanos a 7, además de que reportan la remoción de los metales solubles.

En los proyectos *PAPIIT IN 114113 e IN114716* se ha desarrollado un sistema de tratamiento pasivo subterráneo, basado en los canales anóxicos o canales abiertos de caliza. La idea de instalar un sistema de tratamiento pasivo dentro de la mina fue debido a que, al cerrar la mina, quedan zonas de mineral expuestas a la oxidación por la presencia de agua y aire, y por tanto a la generación de drenaje ácido, colocar un sistema de tratamiento pasivo dentro de mina, podría minimizar la posible afectación de los acuíferos.

La realización de este proyecto se hizo con muestras de agua ácida de la mina Tizapa, la cual se encuentra ubicada en el municipio de Zacazonapan, Estado de México. Actualmente en la mina se cuenta con un sistema de tratamiento activo para la neutralización de su DAM, no obstante, el desarrollo de este proyecto es una nueva alternativa de neutralización para una vez que se llegue a la etapa de cierre.

Este prototipo de sistema de neutralización se construyó de acuerdo con las obras existentes de la mina y se realizaron dos pruebas de flujo continuo, una con filtro y otra sin filtro. Durante ambas pruebas se realizaron mediciones de pH y ORP, además de tomar muestras para realizar análisis en las soluciones, de tal forma se determinó la concentración de metales en el agua a lo largo del tratamiento y en la descarga final. También se realizaron análisis para identificación de fases minerales y concentración de elementos traza en sedimentos, identificando minerales asociados a la remoción. Finalmente, con la base de datos creada, se evaluó la eficiencia de neutralización del agua con la celda, así como la remoción de elementos traza.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Qué es el Drenaje Ácido de Mina (DAM)

El drenaje ácido es un fenómeno que ocurre debido a la reacción de oxidación de un mineral sulfurado; una vez que comience la generación de DAM será muy difícil detener la reacción (Lottermoser, 2010; Blowes et al., 2004; Younger et al., 2002). Puede causar contaminación de aguas subterráneas, debido a filtraciones a mantos acuíferos; provocando afectaciones a cuerpos de agua, suelo, subsuelo, flora y fauna, de tal forma que en la actualidad este fenómeno ha sido estudiado, tanto en el proceso geoquímico de generación, como métodos de tratamiento y monitoreo (Santos et al., 2018; Lottermoser, 2010; Younger et al., 2002). Se le asocia a la extracción, beneficio y depósito de minerales sulfuro-metálicos (Blowes et al., 2004). Así mismo, hoy en día los costos estimados para un tratamiento, ya sea en sistemas pasivos y/o sistemas activos son considerados.

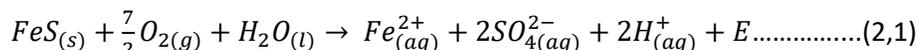
Dentro de las propiedades que definen al drenaje ácido, se encuentran dos: **la acidez**, definida como el bajo valor de pH, que se enmarca, según la *Clasificación de aguas de mina* de Morin y Huut (1977) (Lottermoser, 2010); se define como, agua ácida cuando el pH está por debajo del valor de 5.5 y por arriba de 1; la segunda propiedad es el **contenido** de altas **concentraciones** de sulfato ($>1000 \text{ mg L}^{-1}$), fierro, aluminio ($>100 \text{ mg L}^{-1}$) y en menor cantidad, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc ($>10 \text{ mg L}^{-1}$) (Lottermoser, 2010; Younger et al., 2002).

2.1.1 Minerales formadores de drenaje ácido

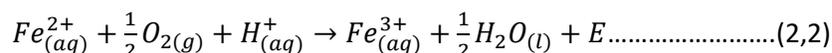
Sistema de Fierro

La reacción de oxidación se adjudica principalmente a la pirita, sin embargo, también la pirrotita, marcasita y arsenopirita, entre otros minerales, contribuyen a liberación de protones hidrógeno, los cuales son causantes de la acidez y de la coloración ocre de la solución. A continuación, se presenta un conjunto de relaciones químicas, las cuales definen el proceso de generación del drenaje ácido de mina (Lottermoser, 2010).

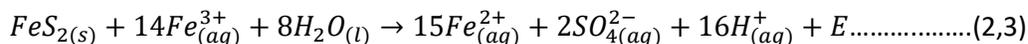
La pirita se oxida produciendo una liberación de Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ , esta primera reacción acidifica la solución.



Se oxida el hierro ferroso Fe^{2+} a hierro férrico Fe^{3+}



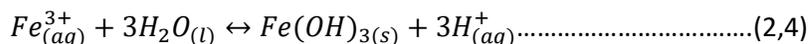
El Fe^{3+} es un agente oxidante de la pirita, de tal forma que se genera Fe^{2+}



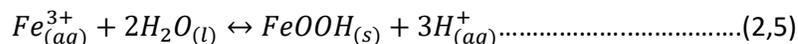
Como se puede notar las reacciones (2,2) y (2,3) se desarrollan de forma cíclica, de tal forma que el pH tiene variaciones, pero su tendencia es a bajar, acidificando la solución.

La hidrólisis es el proceso químico mediante el cual las moléculas de agua reaccionan con los cationes disueltos, es decir, los cationes se unen al grupo de los hidróxidos y/o oxihidróxidos, y se liberan iones hidrógeno. A continuación, se presentan las reacciones representativas de este proceso.

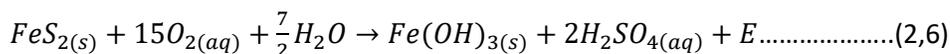
Precipitación de hidróxidos



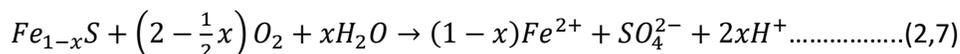
Precipitación de oxihidróxidos



La reacción que engloba el proceso de acidificación (reacciones 2,1– 2,4) es la siguiente:



Blowes et al. (2004), Appelo y Postma (2005) y Younger et al. (2002) coinciden que la oxidación química entre el O₂ y el Fe³⁺ es idealizada en las relaciones anteriores, infiriendo que existen diferentes fases de hidróxidos dependiendo de la variación del pH. A continuación, se presenta una relación que puede englobar las diferentes formas de hidróxidos que pueden precipitar (reacción 2,7).



Dentro de los factores que Lottermoser (2010), considera como oxidantes son, la pirita, Fe³⁺, la presencia de oxígeno en el aire; por otro lado, Blowes et al. (2004) consideran que, además de los factores ya mencionados, la temperatura, el potencial de óxido-reducción y microorganismos también favorecen la oxidación. Finalmente, Langmuir (1997) indica un último factor de oxidación, que es la granulometría de la roca sulfurada.

Lottermoser (2010) afirma que algunos otros minerales sulfurados pueden causar un bajo porcentaje de acidez, con respecto de los sulfuros de hierro, mientras que Younger et al. (2002) comentan que estos minerales liberan metales y/o metaloides en la solución, en ambos casos se puntualizan las propiedades características del drenaje ácido, de tal forma que se describen algunos sistemas, generadores de drenaje ácido.

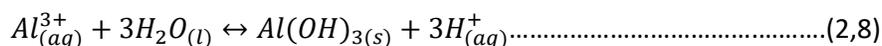
Sistema de aluminio

Como ya se mencionó una de las propiedades características de DAM es el alto contenido de hierro y aluminio, y se ha explicado que la concentración de hierro es a causa de la presencia de pirita en los minerales, así mismo la concentración de aluminio se confiere a la intemperización de silicoaluminatos, como arcillas; o de la disolución de minerales secundarios como la alunita (KAl₃(SO₄)₂(OH)₆). La disolución del aluminio es por debajo de valores de pH de 5.7 o por encima de 6.2 (Lottermoser, 2010).

El comportamiento del aluminio es similar al del hierro, tendiendo a precipitar en hidróxidos, oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos, cuando el pH se acerca a valores neutros (5-6). Las fases predominantes en la precipitación son, amorfas o sustancias coloidales, provocando turbidez en el agua (Lottermoser, 2010; Appelo & Postma, 2005; Blowes et al., 2004).

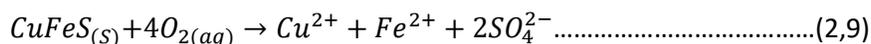
Durante el periodo de disolución de los silicoaluminatos se liberan cationes y se consumen iones hidrógeno, dando pie a la formación de minerales secundarios, como la gibbsita y a la generación de acidez (Lottermoser, 2010; Blowes, et al., 2004). La reacción de disolución del compuesto trivalente de

aluminio es similar a la hidrólisis del ion férrico (reacción 2,8) (Lottermoser, 2010; Appelo & Postma, 2005).

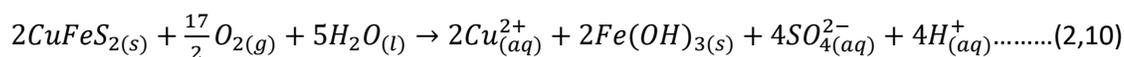


Sistema de cobre

La calcopirita es un mineral asociado a la generación de acidez, debido a que las soluciones acidificadas por sulfatos férricos fomentan la oxidación de minerales con concentraciones de Cu (Blowes et al., 2004) (reacción 2,9).



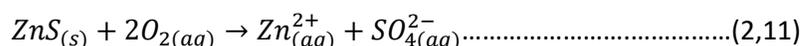
El fenómeno causante de acidez en la solución, en este caso, es la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺, causando una precipitación de hidróxidos y de esta forma la acidificación del agua (Murray, 2015).



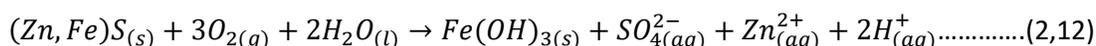
Sistema de zinc

Blowes et al., (2004) indican que, la oxidación de la esfalerita depende de los factores oxidantes con los que se cuenten, es decir, pH, temperatura, la cantidad de O₂ y Fe³⁺ disuelto en la solución.

La reacción de oxidación, únicamente de la esfalerita, tomando en cuenta que todos los sulfuros se oxidarán a sulfatos es la siguiente.



Como se puede notar, no todos los sulfuros portadores de metales producen acidez, no obstante, la esfalerita también puede tener iones de Fe, por sustitución (reacción 2,12), de tal forma que, si se encuentra en condiciones oxidante, ésta podría generar acidez (Murray, 2015; Lottermoser, 2010).



2.2 Neutralización de drenaje ácido

Bajo el contexto de que este documento se conduce en el tema del drenaje ácido, se define neutralización a la actividad de elevar el pH a valores cercanos al neutro, a través de una reacción en la que el ion hidrógeno de un ácido y el ion hidroxilo de una base se combinan, de manera que se forme agua y el otro producto una sal (CNPL, 2002).

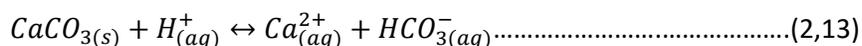
Varios minerales alcalinos son utilizados para la modificación del pH y remoción de metales pesados en el drenaje ácido, como son, mayormente carbonatos de calcio y silicatos (Gurkiiran et al., 2018; Blowes et al., 2004).

2.2.1. Sistema de carbonatos

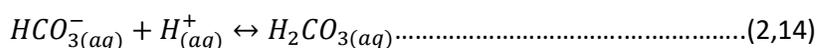
Según diversos autores (Lottermoser, 2010; Blowes et al., 2004; Appelo & Postma, 2005; Younger et al., 2002 y Langmuir, 1997) los minerales carbonatados, como, calcita, dolomita, ankerita y siderita, entre

otros, tienen el potencial de aumentar la alcalinidad del agua, de tal forma que el agua ácida alcance un pH cercano al neutro. El sistema de carbonatos engloba una serie de reacciones que involucran los siguientes compuestos, dióxido de carbono, bicarbonato, carbonato y ácido carbónico. Las reacciones se presentan a continuación:

La reacción (2,13) demuestra la disolución de la calcita, de tal forma que el catión se libera y el carbonato junto con el ion hidrógeno reaccionan, formando el ion bicarbonato.



El bicarbonato tiene la capacidad de consumir un ion hidrógeno (reacción 2,14), reduciendo la acidez de la solución y formando ácido carbónico.



Lottermoser (2010) y Younger et al. (2002) coinciden en que debido a la presencia de CO₂, ya sea gaseoso o acuoso, en los residuos, éste puede reaccionar con el agua, formando un compuesto de ácido carbónico (reacción 2, 15), no obstante, al ser el ácido carbónico un ácido débil, coexisten sus iones con su forma molecular, no se disocia al 100%, como la haría un ácido fuerte. Consecuentemente el ácido carbónico no causa una disminución de acidez permanente.



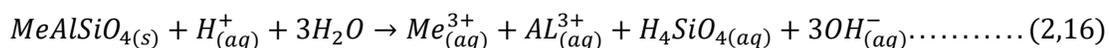
Es importante mencionar que los minerales carbonatados en disolución pueden liberar elementos como, calcio, magnesio, manganeso, hierro, y algunos otros elementos o impurezas que se encuentre en los residuos, mineral y/o roca. Conforme la solución ácida es neutralizada los minerales carbonatados se “agotan”, además de que la roca se recubre con los precipitados y sedimentos de hierro que se forman, bajando la eficiencia de la roca para neutralizar hasta un 45% (Ziemkiewicz et al., 1997).

2.2.2. Sistema de silicatos

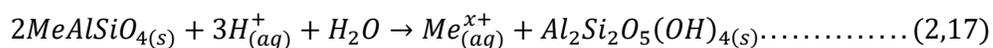
Los residuos mineros ricos en sulfuros comúnmente están asociados a silicatos, como los filosilicatos, plagioclasas, anfíboles, piroxenos, entre otros.

Durante el proceso de neutralización, los minerales carbonatados se disuelven y a su vez los silicatos, los cuales tiene la capacidad de consumir la acidez durante el proceso de intemperismo y liberar cationes, como aluminio, calcio, magnesio, manganeso y potasio (reacciones 2,16-2,17).

La reacción (2,16) se define como una disolución congruente ya que se realiza una disolución completa del silicato, formando ácido silícico y componentes solubles.



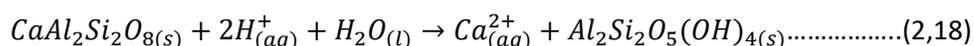
Por otro lado, la reacción (2,17) o disolución incongruente define la alteración de un silicato a una fase arcillosa.



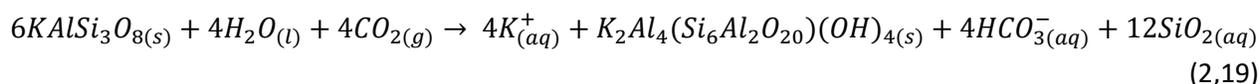
Donde, Me = Ca, Na, K, Mg, Mn o Fe

El intemperismo de los silicatos de forma incongruente, además de liberar cationes puede causar la formación de minerales secundarios y ácido silícico, los cuales, en alguna fase, pueden neutralizar el agua (Blowes et al., 2004; Lottermoser, 2010; Appelo & Postma, 2005). Algunos autores coinciden que tanto los feldespatos (anortita, microclina) como las plagioclasas (albita) son capaces de consumir iones hidrógeno y/o generar iones bicarbonato (reacción 2,18 y 2,19); por otro lado, los minerales arcillosos (motmorillonita, caolinita) consumen iones hidrógeno a medida que forman otros minerales (reacción 2,20) (Blowes et al., 2004; Lottermoser, 2010 y Langmuir, 1997).

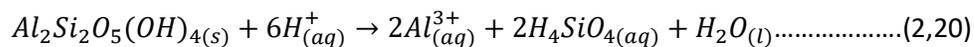
Disolución incongruente de anortita, en donde se puede identificar el consumo de protones.



Disolución incongruente de microclina expuesta en un ambiente con contenidos de dióxido de carbono (2,18), en esta reacción se identifica la formación del ion bicarbonato



Las arcillas tienden a intemperizarse a otras arcillas hasta llegar a ser caolinita, ya que esta es su fase más estable. La reacción (2,19) muestra una disolución incongruente de caolinita, en donde se observa el consumo de protones.



2.3 Remoción de elementos traza

2.3.1. Precipitación

A causa del bajo pH de la solución, metales y metaloides son liberados, entre los cuales sobresalen: metales como, **Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Cr, Ni, Hg, Al, Mn, Si, Ca, Na, K, Mg, Ba y F**; y metaloides como, As y Sb. Estos elementos pueden precipitar por un aumento de pH, como minerales secundarios generalmente amorfos, no obstante, al ser sales solubles y dependiendo de las condiciones de pH y Eh, éstos pueden redisolverse.

