



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Capacidad de hidróxidos de hierro para adsorber Cd,
Cu, Mn y Zn en la neutralización de una solución
ácida**

TESIS

Para obtener el título de

Ingeniero de Minas y Metalurgista

PRESENTA

Luis Jaime Muñiz Zaragoza

DIRECTOR DE TESIS

M.I. José Enrique Santos Jallath



Ciudad Universitaria, CD. Mx., 2019

A mi mejor amiga, compañera y pareja Adriana; por su apoyo incondicional, sus consejos plenos de sabiduría, sus enseñanzas en los momentos más difíciles y sobre todo, por confiar ciegamente en mí y darme luz para lograr mis metas.

A mi madre Susana; por otorgarme la mejor dicha de todas: vivir. Por demostrarme su amor día con día, por ser fiel en todo momento, por aconsejarme por cada acto de mi vida, te amo mamá.

A mi padre Jorge; por demostrarme su interés en mi vida académica, por enseñarme el camino de la responsabilidad, por educarme con sencillez, por enseñarme que la vida no es fácil pero sería un error no vivirla.

A mis hermanas Paola e Itzel; por ser mi pilar para seguir adelante, por regalarme momentos inolvidables y sonrisas pegajosas y por tolerarme en todo momento.

Al ministro Fernando Franco, su esposa Pilar y su familia; por brindarme todo su apoyo en la mayor parte de mi estadía en la facultad, por sus sabias palabras y consejos atinados en toda situación y por los momentos que se tomaron al lado mío y de mi familia.

Si quieres triunfar, no te quedes mirando la escalera. Empieza a subir, escalón por escalón, hasta que llegues arriba.

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la UNAM (PAPIIT) IN114716 “Evaluación de los procesos geoquímicos que controlan la movilidad de metales pesados retenidos en los sedimentos de un sistema de tratamiento de drenaje ácido de mina con roca caliza”.

Especial agradecimiento al Mtro. José Enrique Santos Jallath por haber dirigido el presente proyecto de tesis, por su apoyo incondicional en mi desarrollo profesional, por la confianza brindada durante mi estadía en la facultad y por sus consejos que han brotado frutos en mi formación académica, por ser un gran ejemplo a seguir y un excelente profesor. Gracias.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ingresar a esta casa de estudios y a la Facultad de Ingeniería por haber sido mi segunda casa, formándome académicamente y otorgándome todas las facilidades para adquirir el conocimiento necesario para emerger a mi vida profesional.

A mis sinodales: Ing. Guadalupe Contreras Ordaz, M.I. Ana Alejandrina Castro Rodríguez, M.C. José de Jesús Huevo Casillas y Dr. Francisco Martín Romero; por haber colaborado mediante ideas y aclaraciones en este trabajo, por haber revisado con detalle el mismo y haber realizado aportaciones para su mejora. A los laboratorios:

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

A mis profesores que a lo largo de mi estadía en la facultad han inculcado en mí valores y ética profesional, por haberme transmitido sus conocimientos, por haberme brindado su amistad y por haberme formado de la mejor forma posible, a todos ellos, gracias.

A mi familia, por haberme apoyado incondicionalmente hasta el último momento, por tener el coraje de mantener la frente en alto aun cuando el panorama se complicaba, por brindarme su cariño y amor sincero, por creer en mí y depositarme su confianza, por formarme personalmente e inculcarme la mejor educación, por ser mi mano derecha. Gracias.

A mis amigos, por su amistad incondicional, por sus consejos fructíferos, por levantarme en cada caída y por haberme dado los mejores momentos de mi vida, por compartir a mi lado, muchas gracias.

CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
RESUMEN	X
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	2
2.1 Primeras pruebas de agitación por lotes	2
2.2 Segundas pruebas de agitación por lotes	3
2.3 Caracterización de los precipitados de hierro.....	7
3 MARCO TEÓRICO.....	10
3.1 Generación del DAM	10
3.1.1 Caracterización.....	10
3.1.2 Reacciones de generación.....	10
3.1.3 Comportamiento de los hidróxidos de hierro en soluciones ácidas	12
3.2 Neutralización del DAM	16
3.2.1 Carbonatos	17
3.2.2 Silicatos.....	18
3.3 Formación de minerales secundarios de hierro.....	19
3.3.1 Minerales de sulfato solubles	20
3.3.2 Minerales de sulfato menos solubles.....	20
3.3.3 Óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos	20
3.3.4 Minerales de carbonato	21
3.3.5 Arseniatos.....	21
3.4 Adsorción de metales.....	21
3.5 Adsorción de cationes en hidróxidos de hierro	22
4 METODOLOGÍA.....	24
4.1 Planteamiento de la experimentación	24
4.2 Obtención de precipitados de hidróxido de hierro.....	25
4.3 Preparación de las disoluciones	26