Se define como precipitado a un producto insoluble extraído de una solución, como ya se mencionó la precipitación más abundante en la neutralización de DAM, es de los grupos **hidróxidos y oxihidróxidos**, principalmente de hierro y aluminio, los cuales precipitan a un pH de la solución de 3 y entre 5.7-6.2 (Fig.2-1) respectivamente, cabe mencionar que se le pueden asociar cationes, como Mn, Mg, y K. Otro grupo de minerales secundarios formados por precipitación en la neutralización de DAM son los **sulfatos**, principalmente de calcio (yeso), no obstante, también se pueden presentar sulfatos de Zn, Mg y Cu. Para finalizar el último grupo de minerales secundarios que pueden precipitar es el grupo de los **carbonatos**, esta precipitación se puede presentar bajo altas concentraciones de carbonato y/o bicarbonato (Lottermoser, 2010; Langmuir, 1997). A continuación, se presentan algunas reacciones que ejemplifiquen los grupos de precipitación más representativos:

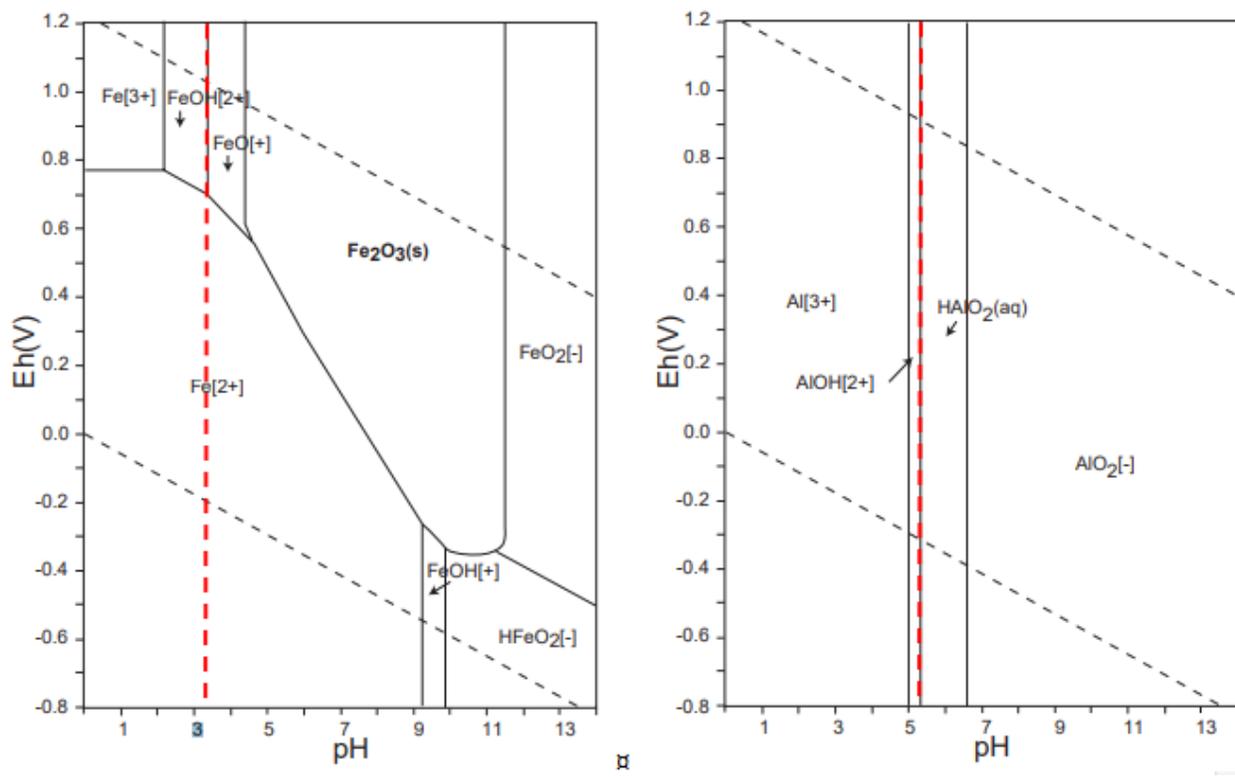
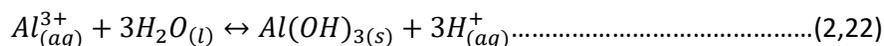
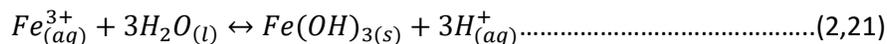
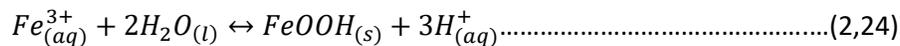
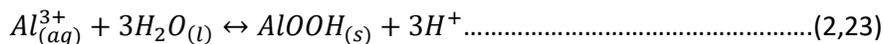


Figura 2-1 Diagramas Eh-pH que indican el pH e precipitación del Fe y Al (NIAIST, 2005)

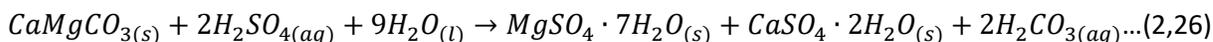
Grupo de los hidróxidos (reacciones 2,21-2,22)



Grupo de los oxihidróxidos (reacciones 2,23-2,24)



Grupo de los sulfatos (reacciones 2,25-2,26)



Otro proceso de precipitación se define como coprecipitación y es la remoción de constituyentes traza de la solución que sucede al mismo tiempo que una precipitación de una sal mayor. Esta remoción es por un acoplamiento del elemento en la red cristalina, de tal forma que el elemento adherido se comporta como una impureza. Un ejemplo de este fenómeno es la incorporación de Cu, Zn, Pb, K, Na y Ca a la jarosita (Lottermoser, 2010).

2.3.2. Adsorción

Se refiere a adsorción a la remoción de iones de la solución por adherencia a la superficie de un sólido; el intercambio iónico, que es la sustitución de un ion por otro en la superficie cristalina también se define como un fenómeno de adsorción.

Dentro de las propiedades que se contemplan para la adsorción de elementos se encuentran el *área de superficie* y el punto de carga cero (valor de pH en donde una superficie una carga protonica igual a 0), las cuales afectan potencialmente la carga de superficie del mineral y por ende la adsorción de elementos a estos (Langmuir, 1997).

Generalmente la adsorción de los aniones se presenta a pH bajo y los cationes a pH cercanos al neutro (Fig. 2-2), esto se debe a la carga de superficie (la carga de superficie también es modificada por la formación de la malla cristalina, si esta está rota o defectuosa, la carga puede cambiar). Sin embargo, intervienen otros factores como, pH, temperatura, tiempo de contacto, granulometría, fuerza iónica, tipo de metal, la cantidad de concentración y la presencia de compuestos complejos (Lottermoser, 2010; Appelo y Postma, 2005; Langmuir, 1997).

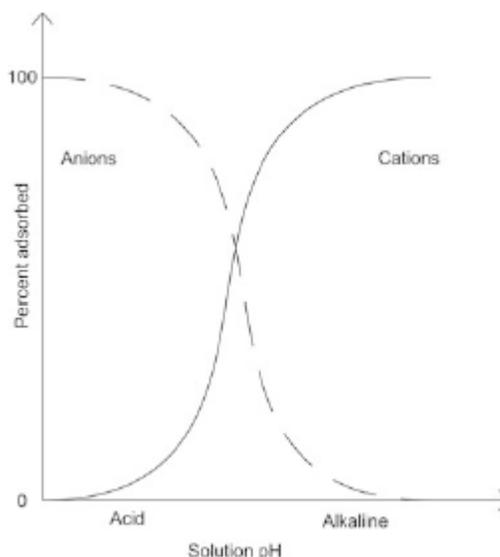


Figura 2-2 Gráfica de porcentaje de adsorción VS pH

Diversos autores coinciden en que oxihidróxidos, hidróxidos, silicoaluminatos y carbonatos tienen la capacidad de atrapar elementos traza a través de la adsorción, por tanto, dentro del contexto de este documento se puede asociar a los siguientes elementos, como capaces de adsorber: 1) Hidróxidos, 2) Arcillas y 3) Carbonatos.

1. Muchos autores reportan que minerales secundarios, como hidróxidos de hierro y aluminio Schwertmannita, ferrihidrita, jarosita y gibsita tienen la capacidad de adsorber y/o coprecipitar metales pesados durante un proceso de neutralización (Romero et al., 2006; Sanchez et al., 2016; Lee et al., 2001; Holmström y Öhlander, 2000). Esto se debe a que los hidróxidos de hierro y aluminio que son recién precipitados cuentan con una superficie amplia (S_{α} ferrihidrita = 250, 306 600 m²/g y S_{α} gibsita = 120 m²/g) y una granulometría fina, lo cual favorece los procesos de adsorción, ya sea por intercambio iónico con los siguientes elementos, Fe, Li, Cr, Zn y Mn; o por adsorción de Al, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, U, Y y Zn a la superficie. Estos fenómenos de adsorción varían con respecto al valor de pH que tenga la solución (Fig. 2-3); en donde cabe aclarar que el punto de carga cero de un hidróxido de hierro amorfo está entre 8.5-8.8 (Fig. 2-4) (Appelo y Postma, 2005; Langmuir, 1997).

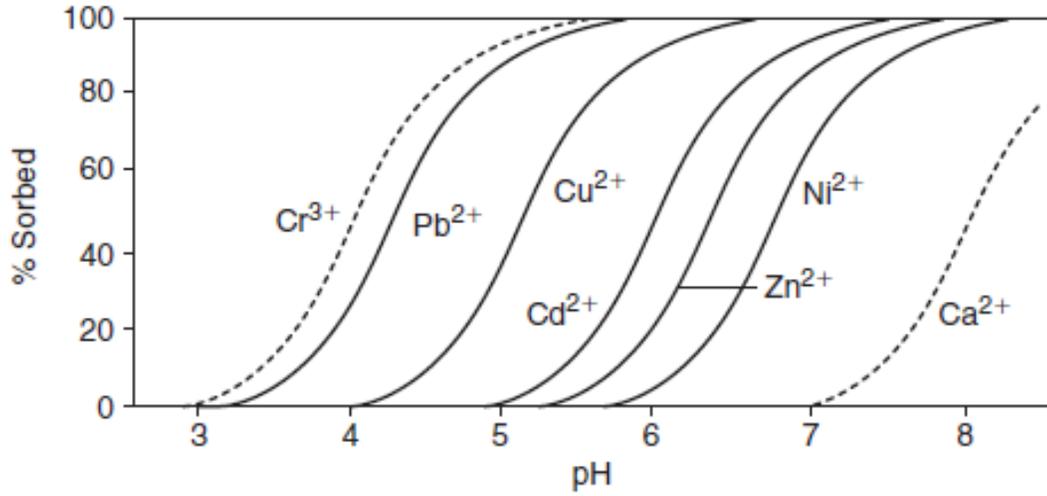


Figura 2-3 Porcentaje de adsorción de metales pesados en hidróxidos de hierro a diferentes pH (Appelo & Postma, 2005)

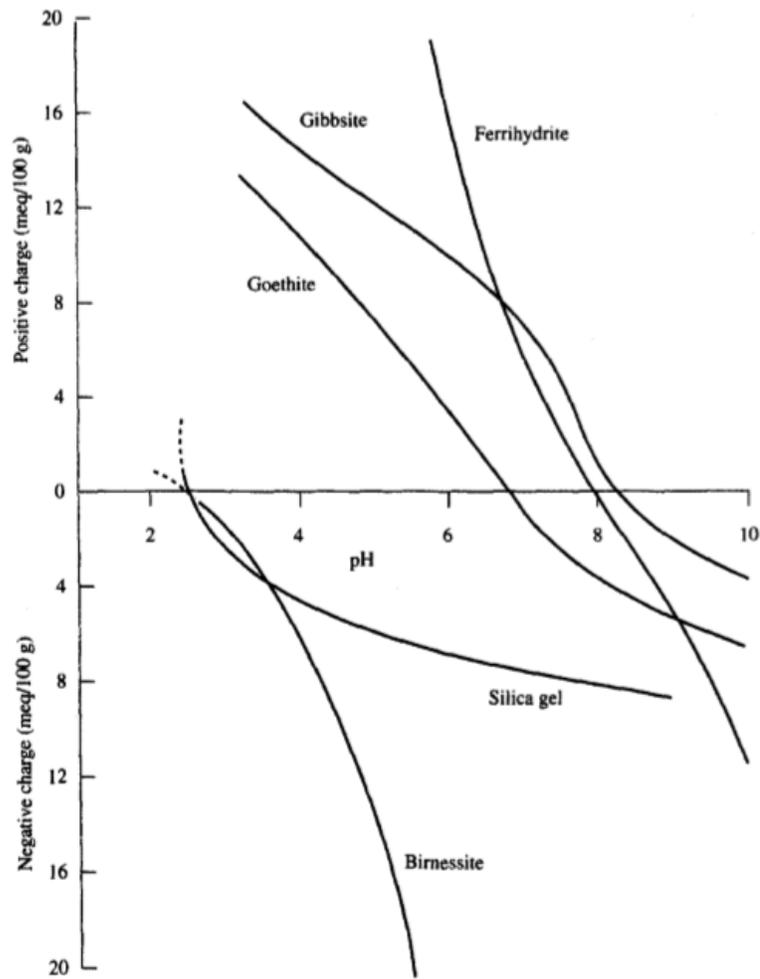


Figura 2-4 Diagrama de variación de carga con respecto de pH de oxihidroxidos comunes de Fe y Al (Langmuir, 1997)

1. Las arcillas como la caolinita pueden tener un área de superficie de $10\text{-}38\text{ m}^2/\text{g}$, además de que pueden tener carga de superficie, positiva o negativa dependiendo del pH. Generalmente cuentan con una superficie de carga negativa alta, con un punto de carga 0 para la caolinita $\leq 2 - 4.66$, además de contar con una estructura tetraédrica u octaédrica, lo cual permite la adsorción de cationes entre ellas (Langmuir, 1997).
2. Con respecto a los carbonatos se sabe que, su malla cristalina es romboédrica y se conforma por cationes divalentes, así mismo este hecho permite que la adsorción y el intercambio iónico se dé con metales divalentes, como: Cd, Mn, Co, Zn, Fe y Mg (Zachara et al., 1988).

2.4 Tratamiento pasivo con roca caliza

Un tratamiento pasivo de neutralización de drenaje ácido se basa en el uso de recursos naturales y en los procesos químicos y biológicos para la reducción de acidez y concentración de metales disueltos. Estos sistemas requieren un mínimo de dispositivos mecánicos, mantenimiento y monitoreo.

Bajo el enfoque de este documento y debido a que el sistema prototipo que se desea implementar no se encuentra dentro de los sistemas estandarizados, se decide, tomar los métodos que tengan una configuración similar, y de esta manera entender los procesos fisicoquímicos del sistema. Los sistemas son: canales abiertos de caliza, reconocido por las siglas OLC (*Open Limestone Channel*) y canales anóxicos de caliza, reconocido por las siglas ALD (*Anoxic Limestones Drain*).

Los canales abiertos de caliza y canales anóxicos de caliza consisten en la formación de canales, poco profundos, en donde se alberguen calizas trituradas. Para la construcción de estos canales debe de considerar los puntos de generación del DAM, de manera que el flujo del DAM intercepte con el canal provocando una elevación de pH que ronda alrededor de 6-7. La diferencia entre los canales abiertos de caliza y los anóxicos es que los canales anóxicos son cubiertos con una membrana plástica y otra de material impermeable, de tal forma que se controle la aireación, limitando la oxidación y la presencia de precipitados, evitando el taponamiento de los intersticios entre la roca y el recubrimiento de la misma. Además del control de la oxidación, se recomienda que en el caso de hacer uso del método ALD, el DAM no cuente con concentraciones mayores de 2mg/L Fe^{3+} y Al^{3+} y 2000 mg/L de sulfatos (Lottermoser, 2010; Younger et al., 2002).

Por otro lado los canales abiertos de caliza elevan el pH de la solución gracias a la presencia de carbonatos, al tiempo de residencia, el caudal de la solución y la longitud del canal, induciendo la precipitación de hidróxidos, óxidos y oxihidróxidos debido a que este se encuentra a la intemperie, de tal forma que se apoyan del caudal de la solución y de la pendiente del canal para evitar la saturación de la roca por recubrimiento y pérdida de eficiencia de neutralización de hasta 45% (Younger et al., 2002; Ziemkiewicz et al., 1997).

Según Lottermoser (2010) los parámetros para monitorear un agua de mina son: Eh, pH, conductividad eléctrica, alcalinidad y acidez, total de sólidos disueltos, oxígeno disuelto y temperatura, estas pruebas son realizadas antes y después del tratamiento, de tal forma que se pueda evaluar la eficiencia de neutralización.

3. ANTECEDENTES

En los proyectos (PAPIIT) IN114113 y IN114716, se llevó a cabo una investigación para desarrollar un sistema de tratamiento pasivo con rocas calizas para el control de drenaje ácido dentro de una mina. Para contextualizar el desarrollo de este documento se utilizaron investigaciones previas, entre las cuales se mencionarán puntos de escurrimiento, caracterización de DA, potencial de neutralización de la roca, pruebas de flujo continuo previas y modificación de la celda prototipo de neutralización.

3.1. Puntos de escurrimiento y caracterización del drenaje ácido de mina (DAM)

Neri (2014) reportó 12 puntos de escurrimiento dentro de mina Tizapa, específicamente del nivel 1226 al nivel 1040 m.s.n.m, sobre la rampa Sur. El número de escurrimientos contados fueron 11, más la pileta de recolección de agua ácida y neutra, dando así un total de 12 puntos de escurrimiento (Fig. 3-1). Estos puntos se etiquetaron de la siguiente manera: "DA", refiriéndose al drenaje ácido y "-", refiriéndose al número de escurrimiento.

Ej. DA-0 → Indica el primer punto de escurrimiento

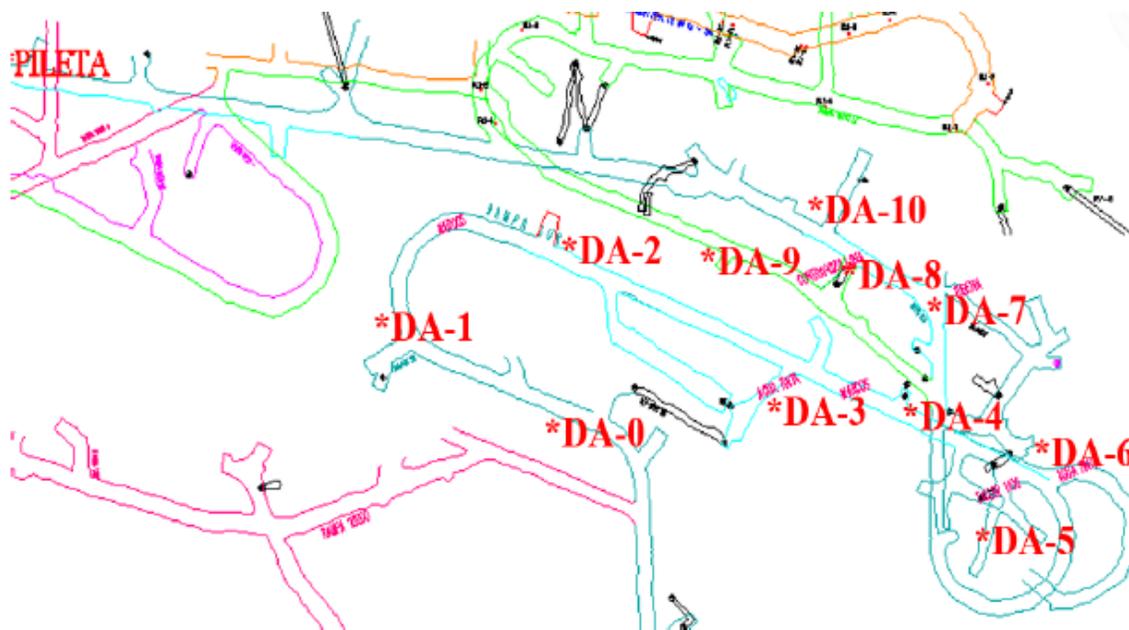


Figura 29. Ubicación del DAM en la rampa Sur

Figura 3-1 Puntos de escurrimiento de DAM. Fuente. Neri, 2014

Neri (2014) también reportó el volumen de DAM generado durante tres épocas diferentes del año. Mayo, con un volumen de 43.7 L/min; junio, con un volumen de 57.37 L/min y septiembre, con un volumen de 104 L/min, siendo el mes con mayor precipitación pluvial.

Dentro del mismo documento también se reportó los puntos de generación y el volumen de agua neutra proveniente de mina Tizapa, ya que, al estar en contacto con el yacimiento sulfurado y la presencia de oxígeno, es posible la formación de nuevos puntos de generación de DAM.

Este DAM fue caracterizado por Cervantes (2014) arrojando la siguiente información. El pH oscila entre 2.44 y 3.38, y se contienen altas concentraciones de metales disueltos entre los que destacan cadmio, cobre, hierro, manganeso y zinc (Fig. 3-2), además de presentar un alto contenido de sulfatos y cationes (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+})

Muestra	pH	Conductividad [mS]	Aniones [ppm]	Elementos traza [mg/L]					
			SO ₄ ⁻	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
DA-6	2.44	11.31	18,732.35	5.797	11.585	562.923	41.081	0.199	482.935
DA-6-A	2.53	8.02	16,555.29	5.092	12.111	527.107	37.028	0.185	470.614
Pileta	2.90	4.72	10,117.65	2.272	2.452	178.387	25.794	0.224	363.268
DA-8 + cocodrilos	3.38	1.87	2,896.47	0.216	<LD	0.295	3.813	<LD	77.060
Cocodrilos	6.15	1.24	1,596.47	1.009	0.310	74.641	6.100	0.997	189.556

Figura 3-2. Caracterización de DAM. Fuente. Cervantes, 2014

3.2. Evaluación del potencial de neutralización de rocas

Cervantes (2014) identificó las rocas cerca de la mina Tizapa, obteniendo como resultado, tres tipos de rocas, las del depósito, **esquistos y filitas** y fuera del yacimiento, **calizas**.

Estas rocas fueron sometidas a caracterización mineralógica, indicando que la **filita** contiene: calcita, cuarzo, plagioclasas, clorita y moscovita; por otro lado, la **caliza** contiene: calcita, cuarzo, plagioclasas y moscovita. También se realizó una caracterización química, la cual indica que, ambas rocas tienen contenidos los siguientes elementos: Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Si Cd, Cu Pb y Zn (Santos et al., 2017 ; Gallardo, 2016).

Además de la prueba para evaluar el potencial de neutralización según la NOM-141-SEMARNAT-2003, consiguiendo los siguientes resultados (Fig.3-3).



Figura 3-3. Grafica de potencial de neutralización de caliza, filita y esquisto. Fuente, Cervantes, 2014

3.3. Celda prototipo

Para la neutralización del drenaje ácido dentro de mina, se optó por construir una celda prototipo que se adapte a una obra dentro de mina. El funcionamiento de la celda consiste en que el flujo de DAM seguirá un trayecto descendente y ascendente a lo largo de cuatro módulos. La finalidad de que el caudal siga esta trayectoria es retener la solución con un mayor tiempo de residencia en una longitud menor, comparada con los canales abiertos de caliza, los cuales siguen un flujo “lineal”, además de que la solución tenga el mayor contacto con la roca (García, 2016)(Fig. 3-4).

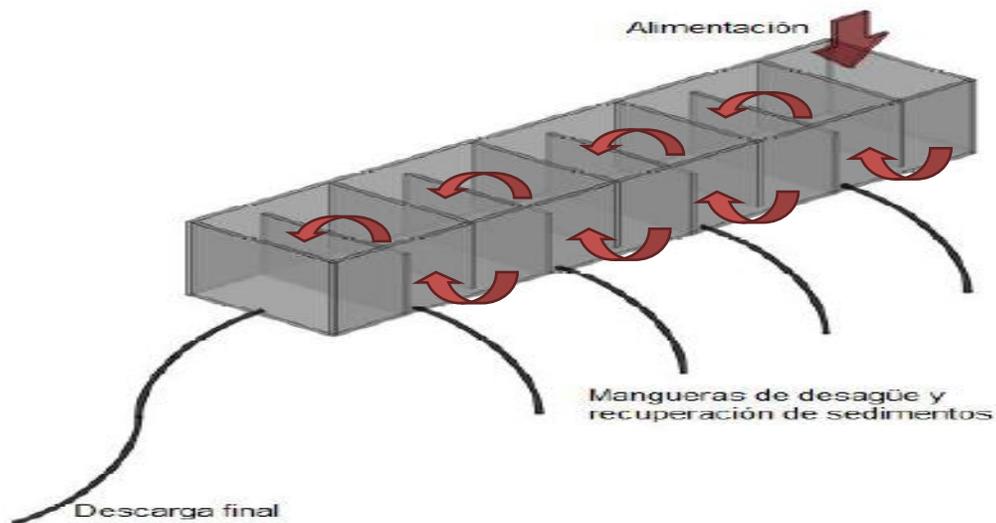


Figura 5.6 Celda terminada en vista isométrica

Figura 3-4. Trayectoria del flujo del DAM. Fuente. García, 2016

La celda que se utilizó para estas pruebas previas está construida de la siguiente manera, obsérvese figura 3-5 y sus características se desglosan en la tabla 3-1

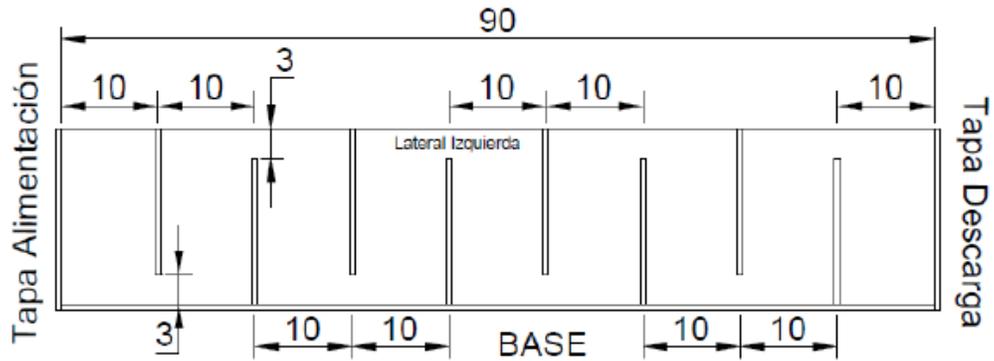


Figura 3-5. Celda vista longitudinal. Fuente. García, 2016

Tabla 3-1. Características de la celda

	Celda	Modulo
✓ Cantidad	1	4
✓ Largo [cm]	90	20
✓ Ancho [cm]	20	20
✓ Alto [cm]	20	15
	Boquilla	Manguera
✓ Diámetro [in]	2/3	2/3
✓ Longitud [cm]		70

Las obras que se recomiendan para la instalación, es debido a que estas ya están en desuso, y son: *El taller Capricornio* que capta los escurrimientos de DA del 0 al 5, *El taller 1,100* que capta el DA-6 y finalmente la *Tolva 3* que capta el DA 7-10 (García, 2016).

3.4. Pruebas previas

López (2016) realizó dos pruebas, las cuales anteceden a las pruebas de este documento. La *prueba 1*, la cual se realizó, con el fin de obtener resultados de pH, conductividad eléctrica y acumulación de sedimentos. Posterior a esta prueba se realizó la *prueba 2*, la cual tenía como finalidad identificar la variación del potencial de neutralización de la roca, bajo un flujo continuo de drenaje ácido, refiriéndonos al término "*flujo continuo*" a la acción de hacer fluir un lote tras otro por la celda, sin dejar un lapso entre uno y otro.

Nota: López (2016) realizó otras dos pruebas más (3 y 4), no obstante, estas fueron realizadas con un material diferente al de este trabajo de investigación.

3.4.1. Prueba inicial

Esta prueba fue la primera prueba realizada en este prototipo y se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:

Prueba 1:

- Caudal del DAM-→7.5 mL/min
- pH inicial →2.93
- Numero de lotes utilizados → 1 lotes (13 litros)
- Tiempo de residencia por lote→ 29 hrs/lote.
- Condiciones de la roca→ Roca filita y caliza, limpia y granulometría de ¾- ½ in
- Disposición de la roca empacada → módulo 1, filita y módulos 2-4, caliza

y se obtuvieron los siguientes resultados:

- pH final →6.12
- Observaciones
 - *Porcentaje de remoción del 100% de Al y Fe.*
 - *Porcentaje de remoción del 24.45% de Zn.*
 - *Porcentaje de remoción del 70.79% de Cd.*
 - *Aumento de Mn en un 69.7%.*
 - *Iones mayores, como: Ca⁺, K⁺, SO₄⁻ y Na⁺:*

Los tres primeros iones mencionados, tuvieron un decremento en su concentración debido a la formación de compuestos, como, el yeso para el caso de calcio; por otro lado, el sodio tuvo un aumento en su concentración debido a la disolución de las plagioclasas contenidas en la roca.

3.4.2. Prueba de forma continúa

La prueba 2 fue realizada bajo las siguientes condiciones:

Prueba 2:

- Caudal del DAM-→7.5 mL/min
- **pH inicial →3**
- Numero de lotes utilizados → 4 lotes (52 litros)
- Tiempo de residencia por lote→ 29 hrs/lote
- Tiempo de residencia durante toda la prueba→ 116 hrs.
- Condiciones de la roca→ Roca caliza (Tizapa) “gastada” de la primera prueba y lavada, granulometría de ¾- ½ in
- Disposición de la roca empacada → Módulo 1, filita y módulos 2-4, caliza

Y consecuentemente se obtuvieron los siguientes resultados.

- **pH**

Es importante aclarar que el pH aumento hasta 6.12 durante el flujo del primer lote, no obstante, conforme los demás lotes fluyeron se presentó un decremento gradual del pH en los derrames. La justificación que se dio a esta variación de pH en esta prueba fue que conforme el flujo de los lotes avanzaba, los precipitados saturaron las rocas, impidiendo la disolución de estas (específicamente del CO_3), de tal forma que conforme los lotes fluían, el pH se reducía hasta llegar a un pH de valor 4.68.

- Observaciones.

De igual forma que el pH, el porcentaje de remoción de metales pesados fue disminuyendo conforme al cambio de lote.

- *Porcentaje de remoción del Al.* En el primer lote de un 100%, en el último lote de un 77%.
- *Porcentaje de remoción de Fe.* En el primer lote de un 100%, en el último lote de un 68%.
- *Porcentaje de remoción del Cu.* En el primer lote 100%, en el último lote de un 17%.
- *Aumento de Mn.* Se confirma que este aumento de la concentración es debido a la disolución de la roca, no obstante, conforme la roca se recubre impide esta disolución.
- *Iones mayores.* En el caso de Ca^{2+} , SO_4^{2-} , su concentración se reduce, coincidiendo estequiométricamente con la formación de yeso; Por otro lado, *la concentración de K^+* aumenta en cantidades mínimas. Curiosamente este fenómeno no se había presentado, sin embargo, este fenómeno es producto de los filosilicatos presentes en las rocas, como la moscovita.

A continuación, se presenta la figura 3-6 la cual indica la variación de pH de las dos pruebas mencionadas, posterior a esta figura se presenta una tabla que indica la eficiencia de la prueba 2 con respecto a la prueba 1, la cual se encuentra en condiciones “ideales”.

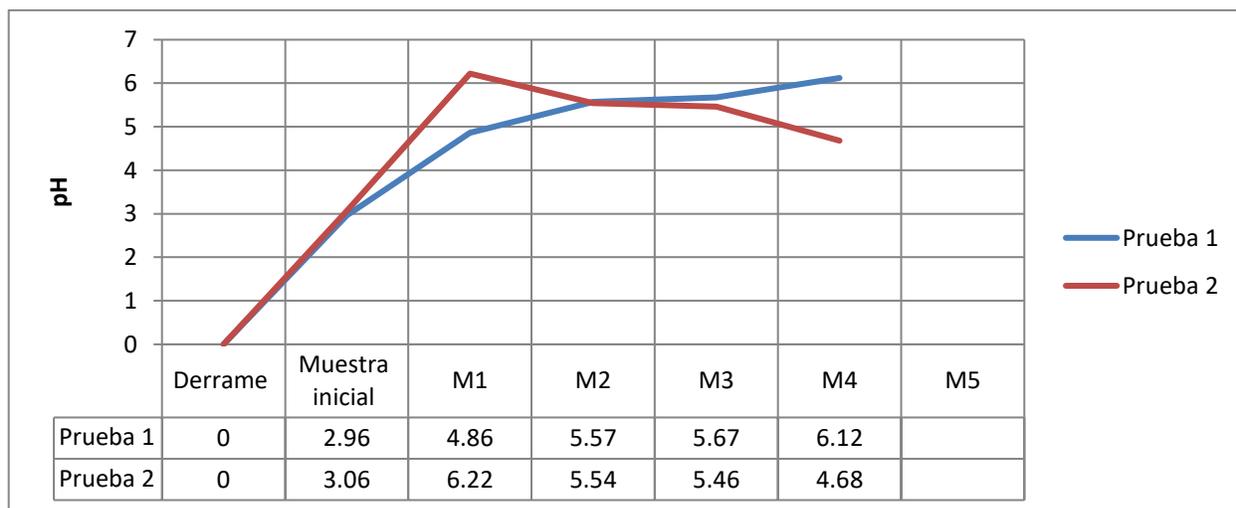


Figura 3-6. Comparación de la eficiencia entre la prueba 1 y prueba 2

Un punto indispensable por mencionar es el aumento insignificante del pH causado por el recubrimiento de las rocas y el transporte tanto de sedimentos y precipitados, impidiendo la disolución de carbonatos y reduciendo el potencial de neutralización de la roca.

Caracterización de precipitados, enfocado a la adsorción de metales pesados, específicamente Fe

La caracterización de precipitados fue realizada únicamente para la prueba 1, de tal forma que los resultados que se obtengan de esta prueba se puedan utilizar como una base de datos para posteriores análisis.

Para la caracterización de los precipitados se realizaron tres pruebas: Difracción de rayos X, espectroscopia de plasma inducida (ICP) y una última con ayuda de un microscopio electrónico de barrido.

- ✓ La primera prueba arrojó los siguientes resultados. Tabla 3-2

Tabla 3-2. Resultados de DRX. Prueba 1

Módulo	Especie encontrada
1	Ilita/Clorita/Sulfatos tipo alunita
2	Ilita/Clorita/Trazas de feldespatos
3	Basania/Caleita/Ilita/Cuarzo mineral/Sulfato tipo alunita
4	Basanita/Clorita/Ilita/Sulfato de hierro

Es importante recalcar que el sulfato de hierro indica una precipitación Fe en un mineral secundario, éste se presenta en fase arcillosa.

- La segunda prueba afirmó los siguientes puntos.
 - Las concentraciones más altas de precipitados de Fe y Al se presentan en el primer módulo y los demás módulos presentan concentraciones menores, resultado del arrastre de estos precipitados.
 - Conforme al avance del flujo de DAM a través de los módulos, la concentración de precipitados de Zn aumenta, detectando la concentración mayor en el último módulo, esto debido al pH de 6.12
 - El Mn se presenta en altas concentraciones con respecto a los resultados iniciales, tanto en la solución tratada como en los precipitados, este fenómeno se justifica con el aumento del pH, de tal forma que se presenten las condiciones adecuadas para que este elemento pueda ser adsorbido.
- La tercera y última prueba comprobó

La formación de filosilicatos en fase arcillosa debido a la asociación de Al, Fe y Si y sugiere que se tiene la capacidad de adsorción de elementos traza. Se identificaron bajos valores de Cu y Zn, la presencia de Cd

asociados con Fe, sugieren la retención de estos elementos por medio de la coprecipitación (Cu y Zn) y/o adsorción (Cd y Zn) en los hidroxisulfatos de hierro. Finalmente se comprueba el aumento de la concentración de Mn, adsorbido por los sedimentos de Fe.

3.4.3. Prueba con filtros

Según García (2016), la suma de los tiempos críticos para la roca filita (4.5 hrs.) y la roca caliza (17 hrs.), más la adición de dos horas y media, da como resultado un tiempo óptimo de residencia de 24 horas, con el cual se estima que el DAM llegue a un pH de 7; no obstante, durante la prueba 2 de López (2016), se utilizó un tiempo de residencia de 29 horas, es decir, 5 horas más del tiempo óptimo y los resultados no fueron los esperados.

De tal forma que García (2016) especula que la mala eficiencia de este sistema se debe a la saturación de la roca, al transporte y recuperación de los sedimentos; así mismo llega a la conclusión del uso de filtros como una herramienta que controle o minimice los fenómenos ya mencionados. Se armaron dos filtros, formados de por dos capas de rejillas plásticas que cubrían dos capas de manta que a su vez cubrían una capa de fieltro, y estos se dispusieron en el módulo dos.

La prueba (prueba 5) consistió en llenar el módulo 1 con roca caliza, de tal forma que se esperaba que el pH de la solución subiera hasta 5, y de este modo la mayor cantidad de precipitados de Fe y Al se retuvieran en el módulo dos, el cual se encontraba vacío, y finalmente la solución neutralizada y clarificada derramara en el módulo 3.

De esta prueba se concluyó que el uso de filtro evita la saturación de la roca caliza en los últimos módulos, además de proponer este procedimiento de forma continua en una celda ampliada a 6 módulos, de manera que se pueda determinar el tiempo de limpieza de estos filtros y evitar un desborde de la solución causada por el taponamiento de estos, además de elevar el pH a 7.

4. METODOLOGÍA

4.1. Celda de tratamiento

Como ya se mencionó en los antecedentes, esta celda se dimensionó con el fin de que el tiempo de residencia sea el suficiente para elevar el pH de la solución a 7.

La celda es de acrílico, ya que este material no reacciona con el DAM y se conforma por seis módulos que están divididos a la mitad por una mampara (estos son llamados submódulos) y un submódulo más para la captación de la solución neutralizada. Cada módulo cuenta con una boquilla y conectada a esta una manguera, que tiene la finalidad de facilitar el vaciado de la celda y la obtención de precipitados alojados. El submódulo de derrame final también cuenta con una boquilla y una manguera (Tabla 4-1; Fig. 4-1).

Tabla 4-1. Dimensiones de la celda de tratamiento

	Celda	Modulo	Submódulos
✓ Cantidad	1	6	13
✓ Largo [cm]	130	20	10
✓ Ancho [cm]	20	20	20
✓ Alto [cm]	20	15	15
	Boquilla	Manguera	
✓ Cantidad	7	7	
✓ Diámetro [in]	2/3	2/3	
✓ Longitud [cm]		70	

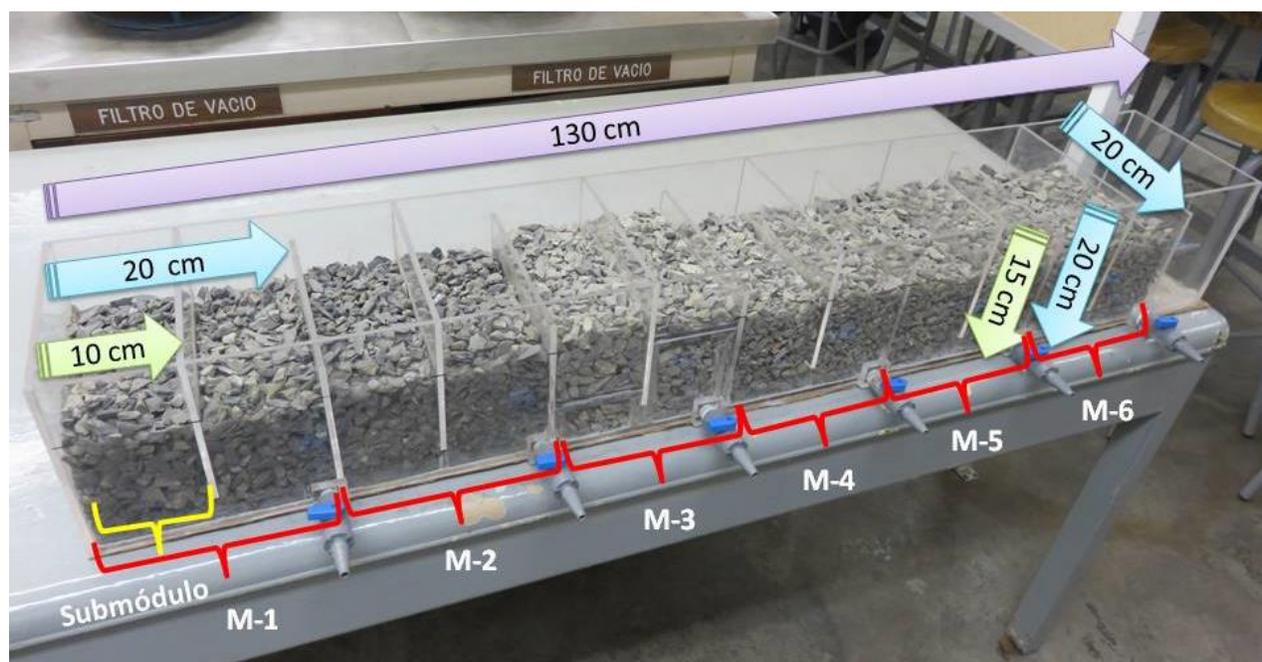


Figura 4-1. Dimensiones de la celda de tratamiento

La alimentación del DAM es por el primer módulo (M1), el cual cuenta con una tapadera con un orificio por el que se introduce la manguera de la bomba peristáltica. La solución sigue una trayectoria descendente y ascendente con el fin de que esté en contacto con la mayor superficie de roca posible, además de reducir la longitud del sistema. Finalmente, la solución tratada se derrama en el último submódulo.

4.1.1. Actividades previas a la prueba en la celda

Para la puesta en marcha de las pruebas en la celda se realizaron las siguientes actividades de preparación:

Determinación de volumen de drenaje ácido disponible

Para la realización de las pruebas se contó con 12 garrafones que contenían drenaje ácido, proveniente de la mina Tizapa. Tales garrafones son de diferente capacidad, de manera que se tuvo que medir la capacidad volumétrica de cada uno, con ayuda de una probeta de 2 L, y de esta manera determinar la cantidad de drenaje ácido disponible.

Como resultado se obtuvo, que se tenían 7 garrafones de capacidad de 22.2 L y 5 garrafones de 23.4 L, dando como resultado **272.4 litros de DAM disponibles.**

Acondicionamiento de la bomba peristáltica.

Como indica López (2016), el flujo promedio de agua ácida de los diferentes puntos de generación, hacia el taller Capricornio, es de 8 L/min, de tal manera que, siendo la celda un prototipo escala 1:10, se determina que el **flujo de agua debe de ser de 8 mL/min.**

Para lograr un caudal de 8 mL/min se utilizó una bomba peristáltica marca Masterflex serie L/s con capacidad de flujo mínimo de 4.8 mL/min y máxima de 480 mL/min, con la cual se realizaron tres pruebas y de esta manera determinar las RPM necesarias para conseguir el caudal ya antes mencionado.

Cada prueba constó de 7 repeticiones en las cuales se midió el volumen de agua que corría en un minuto a 7, 8 y 9 RPM (Tabla 4-2).

Tabla 4-2. Pruebas para la determinación de RPM para un caudal de 8mL/min

<i>Prueba</i>	<i>Caudal mL/min</i>		
	7 RPM	8 RPM	9 RPM
1	6.4	7.3	8.1
2	6.35	7.3	8.15
3	6.3	7.2	8.25
4	6.5	7.3	8.25
5	6.5	7.25	8.1
6	6.4	7.3	8.1
7	6.4	7.2	8.15
Promedio	6.41	7.26	8.16

De acuerdo con la tabla anterior se determinó que la opción más cercana al caudal necesario es de **9 RPM** que en promedio alcanza un caudal de **8.16 mL/min**.

Determinación del tiempo de residencia del DAM en celda

Para establecer el tiempo de residencia se midió la capacidad de agua que contiene la celda cuando ya está empacada, con ayuda de una probeta de 2 L y se obtuvo que:

- ✓ **Capacidad de la celda empacada: 20.220 L**

Conociendo el volumen de DAM y la capacidad de la celda empacada, entonces se pudo determinar el número de **lotes para la realización de las pruebas eran 13**.

Cada lote que entra a la celda es de 20.220L (20,220 mL). Sabiendo que el caudal al que fluye el DAM es de 8.16 mL/min, entonces el tiempo de residencia es:

- ✓ **Tiempo de residencia por lote: 41.3 hrs**

Como ya se dijo un garrafón cuenta con poco más de 21L, así pues, **como tiempo final de residencia se determinó de 42 horas**, de tal manera que se garantice que el DAM por cada garrafón fluya como un lote.

Preparación de filtros

Para la prueba 6 se necesitó de filtros, los cuales se formaron de dos marcos acrílicos que empalman tres capas de telas, dispuestas de la siguiente manera: manta, fieltro, manta.



Figura 4-2. Disposición y colocación del filtro

Preparación de la celda

Se llenaron los dos primeros módulos de roca filita y los cuatro módulos siguientes con roca caliza. Cada módulo contuvo aproximadamente 6 Kg de roca con una granulometría entre $\frac{3}{8}$ a $\frac{1}{2}$ de pulgada.

Se colocó y programó la bomba peristáltica a una altura mayor a la de la celda y junto de ella se colocó un garrafón, el cual dosificó el DAM con apoyo de una pequeña manguera, que entraba por el orificio de una tapadera que tiene el primer módulo de la celda.

La celda se llenó de agua y se dejó un día, con el fin de saturar la roca y de esta manera no se absorbiera el DAM en la roca



Figura 4-3. Preparación de la celda

Ya obtenidos los datos anteriores y preparada la celda, se calendarizó la medición de derrame de cada uno de los lotes y el cambio de garrafón, para garantizar el flujo continuo.

4.2. Pruebas en la celda

4.2.1. Prueba 6

Como se mencionó en los antecedentes, uno de los problemas que se tiene en la prueba de flujo continuo es el recubrimiento de la roca por la generación de precipitados de hierro, de tal forma que García (2016), propone el uso de filtros para evitar la saturación de la roca caliza que es la que tiene mayor potencial de neutralización. Esta prueba es el ensayo piloto para determinar la eficiencia del uso de filtros en una

prueba de flujo continuo, de esta manera se colocaron dos filtros en la parte anterior y posterior del módulo 3, o también llamados, primer y segundo filtro, respectivamente (Fig.4-4).

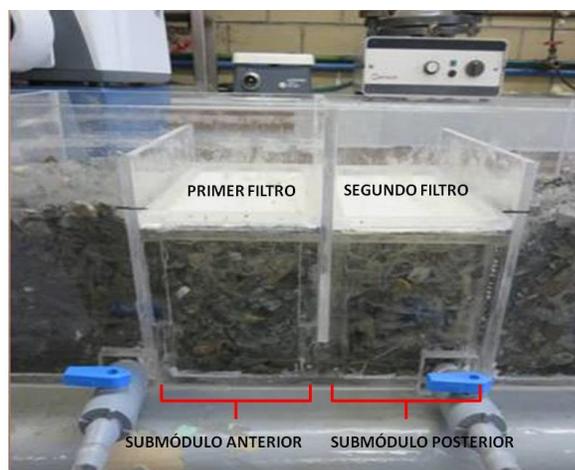


Figura 4-4. Colocación de filtros

Para cada lote se realizó una toma de muestra inicial y una muestra del derrame de cada módulo (M1-M6), al concluir el tiempo de residencia designado (42 h). Las mediciones consistieron en la toma de una muestra de 80 mL, a la cual se le midió pH, ORP y temperatura.

Esta prueba inicio al correr el lote 1, tras 42 horas se cambió el garrafón, haciendo correr el lote 2 y se cambió el primer filtro (sin vaciar la celda, ni detener el flujo del DAM), el cual no se encontraba saturado; para el flujo del lote 3, se tomó la decisión de remover el primer filtro, debido a que el flujo se alentaba por la saturación de éste, causando elevaciones del nivel de la solución por encima de las mamparas de los primeros módulos y solo mantener el segundo filtro, en el cual ya se notaban presencia de precipitados. Tras el tiempo designado se da fin a la prueba 6, debido a un desborde de la solución en los primeros módulos, causada por la saturación del segundo filtro, se procedió con la recuperación de sedimentos, el lavado de la celda y roca.

4.2.2. Prueba 7

Esta prueba es el ensaye para valorar la eficiencia del sistema de neutralización con un flujo continuo y sin el uso de filtros. Al igual que en la prueba seis, se realizó un muestreo inicial de cada lote y un muestreo final del derrame de cada módulo tras 42 horas.

Para el inicio de esta prueba la roca y celda fueron lavadas, posterior a este lavado el lote 4 inició con su dosificación, de tal forma que los lotes 4, 5 y 6 corrieron con normalidad; fue hasta el lote 7 que la cantidad de precipitados era tan abundante que la roca tuvo que ser agitada con ayuda de una espátula de acero inoxidable y se decidió realizar una agitación consecuente a cada cambio de lote, no obstante, para los lotes 8 y 9 la agitación fue insuficiente, ya que los precipitados obstruían el flujo del DAM entre las mamparas, por tanto se interrumpió el derrame del lote 9, dando por terminada la prueba 7.

4.3. Manejo de muestras

El programa por seguir para la toma de muestras fue:

4.3.1. Muestras líquidas:

Las muestras líquidas fueron tomadas de cada módulo por cada lote circulado en la celda. Para el muestreo se realizó lo siguiente:

1. Se tomó una muestra de 80 mL con ayuda de una jeringa de 20mL y se puso la solución en un vaso de precipitados. Las muestras se tomaron en la derrama del módulo 6 (M6), al módulo 1 (M1) y se realizó cada 42 horas.
2. Se midió el pH y temperatura con un potenciómetro (OAKTON WATERPROOF pH/CON 300 Series) previamente calibrado y el ORP con un electrodo (OAKTON, MULTI-PARAMETER TESTR 35 SERIES).
3. Posteriormente esta muestra se filtró con una bomba de vacío, un matraz kitazato y filtro con poro de 2 μ m. Se etiquetó con la siguiente clave: No. lote, No. modulo.

Ejemplo:

L1M1: Indicando que es la muestra de lote uno y modulo uno

4. Se tomó la mitad de una muestra (40 mL) y se acidificó para el análisis de elementos traza. Se etiqueta con la siguiente clave: No. lote, No. modulo y la letra A.

Ejemplo:

L1M1-A: Indicando que es la muestra del lote uno, modulo uno y esta acidificada

5. Todas las muestras se refrigeraron a una temperatura de 4° C hasta que se enviaron al laboratorio, en donde se realizaron análisis por espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP) (Agent technologies 5100) y cromatografía iónica (Metrohm 883 Basic IC Plus con un detector de conductividad).

4.3.2. Muestras sólidas:

Las muestras sólidas se obtuvieron de la recuperación de los precipitados y sedimentos después de finalizar cada prueba, las cuales se mandaron a analizar.

Para la recuperación de los sedimentos:

1. Se abrieron las válvulas y se recolectó la solución en cubetas (una por módulo). Posteriormente se extrajeron las rocas y se enjuagó la celda, provocando que los sedimentos adheridos fluyeran hacia las cubetas.
2. La roca se colocó en una coladera y se pasó por un chorro de agua, de tal manera que los sedimentos se despeguen de la roca y se colecten en un recipiente. Esta solución se agregó a las cubetas.
3. La solución se dejó sedimentar por un lapso de dos días y posteriormente se decantó. La pulpa que se obtuvo se secó con ayuda de un horno de inducción (Precision Scientific Group; UL. Laboratory Ovens) a 30°C, este secado tuvo como duración de 3 a 4 días, dependiendo del porcentaje de agua que contenía cada pulpa y de la cantidad de pulpa que se acumuló.

4. Finalmente se recuperaron los sedimentos secos de cada módulo, se pesaron y se molieron, con ayuda de un mortero de ágata. Se etiquetaron de la siguiente manera: Número de prueba y Número de módulo:

Ejemplo:

P6M1: Indicando que son los precipitados de la prueba 6 y del módulo 1

5. Se tomaron 3 gramos de los sedimentos y se enviaron al laboratorio para los análisis de determinación de elementos mayores por fluorescencia de RX (Pistola Nitton XL3t Ultra) y fases minerales por DRX (Analizador portátil XRD-XRF TERRA, Olympus).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Prueba 6

6.1.1. Observaciones iniciales

Lote 1: Al correr el primer lote se nota una evidente clarificación de la solución al derrame del módulo 6, además de que únicamente los módulos 1 y 2 tenían una mínima cantidad de precipitado (Fig. 6-1).



Figura 6-1 Neutralización del lote 1.

Lote 2: Durante el flujo del lote 2 se observó que el primer filtro se empezó a saturar ocasionando que la solución subiera por encima del nivel de las mamparas de los módulos 1 y 2 (M1, M2), por otro lado, el segundo filtro presentaba una menor acumulación de sedimentos. Este fenómeno se debe al flujo del agua, ya que para el primer filtro el flujo y la gravedad contribuyen a su saturación, mientras que, para el segundo filtro, la gravedad se opone a que los sedimentos suban, evitando que éste se saturare.

También se observó en los módulos siguientes (M4, M5 y M6) la presencia de sedimentos y/o precipitados de granulometría muy fina arrastrados a través de los filtros, debido a la saturación de los módulos anteriores (M1, M2 y M3), de tal forma que el agua perdía su claridad (Fig. 6-2).

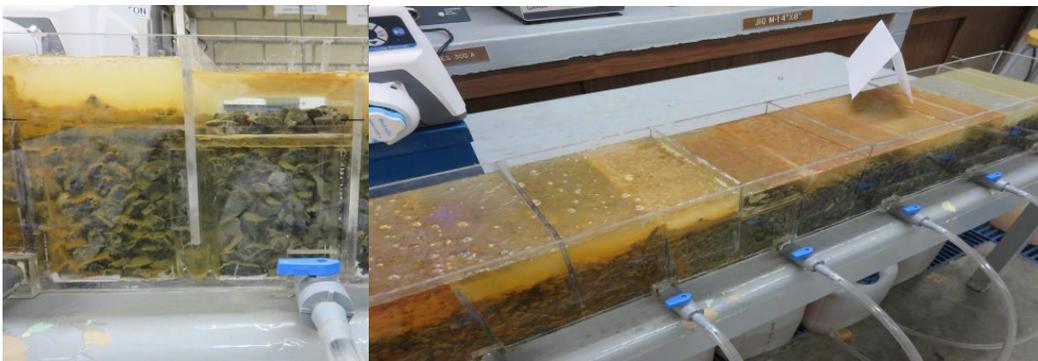


Figura 6-2. Elevación del agua de la solución vista de frente e isométrica

Lote 3: El primer detalle que se observó en el derrame final de lote 3, fue que el nivel de los módulos 1, 2 y el submódulo anterior del 3, se habían desbordado, esto fue a causa de la completa saturación del segundo filtro (Fig.6-3).

Con respecto a los sedimentos se pudo observar que se presentaban en mayor cantidad en los módulos 1, 2 y 3, los cuales tenían una apariencia lodosa, por otro lado, en los módulos 4, 5 y 6 se presentaron sedimentos en menor cantidad y con una apariencia escamosa.



Figura 6-3. Filtro saturado y desborde de los primeros módulos de la celda

6.1.2. Variación de pH y Eh

Los resultados de las mediciones de pH y Eh durante la prueba 6, se presenta en la siguiente tabla resumen.

Tabla 6-1. Resultados de pH, temperatura y ORP. Prueba 6

Derrame	LOTE 1		LOTE 2		LOTE 3	
	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]
DA	2.82	634	2.87	386	2.77	593
M1	3.29	399	3.25	328	3.01	432
M2	3.97	196	3.37	308	3.16	397
M3	5.73	61	5.4	36	3.73	237
M4	5.85	75	5.51	21	4.98	112
M5	5.9	145	5.59	7	5.52	36
M6	6.5	207	5.84	-10	5.54	24

A continuación, se muestra una gráfica (Fig. 6-4) de la variación de pH durante la neutralización de los lotes 1, 2 y 3, de la prueba 6, que ejemplifican la eficiencia de neutralización del prototipo en esta prueba.

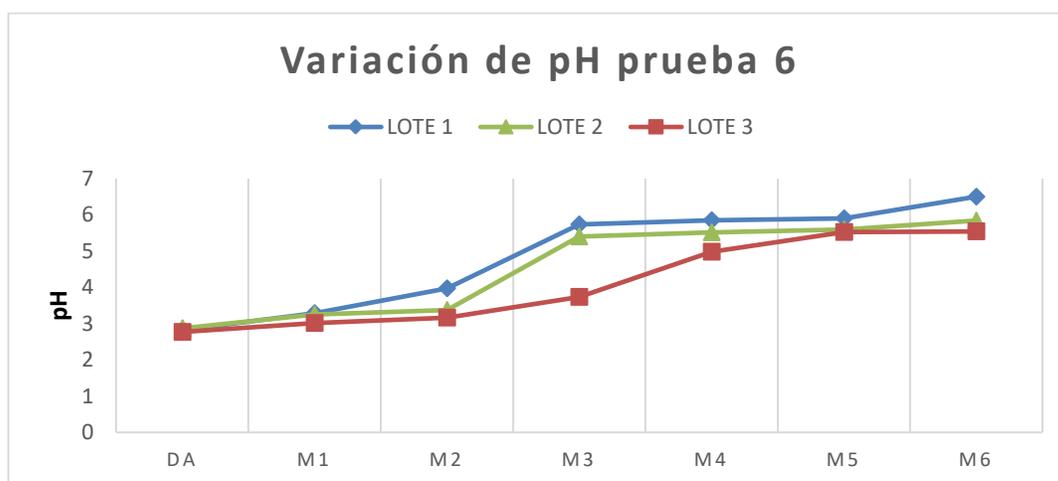


Figura 6-4. Variación de pH. Prueba 6

Lo primero que se debe señalar de la prueba 6 es que el tiempo de residencia de 42 horas y la elongación de la celda a 6 módulos no fue suficiente para elevar el pH a un valor de 7, no obstante, se superó el pH obtenido en la prueba 1 de López (2016) de 6.12 a 6.5 durante el primer lote de la prueba 6.

Como se puede observar en la figura 6-4 y tabla 6-1 los lotes 1, 2 y 3 tenían un pH inicial muy similar, no obstante, durante el derrame del M2 se identifica un declive por parte de los lotes 2 y 3, este fenómeno se debe al recubrimiento de la roca filita, en los M1 y M2, con los hidróxidos de hierro acumulados a causa del filtro. Siguiendo la gráfica, durante el derrame del M3 se identifica un claro ascenso del pH por parte de los lotes 1 y 2, de un pH de 3.94 a 5.73 y de 3.37 a 5.4 respectivamente, ya que la caliza cuenta con un mayor potencial de neutralización que la filita; sin embargo, para el lote 3 el aumento de pH no fue tan drástico como en los anteriores, solo subió de 3.16 a 3.73; este fenómeno se debe a que los precipitados de los lotes anteriores recubrieron la roca con hidróxidos de Fe y Al, limitando la disolución del carbonato de la caliza, principalmente del M3.

Para los derrames de los módulos M4 y M5, el aumento de pH para los lotes 1 y 2 ya no es significativo, pero para el lote 3 se nota un claro ascenso del pH a 4.98 en el M4 y 5.52 en el M5, esto se debe a que la mayor acumulación de precipitados ocurrió en el lote 3, causando una menor saturación de la roca en los M4 y M5 de tal forma que la roca caliza reduce la acidez del lote 3 durante el flujo DAM en los módulos siguientes.

Para el derrame del M6 se presenta un aumento de pH en el lote 1 de 5.9 a 6.5, no obstante, para el lote 2 el aumento de pH fue más discreto de 5.59 a 5.84, finalmente la variación de pH en el lote 3 fue mínima, de 5.52 a 5.54, indicando que conforme se van tratando más lotes el sistema pierde eficiencia.

Concluyendo que la roca caliza, al derrame del tercer lote en último módulo, perdió un aproximado del 15% de eficiencia de neutralización en comparación con el primer lote, disminuyendo el pH de 6.5 a 5.54; por otro lado, analizando los M2 y M3 en los cuales hubo mayor acumulación de precipitados por la presencia del filtro, se puede determinar que la roca filita en el M2 perdió un 20% de capacidad de

neutralización bajando el pH de 3.97 a 3.16. La roca caliza en el M3 perdió alrededor del 35% de potencial de neutralización bajando el pH de 5.73 a 3.73. Estos resultados coinciden con Ziemkiewicz et al. (1997) que afirman que el potencial de neutralización de una roca carbonatada puede reducirse hasta un 45%.

Con respecto a la variación del Eh, se presenta una gráfica (Fig 6-5) en la que se observa que el DAM se encuentra con un ORP inicial entre los 400 y 600 [mV] y conforme se genera la neutralización se presenta una disminución del Eh.

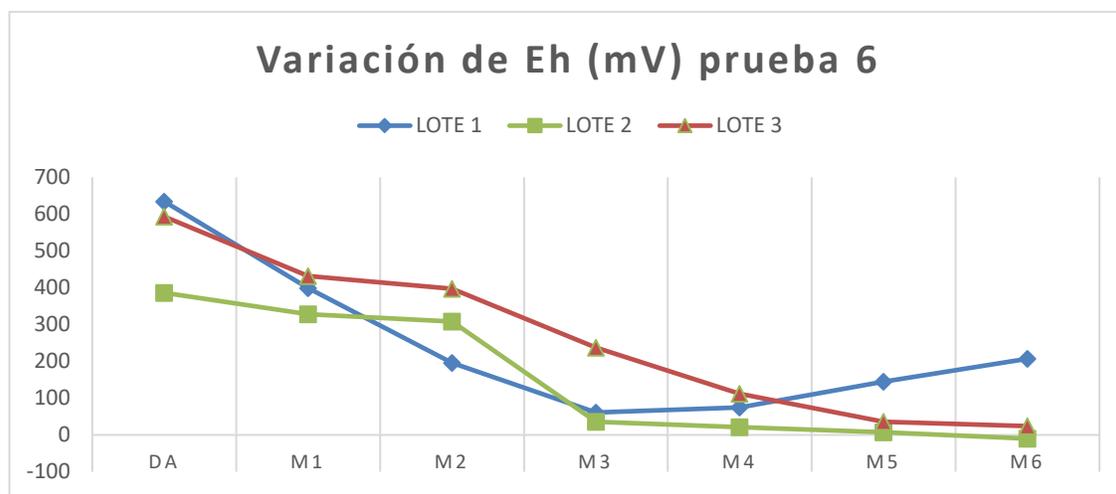


Figura 6-5. Variación de Eh. Prueba 6

Siguiendo la tendencia de cada lote se puede identificar que de una condición oxidante la solución se fue reduciendo, esto se debe a la disolución del carbonato de la calcita, por ende, el aumento de pH, de tal forma que los elementos oxidantes disminuyen; la cantidad de oxígeno disuelto y de Fe^{3+} . Esta reducción se debe a la precipitación de Fe^{3+} como hidróxidos, lo cual se puede observar ocurrió paulatinamente del M1-M4, esto se debe a que el mínimo valor de pH alcanzado en el M4 fue de 4.9, garantizando de este modo la precipitación del Fe^{3+} .

6.1.3. Análisis de solución

Como ya fue mencionado en la metodología se realizó un análisis de espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente para la determinación de las concentraciones Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn, esto con el fin de determinar el porcentaje de remoción que hubo de estos elementos durante el tratamiento de neutralización.

Para la lectura de la primera tabla (tabla 6-2) la clave DA indica la concentración inicial del lote y la claves M2, M4 y M6 indican las concentraciones en la descarga de dichos módulos, por otro lado, la segunda tabla (tabla 6-3) indica el porcentaje de remoción con respecto a las concentraciones.

Iniciando por el lote 1 en donde se puede observar que los resultados fueron ideales, ya que todos los elementos tuvieron una remoción mayor al 99%. Analizando cada elemento podemos explicar que la remoción del 100% de Fe fue causa de los valores de pH alcanzados, con respecto al Al se puede observar

en la tabla 6-3 que el derrame del M4 llega a un porcentaje de remoción de 99.97% y el valor de remoción en el derrame del M6 se reduce a 99.93% esta variación no es significativa.

Como se mencionó en el marco teórico, tanto los hidróxidos, arcillas y carbonatos tienen la capacidad de adsorber iones Zn. Además de que consultando y haciendo una comparativa con la prueba 1 de López (2016) el Zn tiende a precipitar en mayor proporción a valores de pH cercanos 6, de tal forma que al alcanzar valores mayores a 6.5 durante el tratamiento de neutralización se podría esperar una mayor remoción del Zn.

Tabla 6-2. Determinación de elementos (Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn) por el método ICP

Prueba	Lote	Clave	Concentración mg/L					
			Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
6	1	DA	162	6.49	24	1780	63	2560
		M2	83.75	3.63	22.5	120	86.25	2390
		M4	0.05	0.68	0.84	0.3	75	1540
		M6	0.11	<LD	0.06	0.05	1.16	<LD
	2	DA	79	9.4	0.09	2930	52	2700
		M2	3.68	0.62	0.08	2230	3.4	2710
		M4	<LD	0.03	0.19	3.08	6.1	2410
		M6	<LD	0.25	0.48	590	123.75	2190
	3	DA	161	6.41	24	1640	63	2400
		M2	145	6.77	23.75	680	81.25	2380
		M4	5.1	7.2	8.99	650	90	2390
		M6	0.83	6.85	0.89	1035	103.75	2410

Los límites detectables (LD) del equipo son: Al-0.01mg/L; Cd-0.01 mg/L; Zn-0.03mg/L

Tabla 6-3 Determinación del porcentaje de remoción Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn

Prueba	Lote	Clave	pH	% remoción					
				Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
6	1	DA	2.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		M2	3.97	48.30	44.07	6.25	93.26	-36.90	6.64
		M4	5.85	99.97	89.52	96.50	99.98	-19.05	39.84
		M6	6.50	99.93	99.85	99.75	100.00	98.16	100.00
	2	DA	2.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		M2	3.37	95.34	93.40	11.11	23.89	93.46	-0.37
		M4	5.51	99.99	99.68	-111.11	99.89	88.27	10.74
		M6	5.84	99.99	97.34	-433.33	79.86	-137.98	18.89
	3	DA	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		M2	3.16	9.94	-5.62	1.04	58.54	-28.97	0.83
		M4	4.98	96.83	-12.32	62.54	60.37	-42.86	0.42
		M6	5.54	99.48	-6.86	96.29	36.89	-64.68	-0.42

Los valores negativos (indicados en cursiva y sombreado) representan el porcentaje de aumento de la concentración, por ejemplo, en el lote 2, módulo 4, la concentración de cobre aumento un 111% con respecto a su concentración inicial.

Con respecto del cobre, lo primero que se debe recalcar es que tiene una concentración inicial de 24 mg/L (tabla 6-2). El cobre durante el derrame del M2 solo había alcanzado un 6.25% de remoción, no obstante, para los derrames de los M4-M6 fueron de un 96.50% y un 99.75% respectivamente. Se especula que este porcentaje de remoción en gran parte fue porque se alcanzaron valores de pH cercanos al 6 posibilitando la precipitación y/o coprecipitación, además, como se mencionó en el marco teórico los hidróxidos de Fe y Al tienen la capacidad de adsorber e intercambiar iones cobre, siendo este fenómeno otro causante de la remoción del cobre.

La concentración de Cd es 6.49 mg/L (tabla 6-6) y como se mencionó en el marco teórico el Cd es adsorbido, principalmente por arcillas, de tal forma que a partir del derrame del módulo 2 se podría especular que un porcentaje removido fue a causa de la adsorción. Con base en pruebas realizadas por Santos et. al. (2018) se elaboraron diagramas pH-Eh en los que se puede corroborar que una precipitación de Cd no es posible en las condiciones de pH y ORP en las que encuentra el agua neutralizada (Fig. 6-6).

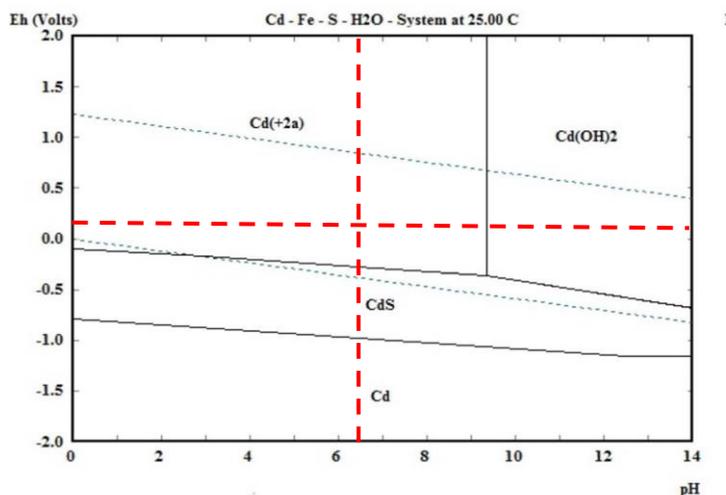


Figura 6-6. Diagrama de fases del Cd. Fuente: (Santos, Romero, Iturbe, Cervantes, & Goslinga, 2018)

Finalmente es importante mencionar el aumento de la concentración de Mn en la solución de los M2 y M4, el cual se considera que es debido a la disolución de impurezas de la roca caliza, aumentado la concentración del Mn de un 63 a 86.25 mg/L, no obstante durante el derrame del M6 a un pH de 6.5 la remoción de este elemento se dio en un 98.16%, posiblemente a causa de la coprecipitación y adsorción, ya que como se muestra en la gráfica de Eh-pH elaborada por Santos et. al (2018), bajo las condiciones de pH y ORP, una precipitación en forma de hidróxido no es posible (Fig. 6-7).

A partir del lote 2 las condiciones dejan de ser ideales ya que la roca ha sido parcialmente cubierta en los primeros módulos, además de que ya hay presencia de precipitados acumulados y partículas coloidales en la celda, las cuales pueden ser arrastradas y/o disueltas en los siguientes módulos. Es importante recalcar que conforme los lotes fluyen, la capacidad de neutralización del prototipo disminuye. Cabe mencionar

que, desde este punto en adelante, la precipitación o disolución de elementos se define como una competencia entre metales divalentes (Fe, Cu, Cd, Mn y Zn) ya que además del valor de pH, influye la afinidad de las sales para su precipitación y/o adsorción.

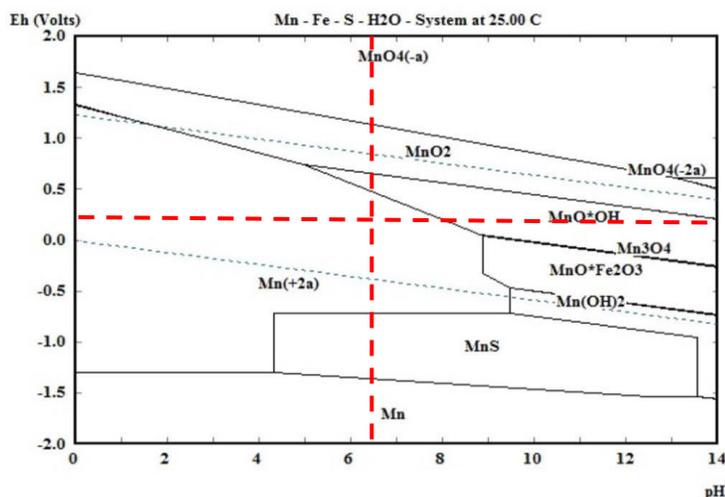


Figura 6-7. Diagrama de fases de Mn (fuente: (Santos, Romero, Iturbe, Cervantes, & Goslinga, 2018).

Dejando en claro los puntos anteriores se puede justificar la remoción, por precipitación, prácticamente en su totalidad del Al, para el lote 2, considerando que desde el M4 ya se había alcanzado un pH mayor a 5.5 y una remoción del 99.99%. Por el contrario, en el caso del hierro, a pesar del pH en el M4 y que la remoción en ese punto era del 99.89%, para el M6 el Fe redujo su porcentaje de remoción a un 79.86%. Asimismo, durante el lote 3 sucede un caso similar, en donde el Al se remueve en un 99.48% y el Fe solo en un 36.89 % en la derrama del M6, de tal forma que se puede inferir que el Al precipita en el intervalo de pH esperado y el Fe entra en competencia con los metales divalentes por precipitar o adsorberse.

Con respecto de la concentración del Zn el cambio del primer lote a los lotes 2 y 3 fue drástico, ya que, durante el primer lote se dio una remoción de Zn en su totalidad y para el lote 2 solo hubo una remoción del 18.89% y para el lote 3 hubo un aumento en la concentración de 0.42%, la cual se podría considerar no significativa. No obstante, este hecho implica que el Zn no puede adsorberse a otras arcillas, hidróxidos y/o carbonatos, debió a que otros elementos son más afines, o bien, el pH no es lo suficientemente alto para promover mayor adsorción.

Para el Cu se presenta un caso particular, ya que durante el lote 2, la concentración de cobre aumentó un 433.33%, es decir, de 0.09 a 0.48 mg/L. El aumento se explica debido a que ya hubo una acumulación por precipitación y/o adsorción de este elemento durante el tratamiento del lote 1 (M5 y M6) a un pH de 6.5; en el tratamiento del lote 2 al haber una variación del pH a 5.84 se considera pudo ocurrir una disolución de los precipitados y por tanto una liberación del Cu retenido. Para el lote 3 el Cu tuvo una remoción de

un 96.29% en el derrame M6, lo cual se atribuye a la adsorción, debido a que el valor de pH bajó a 5.54 y limitando la posibilidad de precipitación del Cu.

Continuando con el Cd, se puede mencionar que el mismo fenómeno de adsorción presentado durante el lote 1 se presenta en el lote 2 reduciendo el porcentaje de remoción en M6 a 97.34%; no obstante, para el lote 3 se presenta un aumento de 6.86% de la concentración de Cd, esto podría deberse a que el pH en el M6 del último lote solo fue de 5.54 de tal forma que puedo ocurrir una liberación del Cd retenido por adsorción en los sedimentos de los lotes anteriores.

Finalmente, la concentración de Mn siguió en aumento, no obstante, conforme la roca se recubrió con los hidróxidos de hierro, disminuyó la liberación del Mn, de tal forma que durante el lote 2 se presentó un aumento de la concentración de manganeso en un 137.98% y para el lote 3 solo aumentó un 64.68%.

6.1.4. Análisis de los sedimentos

A continuación, se presenta una gráfica (Fig. 6-8) con la cantidad de sedimentos recuperados de cada módulo durante la prueba 6, en total se recuperaron 260.2 g de toda la prueba.

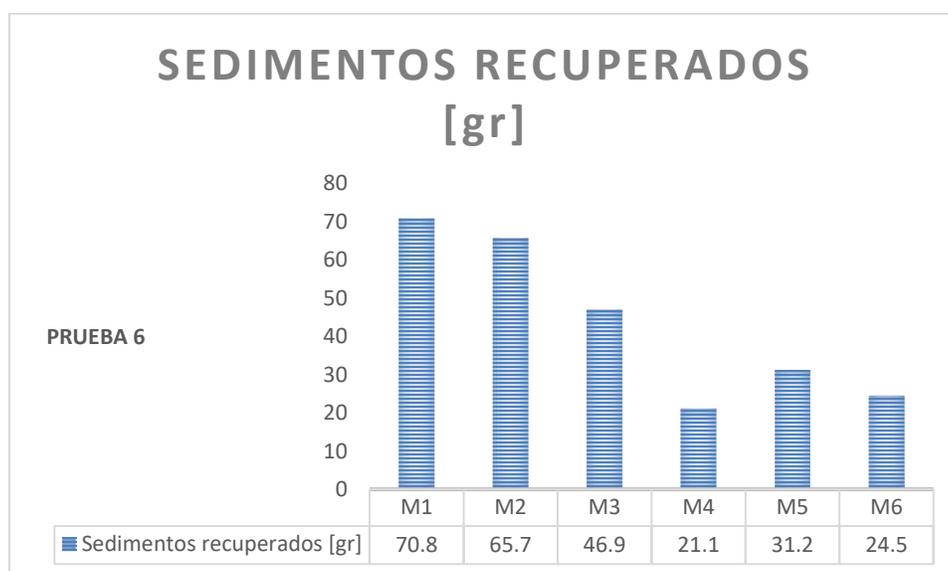


Figura 6-8. Cantidad de sedimentos recuperados por módulo.

En los tres primeros módulos (M1-M3) se acumuló la mayor cantidad de sedimentos, debido que en estos módulos se alcanzó el pH suficiente para precipitar hidróxidos e hidrosulfatos de hierro y/o aluminio, además de que la mayor parte de los sedimentos fue retenida por el filtro. Con respecto de los M4-M5 se puede observar que la acumulación de sedimentos es menor, casi en un 50%. Posiblemente su origen es el transporte de partículas con granulometría muy fina que pasaron a través del filtro, aunque también pudo ocurrir la precipitación de elementos como el Cu a los valores de pH alcanzados en M4-M6.

Para reafirmar lo anterior se realizó un análisis de fluorescencia de rayos X mostrando la concentración de Cu, Mn, Cd, Fe, Zn contenidos en los sedimentos y un análisis de difracción de rayos X, con el fin de

determinar la asociación de elementos traza a fases minerales. Las tablas 6-4 y 6-5 y figura 6-9 muestran los resultados de los análisis.

Tabla 6-4. Resultados del análisis de FRX

Prueba	Clave	Cu	Mn	Cd	Fe	Zn
		mg/kg			%	
6	M1	150.91	441.41	<LOD	17.98	0.8
	M2	209.17	357.31	<LOD	20.25	0.71
	M3	849.61	590.81	38.49	12.5	1.76
	M4	1255.06	727.07	62.62	6.47	3.33
	M5	1053.57	1388.35	94.9	7.1	4.18
	M6	563.01	2493.33	117.38	6.14	5

LOD: Cd 12 mg/ Kg.

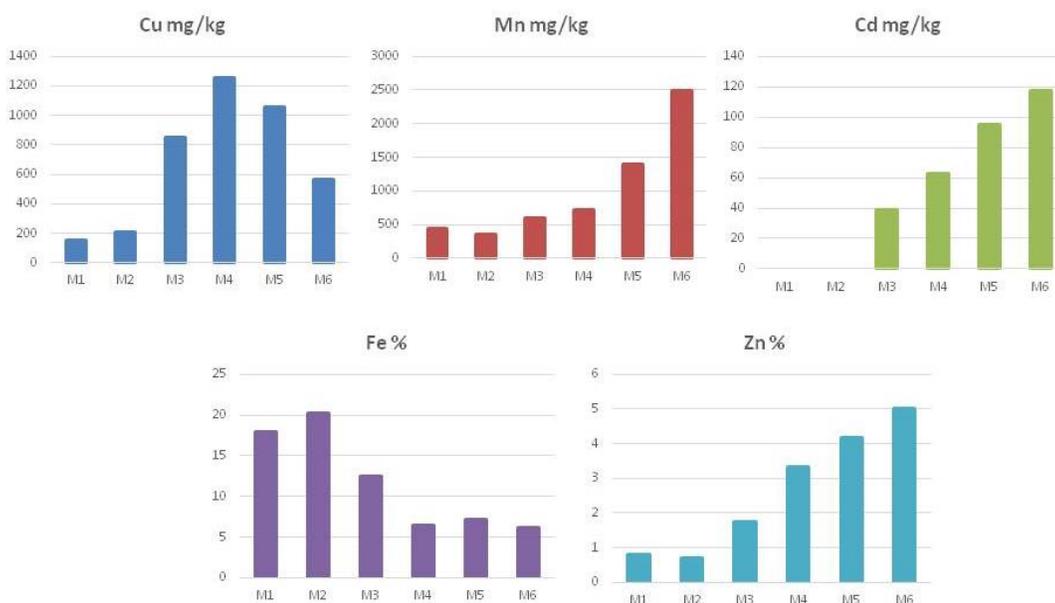


Figura 6-9. Resultados de análisis de FRX para la prueba 6

Lo primero que podemos destacar es el mayor porcentaje de Fe en los sedimentos del primer módulo y su decremento en los siguientes; esto es debido a que el hierro soluble precipita en mayor cantidad en los M1-M3 y en los M4-M5 se pueden encontrar bajas concentraciones gracias a los sedimentos arrastrados.

Con respecto del cobre la mayor concentración se da en los M4 y M5, reduciendo la cantidad de cobre, a remover en M6, a pesar del valor de pH.

Por otro lado, se observa presencia de Mn, Cd y Zn en los sedimentos de los primeros módulos (M1-M3) precisando que hay un fenómeno de remoción, particularmente se considera que ocurre una

coprecipitación, debido a que el pH es bajo. Para los módulos finales (M4-M6) la concentración en sedimentos aumenta, corroborando que la mayor adsorción se presenta a un pH más elevado.

A continuación, se presenta la tabla 6-5 de resultados del análisis de DRX, en donde se observan las diferentes fases minerales en cada módulo.

Tabla 6-5 Resultados del análisis de DRX. Prueba 6

Prueba	Módulo	Fases minerales	Fórmula
6	M1	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Cuarzo	SiO ₂
		Hematita	Fe ₂ O ₃
		Natrojarosita	NaFe ³⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
		Alunógeno	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 17H ₂ O
		Alunite	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
		Mica o Illita	K _{0.65} Al _{2.0} [Al _{0.65} Si _{3.35} O ₁₀] (OH) ₂
		Coquimbite	Fe _{2-x} Al _x (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O, x ~0.5
	Ferricopiapita	Fe ₅ (SO ₄) ₆ O(OH) · 20H ₂ O	
	M2	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Cuarzo	SiO ₂
		Mica o Illita	K _{0.65} Al _{2.0} [Al _{0.65} Si _{3.35} O ₁₀] (OH) ₂
		Coquimbite	Fe _{2-x} Al _x (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O, x ~0.5
		Ferricopiapita	Fe ₅ (SO ₄) ₆ O(OH) · 20H ₂ O
	M3	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Cuarzo	SiO ₂
		Hematita	Fe ₂ O ₃
		Alunógeno	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 17H ₂ O
		Mica o Illita	K _{0.65} Al _{2.0} [Al _{0.65} Si _{3.35} O ₁₀] (OH) ₂
		Tefroita	Mn ²⁺ ₂ SiO ₄
	M4	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Cuarzo	SiO ₂
		Metanógeno	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12H ₂ O
		Mica o Illita	K _{0.65} Al _{2.0} [Al _{0.65} Si _{3.35} O ₁₀] (OH) ₂
	M5	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Cuarzo	SiO ₂
		Metanógeno	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12H ₂ O
		Mica o Illita	K _{0.65} Al _{2.0} [Al _{0.65} Si _{3.35} O ₁₀] (OH) ₂
Calcita		CaCO ₃	
M6	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O	
	Cuarzo	SiO ₂	
	Plohmita	AlO(OH)	
	Calcita	CaCO ₃	

Lo primero que se puede destacar de la tabla anterior (tabla 6-5) es la presencia de yeso en todos los módulos, formando por la precipitación de los sulfatos y calcio, presentes en el agua ácida. También se pueden observar, en todos los módulos, las fases intermedias entre óxidos-hidróxidos-sulfatos, las cuales se esperaban a causa del aumento de pH. Cabe mencionar que los hidróxidos son capaces de adsorber elementos como Cd, Zn y Cu (Appelo & Postma, 2005; Langmuir, 1997).

Finalmente, la presencia de silicoaluminatos, en fase de ilita formada por la disolución incongruente de los filosilicatos. Esta podría considerarse una fase arcillosa capaz de adsorber elementos como el Cu y Cd.

6.2. Prueba 7

6.2.1. Observaciones iniciales

Lotes 4, 5 y 6: Dentro de lo que cabe destacar del flujo de los lotes 4, 5 y 6 es que durante el flujo del DAM se acumuló una cantidad considerable de precipitados, a lo largo de la celda (principalmente en los módulos M3 y M4) (Fig. 6-10). Este fenómeno es a causa del aumento de pH drástico, debido a que en los módulos 3 y 4 se alberga caliza, la cual acelera la neutralización del DAM, gracias a su alto contenido de carbonatos, provocando que los metales pesados se precipiten en mayor cantidad en esta zona.



Figura 6-10 Acumulación de precipitados durante la neutralización de los lotes 4, 5 y 6

Lote 7. A causa de la gran cantidad de sedimentos presentes al inicio del flujo de lote 7 se tuvo que agitar la roca y liberar su superficie de contacto, no obstante, a pesar de la agitación previa, las rocas de los módulos 3 y 4 aun presentaban elevada acumulación de precipitados, de tal forma que se llegó a la conclusión de que al inicio de cada lote se haría una agitación (Fig. 6-11).



Figura 6-11 Agitación y acumulación de sedimentos en lote 7

Lote 8: De lo que se pudo observar durante el flujo del lote 8, es que la acumulación de sedimentos en el M3 impidió el flujo del DA en los M4, M5 y M6 y provocó que el nivel de agua ácida subiera

aproximadamente 2 cm por arriba de las mamparas de los M 1, 2 y 3. Otro factor que dificultó el flujo en la celda fue la formación de natas que se adhieren a las paredes y cantos de las mamparas, formando un tapón (Fig. 6-12).

Para combatir estos fenómenos de obstrucción se recomienda la agitación de la roca, buscando la liberación de la superficie de contacto y el asentamiento de los sedimentos, además de la remoción de natas, para que el flujo se mantenga continuo.



Figura 6-12 Acumulación de sedimentos, elevación de la solución y formación de natas

Lote 9: Los resultados que se obtuvieron fueron que, a pesar de la agitación, los precipitados acumulados de los lotes anteriores obstruían completamente el espacio que había entre la base de la celda y la mampara en el módulo tres, de tal forma que la solución ya no fluía (Fig 6-13). Así mismo el derrame final del lote se interrumpió, evitando un posible desborde de la celda, no obstante, se realizaron las mediciones de cada módulo. Se colectaron los precipitados de cada módulo y en este caso se pudo observar que la mayor acumulación de precipitados se concentró en los módulos 3, 4 y 5.



Figura 6-13. Obstrucción del flujo a causa de la acumulación de sedimentos

6.2.2. Variación de pH y Eh

Los resultados de las mediciones de pH y Eh durante la prueba 7, se presenta en la siguiente tabla resumen (tabla 6-6).

Tabla 6-6 Resultados de pH, temperatura y ORP. Prueba 7

	LOTE 4		LOTE 5		LOTE 6		LOTE 7		LOTE 8		LOTE 9	
Derrame	pH	Eh[mV]										
DA	2.94	382	2.85	406	2.8	569	2.91	403	2.95	378	2.82	559
M1	3.27	218	3.08	368	2.97	441	3	382	3.04	371	2.86	460
M2	5.49	-7	3.39	285	3.22	376	3.13	352	3.19	347	3.05	403
M3	5.68	-30	5.13	24	3.68	168	3.43	298	3.59	248	3.09	395
M4	5.73	-33	5.42	-8	4.44	121	5.24	41	5.14	45	3.35	333
M5	5.81	-36	5.52	-46	5.19	54	5.33	40	5.5	10	4.93	73
M6	6.135	3	5.65	-65	5.37	44	5.37	45	5.52	24	5.32	48

A continuación, se presenta una gráfica (Fig 6-14) con la variación de pH de los lotes 4 al 9 durante la prueba 7, de tal forma que se pueda identificar la eficiencia de neutralización del prototipo sin filtro.

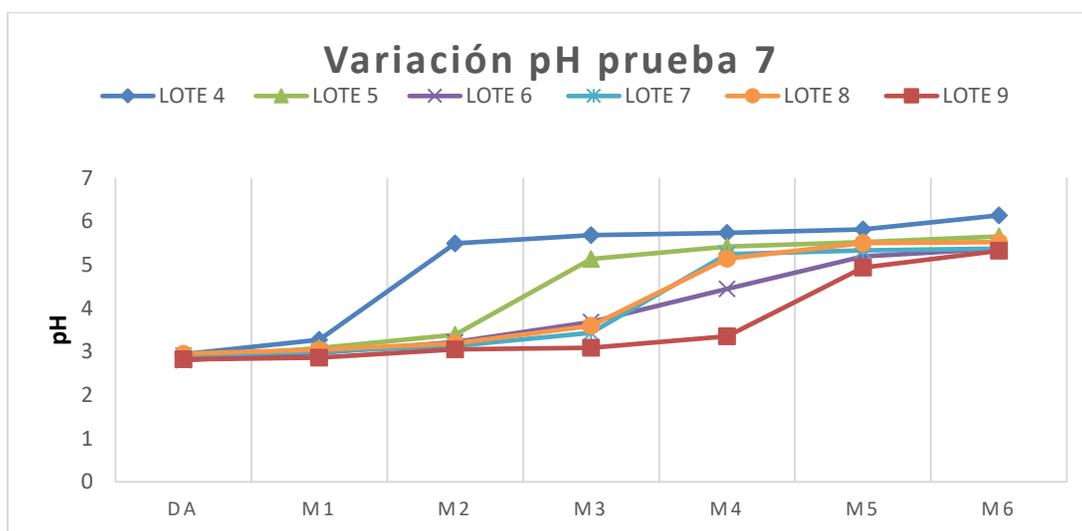


Figura 6-14. Variación de pH. Prueba 7

En la gráfica se puede notar un aumento acelerado de pH de todos los lotes, pero en diferentes módulos esto se debe a la saturación secuencial y paulatina de estos, provocando que, a la saturación de un módulo, el siguiente se haga cargo de eliminar la acidez del siguiente lote.

Posterior a este abrupto aumento de pH los lotes tuvieron un ascenso gradual, el mejor resultado de pH obtenido fue del lote 4 con un 6.14 y el menor valor alcanzado fue del lote 9 con un 5.32. Asimismo, la

pérdida de la eficiencia de neutralización de la roca caliza en el último módulo fue 13.36 %, congruente con la prueba anterior.

A diferencia de la prueba 6, en donde la presencia de filtro concentró la mayor cantidad de precipitados en el módulo 3, la prueba 7 permite que los precipitados y sedimentos sean arrastrados, de tal forma que se decide analizar los resultados de la solución del módulo 4, ya que en este se presenta la mayor variación de pH, teniendo un máximo valor de pH de 5.73 y un mínimo de 3.35, perdiendo una 41.53% de eficiencia de neutralización.

De lo anterior se puede concluir que, los módulos intermedios de la celda perdieron una mayor eficiencia de neutralización (41.53%), no obstante, también se debe de considerar que el mejor valor de pH en la prueba 6, fue de 6.5 y el mejor valor de pH de la prueba 7 fue 6.14, de tal forma que, de una prueba a otra, la roca perdió un 5.54% de potencial de neutralización.

A continuación, se presenta una gráfica (fig. 6-15) que ejemplifica la variación de Eh, en la cual se puede observar que el DAM que se utilizó para esta prueba tiene valores de ORP entre los 400 y mayores a 500 mV.

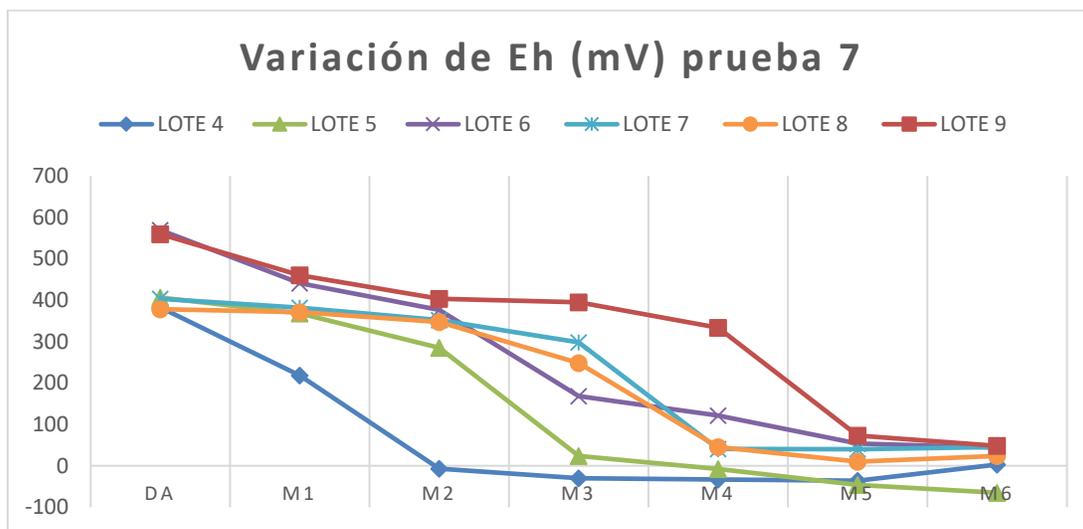


Figura 6-15. Variación de Eh. Prueba 7

Al igual que la prueba 6, la tendencia de la prueba 7 tiende a reducirse y en algunos casos el DAM llega a obtener condiciones reductoras. También es importante destacar, que la gráfica de variación de Eh (fig. 6-15) presenta un rápido descenso, principalmente en los módulos 3, 4, 5 y 6. Esto se debe a que dentro de estos módulos se encuentra roca caliza liberando carbonato y contribuyendo a la precipitación de Fe^{3+} , reduciendo las condiciones oxidantes.

6.2.3. Análisis de la solución

Como ya se mencionó en la metodología para cada prueba se realizó un análisis de ICP para la determinación de las concentraciones Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn, esto con el fin de determinar el porcentaje de remoción que hubo de estos elementos durante el tratamiento de neutralización (tabla 6-7).

Tabla 6-7. Determinación de elementos (Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn) por el método de ICP

Prueba	Lote	Clave	Concentración mg/L					
			Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
7	4	DA	82	9.41	0.11	3200	53	2910
		M6	0.11	1.92	0.1	300	60	740
	5	DA	94	9.99	2.35	2450	56	3030
		M6	0.35	8.15	0.16	816	85	2500
	6	DA	178	6.32	26	1500	65	2670
		M6	2.62	8.36	2.23	945	51.25	2760
	7	DA	85	9.83	2.35	2280	52	2900
		M6	2.06	8.32	1.72	688	118.75	2700
	8	DA	84	9.26	0.07	3120	55	2900
		M6	1.48	8.79	0.75	1860	67.5	2730
	9	DA	162	6.29	24	1850	64	2620
		M6	3.62	7.86	3.47	1350	72	2640

Los LD del equipo son: Al-0.01mg/L; Cd-0.01 mg/L; Cu-0.01 mg/L; Fe-0.02mg/L; Mn-0.01mg/L; Zn-0.03mg/L

Tabla 6-8. Determinación del porcentaje de remoción Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn.

Prueba	Lote	Clave	pH finales	% remoción					
				Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
7	4	DA	2.94	0	0	0	0	0	0
		M6	6.135	99.87	79.60	9.09	90.63	<i>-13.21</i>	74.57
	5	DA	2.85	0	0	0	0	0	0
		M6	5.65	99.63	18.42	93.19	66.69	<i>-51.79</i>	17.49
	6	DA	2.8	0	0	0	0	0	0
		M6	5.37	98.53	<i>-32.28</i>	91.42	37.00	21.15	<i>-3.37</i>
	7	DA	2.91	0	0	0	0	0	0
		M6	5.37	97.58	15.36	<i>26.81</i>	69.82	<i>-128.37</i>	6.90
	8	DA	2.95	0	0	0	0	0	0
		M6	5.52	98.24	5.08	<i>-971.43</i>	40.38	<i>-22.73</i>	5.86
	9	DA	2.82	0	0	0	0	0	0
		M6	5.32	97.77	<i>-24.96</i>	85.54	27.03	<i>-12.50</i>	<i>-0.76</i>

Los porcentajes de remoción los valores negativos (indicados en cursiva y sombreado) representan el porcentaje de aumento de la concentración.

Debido a que durante la prueba 6 se describieron los fenómenos más comunes durante la neutralización del DAM, se podrá definir de forma más general, la remoción de elementos traza, de tal forma que se identificaran patrones de cada lote.

Durante la prueba 7, el Al fue el elemento con mayor remoción promediando el derrame final de los 6 lotes en un porcentaje de remoción de 98.60%, de tal forma que el prototipo de neutralización, a pesar del recubrimiento de la roca y de los lotes tratados tiene los resultados más satisfactorios en cuestiones de remoción de Al. Por otro lado, el Fe solo consigue una remoción del 90.63% durante el lote 4, no obstante, para el lote 9 solo alcanzó un 27% de remoción, y esto se asume que ocurre porque el Fe entra en competencia con los otros cationes divalentes y los menores valores de pH alcanzado tras el flujo de varios lotes neutralizados.

El Zn tiene una remoción del 74.54% durante el lote 4 y de la misma forma que se especuló en la prueba 6, el Zn deja de ser adsorbido con el transcurso de los lotes neutralizados, presentando un aumento 0.76% en el último módulo (M6) de la prueba, este hecho puede ser adjudicado a disolución de un hidróxido o de la desorción.

En el caso del cobre durante la prueba 7, se observan aumentos y decrementos en la concentración, estos son causados por las variaciones de pH y Eh (Fig.6-16) provocando la disolución de sedimentos arrastrados y/o acumulados. Otra causa que pudo provocar la liberación del elemento es la agitación realizada a partir del lote 7, ya que parte del cobre se considera ha sido removido por coprecipitación.

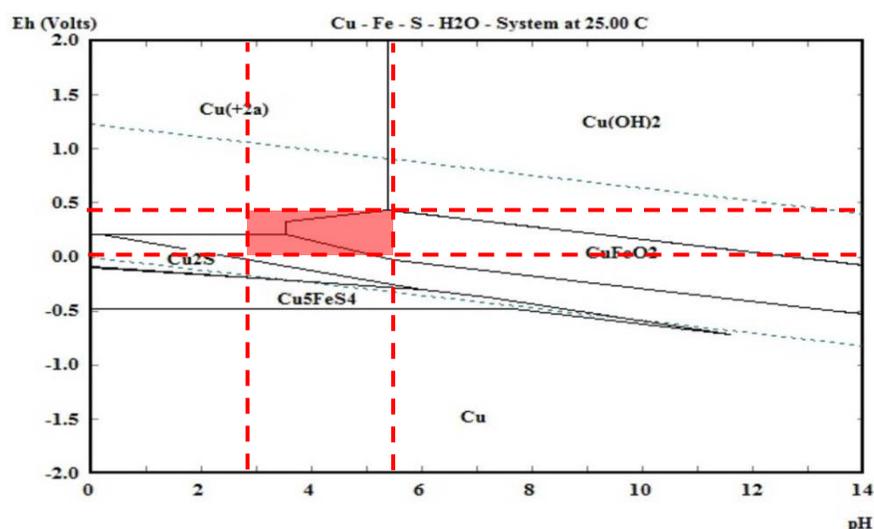


Figura 6-16. Diagrama de fases del Cu.

El cadmio en la mayoría de los lotes fue removido en porcentajes entre 79% - 5% y presentó aumentos en la concentración, de hasta 24%. Cabe mencionar que este aumento en la concentración se presenta a bajos valores de pH, de tal forma que la capacidad para que este elemento se adsorba se pierde, además de inducir la liberación del catión de otros compuestos.

Con respecto del Mn se sigue presentando el mismo fenómeno de disolución de la impureza, no obstante, también se observa que la concentración se reduce conforme se continua la neutralización, infiriendo que la roca se obstruye lo suficiente como para ya no disolver más Mn.

6.2.4. Análisis de sedimentos

A continuación, se presenta la gráfica de recuperación de sedimentos (Fig. 6-17), en la cual se muestra la cantidad de sedimentos acumulados en cada módulo durante la prueba 7. En total la cantidad de sedimentos acumulados es de 166 gr.

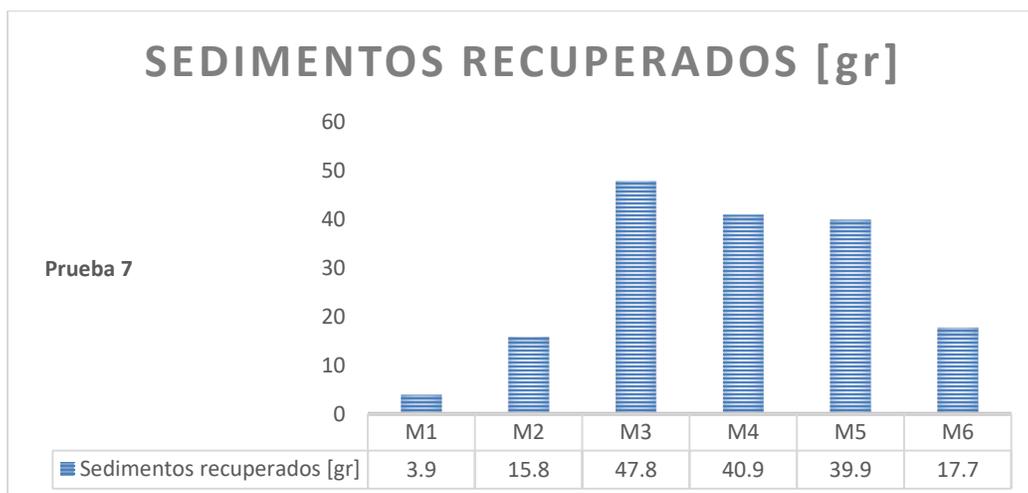


Figura 6-17. Cantidad de sedimentos recuperados en la prueba 7

A diferencia de la prueba 6, durante la prueba 7, se observa que M1 y M2 son los módulos con menor cantidad de sedimentos, seguido del M6, de tal forma que los fenómenos de precipitación se presentaron en los M3-M5, además de un arrastre.

El M6 no alcanza los valores de pH, para precipitar elementos como Cd, Zn y Mn; y elementos como el Fe y Al ya han sido removidos en gran proporción, confiando que en este caso solo se presentan sedimentos por arrastre y en estos se encuentren elementos traza adsorbidos y/o coprecipitados.

A continuación, se presenta la tabla 6-9 y figura 6-18 con los resultados del análisis de FRX, el cual muestra la concentración de Cu, Mn, Cd, Fe y Zn.

Tabla 6-9. Resultados del análisis de FRX de la prueba 7.

Prueba	Clave	Cu	Mn	Cd	Fe	Zn
		mg/kg			%	
7	M1	632.63	2596.44	101.5	8.36	6.48
	M2	536.78	2301.59	89.43	9.13	5.94
	M3	239.98	771.38	26.91	23.81	1.57
	M4	761.43	1006.12	43.61	15.09	2.52
	M5	773.56	2222.54	63.66	6.95	5.97
	M6	1404.83	1917.06	101.46	7.68	5.77

El límite de detección instrumental de Cu: 35 mg/Kg, Mn: 85 mg/ Kg, Cd: 12 mg/ Kg, Fe: 100 % y Zn: 25%.

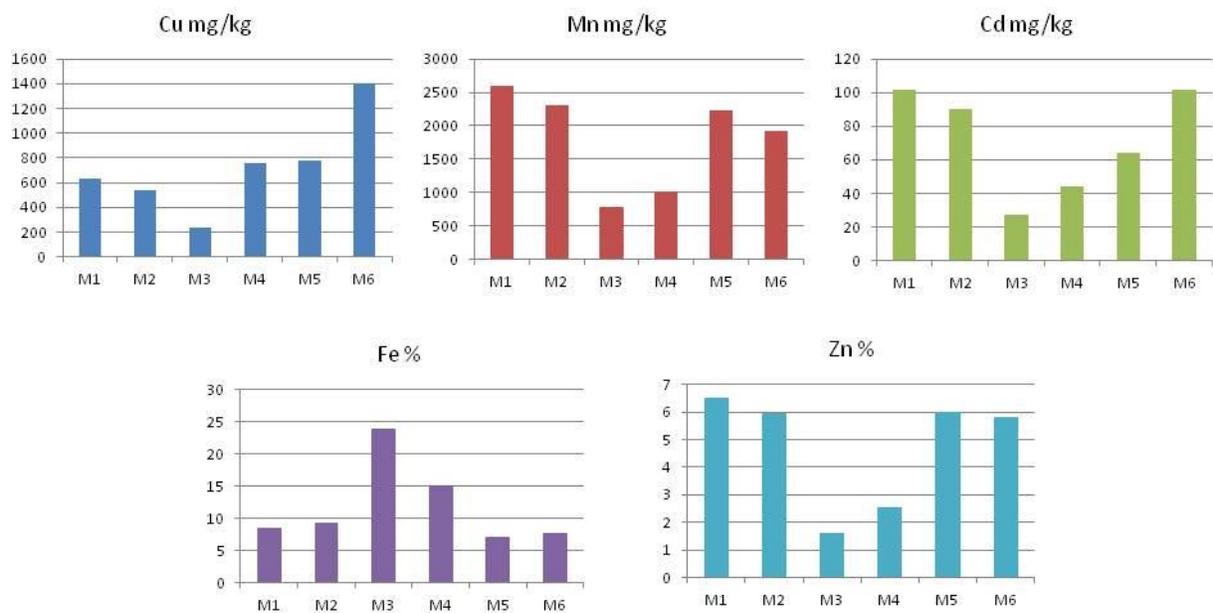


Figura 6-18. Resultados del análisis de FRX para la prueba 7

A diferencia de la prueba 6, que tuvo un comportamiento ascendente en la recuperación de elementos, la prueba 7 presenta comportamientos diferentes.

Iniciando por el Fe la mayor retención de sedimentos se presenta en el M3 y consecuentemente en el M4, pero en menor proporción. Esto se debe a que durante el M3 y M4 se alcanza el valor de pH necesario para precipitar el mayor porcentaje de hierro, de tal forma que para el M5 y M6 ya no hay gran cantidad de Fe por precipitar.

Para los elementos Cd, Cu, Mn y Zn se puede observar que hay aumentos de la concentración en los M1 y M2 y esto es debido a la coprecipitación de estos elementos, ya que los valores de pH son bajos durante estos módulos; por otro lado, en los módulos M5 y M6 los valores de pH son más elevados en comparación con los primeros, permitiendo que el fenómeno de adsorción se presente.

A continuación, se presenta la tabla 6-10 de resultados de DRX la cual indica los elementos que se pueden asociar o fueron asociados a las diferentes fases minerales.

Tabla 6-10 Resultados del análisis de DRX. Prueba 7

Prueba	Módulo	Fases minerales identificadas	Fórmula
7	M1	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Hexahidrita	MgSO ₄ · 6H ₂ O
		Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
		Natrolita	Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ · 2H ₂ O
		Paracoquimbite	Fe _{2-x} Al _x (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O, x ~0.5
		Ferricopiapita	Fe ₅ (SO ₄) ₆ O(OH) · 20H ₂ O
	M2	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Hexahidrita	MgSO ₄ · 6H ₂ O
		Natrojarosita	NaFe ³⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
		Cuarzo	SiO ₂
	M3	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Cuarzo	SiO ₂
		Copiapita	Fe ₅ (SO ₄) ₆ O(OH) · 20H ₂ O
		Hexahidrita	MgSO ₄ · 6H ₂ O
		Bassanita	CaSO ₄ · 0.5H ₂ O
	M4	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Cuarzo	SiO ₂
		Copiapita	Fe ₅ (SO ₄) ₆ O(OH) · 20H ₂ O
		Hexahidrita	MgSO ₄ · 6H ₂ O
		Bassanita	CaSO ₄ · 0.5H ₂ O
	M5	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Cuarzo	SiO ₂
		Natrolita	Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ · 2H ₂ O
		Hexahidrita	MgSO ₄ · 6H ₂ O
		Gunningita	ZnSO ₄ · H ₂ O
		Nsutita	(Mn ⁴⁺ , Mn ²⁺)(O,OH) ₂
	M6	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Cuarzo	SiO ₂
		Hexahidrita	MgSO ₄ · 6H ₂ O
		Gunningita	ZnSO ₄ · H ₂ O
Nsutita		(Mn ⁴⁺ , Mn ²⁺)(O,OH) ₂	
Calconatronita		Na ₂ Cu(CO ₃) ₂ · 3H ₂ O	

Al igual que la prueba 6, la prueba 7 coincide con la formación de yeso. También se puede observar la presencia de fases intermedias entre oxidos-hidroxidos-sulfatos, en minerales como: Alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), copiapita ($Fe_5(SO_4)_6O(OH) \cdot 20H_2O$), natrojarosita ($NaFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$), paracoquimbite ($Fe_{2-x}Al_x(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $x \sim 0.5$) y ferricopiapita ($Fe_5(SO_4)_6O(OH) \cdot 20H_2O$), las cuales se esperaban debido a la precipitación de Fe y Al. Estos elementos son capaces de adsorber elementos como el Cu.

Existen casos particulares, como: Gunningita ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) y Hexahidrita ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) que indican la precipitación y/o intercambio iónico de sulfatos de Zn y Mg, también se identificó Nsutita ($Mn^{4+}, Mn^{2+}(O,OH)_2$) el cual es un precipitado de Mn y finalmente también se pudo observar una fase carbonatada, llamada calconatronita ($Na_2Cu(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$) en la cual se puede observar la asociación de Cu en esta.

7. CONCLUSIONES

El propósito de este trabajo fue evaluar la eficiencia de neutralización de una celda que simula un sistema pasivo para neutralización de drenaje ácido (DAM). Para lograr el objetivo, como parámetros de control se midieron: variación del pH, concentración inicial y final de elementos traza en solución, flujo del DAM, medios filtrantes, identificación de fases minerales.

Es muy importante considerar en el diseño la acumulación de sedimentos durante la prueba 7, resaltan las siguientes observaciones:

- A) Indica que tras cuatro (lotes 4-7) lotes neutralizados la roca requiere de una agitación para liberar su superficie de contacto.*
- B) Durante la neutralización del quinto lote (lotes 4-8), la capacidad de la celda para retener precipitados llega a su límite, formando una capa de sedimentos con un espesor aproximado de 2 cm. Cabe aclarar que en este punto el pH en la derrama de la celda es de 5.52 a pesar de que la roca perdiera cerca del 40% de eficiencia de neutralización.*

Mencionadas estas observaciones se determina que el número de lotes óptimo para neutralizar con la celda prototipo es de 5, sin que el nivel de la celda se eleve a punto de derrame y se alcanza el valor mínimo de pH para considerar el agua neutra (>5.5).

Con respecto a la remoción de metales traza solubles se pudo identificar que el **Al** se elimina en más de un 90%, el **Fe** presenta fluctuaciones de remoción entre 40%-60%. El **Cd** y el **Zn** son muy sensibles a las variaciones de pH, lo que implica que su concentración aumente y disminuya durante la etapa de neutralización. Mismo caso para el **Cu**, para el cual la actividad de agitación provocando que el Cu retenido por coprecipitación se liberara. Finalmente, para el Mn, no se alcanzaron valores de pH superiores a 7 para promover una mayor adsorción. En el análisis de sedimentos ambas pruebas permiten observar la precipitación y/o retención de elementos traza, al neutralizar el DAM, siguen la secuencia Fe>Al>Cu>Zn=Cd>Mn.

Los fenómenos causantes para la generación de minerales asociados a la remoción de elementos trazan fueron, la precipitación de hidróxidos de hierro (Natrojarosita) y aluminio (Alunita), además de inducir coprecipitación y la adsorción en fases arcillosas (ilita); infiriendo que estos minerales contribuyeron a la remoción de elementos traza como el Cu.

Dentro de las limitantes que se presentaron durante el desarrollo de esta trabajo experimental es la gran cantidad de sedimentos que se van acumulando y las rocas neutralizantes pierden capacidad para alcanzar los valores de pH a los cuáles se separan los elementos; por otro lado la remoción de elementos como Cd, Zn y Mn es otro punto que hay que resolver. Por lo que se sugiere emplear dos o tres celdas interconectadas a fin de que se puedan manejar los sedimentos o de colocar celdas en cascada, de esta forma optimizar el sistema de tratamiento de neutralización, se sugiere ampliar la investigación.

8. FUENTES DE INFORMACIÓN

- Appelo, C. A., & Postma, D. (2005). Appelo, C. A. J.; Postma, D. En M. a. Water, *Geochemistry, Grounwater and Pollution*. Amsterdam: A. A. Baalkema Publishers.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., & Weisener, C. G. (2004). The Geochemistry of Acid Mine Drainage. En D. W. Blowes, C. J. Ptacek, J. L. Jambor, & C. G. Weisener, *Treastise of Geochemistry*. Cánada: ELSEVIER.
- Cervantes, A. H. (2014). Caracterización de DAM . En A. H. Cervantes, *Caracterización del drenaje ácido y de las rocas asociada a una mina para evaluar su posible aplicación en un siistema de tratamiento pasivo*. México: Facultad de ingeniería, UNAM.
- Cravotta III, C. A., & Kay Trahan, M. (1998). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metal from acidic mine drainage . *Applied Geochemistry* , 581-606.
- Gallardo, N. V. (2016). Marco Teórico . En N. V. Gallardo, *Evaluación del potencial de neutralización de filosilicatos contenidos en esquistos para el tratamiento de drenaje ácido de mina* . México : Facultad de Ingeniería, UNAM .
- García, E. (2016). Escalamiento del sistema de tratamiento . En E. García, *Diseño de un sistema de tratamiento para el control de drenaje ácido dentro de una mina*. México : Facultad de Ingeniería .
- Gurkiiran, S., Couperthwaite, B., & Hatton-Jones, G. J. (2018). Alternative neutralisation material for acid drainage treatment. *Journal of Water Process engineering* .
- Holmström, H., & Öhlander, B. (2000). Layers rich in Fe-and Mn-oxyhydroxides formed at the tailings-pond water interface, a posible trap for trace metals in flooded mine tailings. *Journal of geochemical exploration*.
- Langmuir, D. (1997). Iron and Sulfur Geochemistry. En D. Langmuir, *Aqueous Environmental Geochemistry*. USA: Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A., Mexico.
- Lee, G., Bigham, J., & Faure, G. (2001). Removal of trace metals by coprecipitation eith Fe, al and Mn from naturals waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*.
- López, A. (2016). Metodología . En A. López, *Pruebas de Tratamiento de Drenaje Ácido en un sistema Continuo de Caldas con rocas Filita y Caliza*. México : Facultad de Ingeniería, UNAM .
- Lottermoser, B. G. (2010). Mine Water. En B. G. Lottermoser, *Mine Wastes. Charactezation, Treatment and Environmentak Impacts*. Australia : Springer .
- Murray, J. M. (2015). Influencia del DAM en el agua subterránea y superficial de la Cuenca de Pozuelos. En J. M. Murray, *Procesos de oxidación de sulfuros, drenaje ácido de minas y movilidad de metales en*

- los diques de colas de la Mina Pan de Azúcar (Zn-Pb-Ag) y sus consecuencias ambientales en la Cuenca de pozuelos, Puna de Jujuy. Argentina : Instituto de Bio y Geociencias del Noroeste Argentino-Conicet.*
- Neri, M. d. (2014). Generación y manejo de drenaje ácido de mina . En M. d. Neri, *Medición del volumen de drenaje ácido generado en la mina Tizapa y propuesta de manejo para su posterior tratamiento* . México : Facultad de Ingeniería, UNAM .
- Romero, F., Armienta, M., & González-Hernandez, G. (2006). Solid-phase control of mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry*.
- Sanchez, J., Yusta, I., & Burgos, W. D. (2016). Geochemistry of dissolved aluminium at low pH: Hydrobasaluminite formation and interaction with trace metals, silica and microbial cells under anoxic conditions . *Chemical Geology* .
- Santos, J. E., López, A., & García, E. (2017). *Procesos geoquímicos y remoción de elementos traza en la neutralización de drenaje ácido con rocas carbonatadas* . México : Departamento de ingeniería de minas y metalurgia, Facultad de Ingeniería, UNAM .
- Santos, J. E., Romero, F. M., Iturbe, R., Cervantes, Á., & Goslinga, J. (2018). Acid drainage neutralization and trace metals removal by a two-step system with carbonate rocks, Estado de Mexico, Mexico. *Environmental Earth Sciences*.
- Subsecretaría de economía.(CNPL) Consejo nacional de producción limpia . (2002). Gestión de Riesgos . En S. d. limpia, *Guía Metodológica sobre Drenaje Ácido en la Industria Minera* . Chile : Gobierno de Chile y Consejo Minero .
- Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation. En P. L. Younger, S. A. Banwart, & R. S. Hedin, *Mine Water Chemistry*. USA: Springer-Science-Business Media, B.V.
- Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). Passive Treatment of Polluted Mine Waters. En P. L. Younger, S. A. Banwart, & R. S. Hedin, *Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation*. USA: Springer-Science+Business Media, B.V.
- Zachara, J. M., Kittrick, J. A., & Harsh, J. B. (1988). The Mechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica*.
- Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., Brant, D. L., Sterner, P. L., & Lovett, R. J. (1997). Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels . *Journal of Environmental Quality* .