4.4 Pruebas de adsorción	28
4.4.1 Objetivo	28
4.4.2 Procedimiento	29
4.5 Análisis.....	30
4.5.1 Manejo de las muestras líquidas.....	30
4.5.2 Manejo de las muestras sólidas	31
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
5.1 Caracterización mineralógica de los precipitados de hierro.....	33
5.2 Pruebas de adsorción	33
5.3 Adsorción de metales en los hidróxidos de hierro.....	39
5.4 Identificación de metales adsorbidos en el hidróxido de hierro	47
5.5 Asociación mineralógica en los precipitados hierro	58
6 Conclusiones.....	60
BIBLIOGRAFÍA.....	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 pH, CE y concentración de elementos traza en las soluciones después de la neutralización (Goslinga, 2015).	3
Tabla 2-2 Concentraciones de metales de las soluciones de referencia (Salvador, 2016).	7
Tabla 2-3 Concentraciones de metales de las soluciones de DAM neutralizado (Salvador, 2016). ...	8
Tabla 3-1 Mineralogía de residuos mineros de acuerdo a su tipo de roca (Montero et al., 2004). .	19
Tabla 4-1 Concentraciones de referencia para la solución sintética.	24
Tabla 4-2 Cantidades de sal metálica para preparar la disolución de la concentración 1 (C1).	26
Tabla 4-3 Cantidades de sal metálica para preparar la disolución de la concentración 2 (C2).	27
Tabla 4-4 Claves utilizadas en las pruebas de adsorción.	29
Tabla 5-1 Caracterización mineralógica de los precipitados de hierro	33
Tabla 5-2 Parámetros iniciales lote 1 Tabla 5-3 Parámetros finales lote 1	33
Tabla 5-4 Parámetros iniciales Lote 2 Tabla 5-5 Parámetros finales Lote 2	34
Tabla 5-6 Parámetros iniciales Lote 3 Tabla 5-7 Parámetros finales Lote 3	35
Tabla 5-8 Parámetros iniciales Lote 4 Tabla 5-9 Parámetros finales Lote 4.....	36
Tabla 5-10 Parámetros iniciales Lote 5 Tabla 5-11 Parámetros finales Lote 5	37
Tabla 5-12 Parámetros iniciales Lote 6 Tabla 5-13 Parámetros finales Lote 6	38
Tabla 5-14 Claves de las disoluciones recuperadas.	40
Tabla 5-15 Porcentaje de adsorción del Cd por HFe (Hidróxidos de Hierro).	41
Tabla 5-16 Porcentaje de adsorción del Cu por HFe.	42
Tabla 5-17 Porcentaje de adsorción del Zn por HFe.	43
Tabla 5-18 Porcentaje de adsorción del Mn por HFe.....	44
Tabla 5-19 Concentraciones de Cd, Cu, Mn y Zn en una muestra con los elementos en conjunto posterior a la prueba de agitación.	45
Tabla 5-20 Porcentajes de adsorción de Cd, Cu, Mn y Zn por HFe.	46
Tabla 5-21 Concentración de Cd adsorbido en los H-Fe.	48
Tabla 5-22 Concentración de Cu adsorbido en los H-Fe.	50
Tabla 5-23 Concentración de Zn adsorbido en los H-Fe.	52
Tabla 5-24 Concentración de Mn adsorbido en los H-Fe.....	54
Tabla 5-25 Concentración de la mezcla de los elementos adsorbidos en los H-Fe.	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Diseño experimental del proceso de agitación en dos etapas (Hernández, 2015).....	4
Figura 2-2 Concentración de Al en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).	4
Figura 2-3 Concentración de Cu en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).	5
Figura 2-4 Concentración de Fe en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).	5
Figura 2-5 Concentración de Cd en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).	5
Figura 2-6 Concentración de Mn en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).	6
Figura 2-7 Concentración de Zn en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).	6
Figura 2-8 Micrografía y espectro de los precipitados obtenidos mediante MEB-EDS (Hernández, 2015).	7
Figura 2-9 Potencial de carga cero de la roca caliza (Salvador, 2016).	9
Figura 2-10 Potencial de carga cero del sedimento (Salvador, 2016).....	9
Figura 3-1 Especies en solución presentes en el sistema Fe(III) – H ₂ O a 25°C como una función de la concentración de hierro y el pH.	12
Figura 3-2 Diagrama log C – pH. Sistema Fe (III)-OH- (10 ⁻² M).....	15
Figura 3-3 Diagrama de adsorción para cationes y aniones sobre un mineral óxido-metálico (Lottermoser, 2007).	22
Figura 3-4 Gráfica de correlación de cationes de sus primeras constantes de hidrólisis, frente a constantes de superficie intrínseca (Langmuir, 1997).	22
Figura 4-1 Preparación de los precipitados de hidróxidos de hierro.	25
Figura 4-2 Disoluciones de la concentración C1 preparadas.	27
Figura 4-3 Disoluciones de la concentración C2 preparadas.	28
Figura 4-4 Procedimiento de las pruebas de adsorción.....	30
Figura 5-1 pH de las disoluciones del Lote 1.	34
Figura 5-2 pH de las disoluciones del Lote 2.	35
Figura 5-3 pH de las disoluciones del Lote 3.	36
Figura 5-4 pH de las disoluciones del Lote 4.	37
Figura 5-5 pH de las disoluciones del Lote 5.	38
Figura 5-6 pH de las disoluciones del Lote 6.	39
Figura 5-7 Porcentaje de adsorción del cadmio en las disoluciones 1 y 2.	41
Figura 5-8 Porcentaje de adsorción del cobre en las disoluciones 1 y 2.....	42
Figura 5-9 Porcentaje de adsorción del zinc en las disoluciones 1 y 2.....	43
Figura 5-10 Porcentaje de adsorción del manganeso en las disoluciones 1 y 2.	44

Figura 5-11 Porcentaje de adsorción de cada elemento en la disolución en conjunto de la concentración 1.....	47
Figura 5-12 Porcentaje de adsorción de cada elemento en la disolución en conjunto de la concentración 2.....	47
Figura 5-13 Comportamiento del Cd adsorbido en los H-Fe.....	49
Figura 5-14 Diagrama de Eh-pH de un sistema formado por Cd, Fe y S (Santos et al., 2017).	49
Figura 5-15 Comportamiento del Cu adsorbido en los H-Fe.....	51
Figura 5-16 Diagrama de Eh-pH de un sistema formado por Cu, Fe y S (Santos et al., 2017).	51
Figura 5-17 Comportamiento del Zn adsorbido en los H-Fe.....	53
Figura 5-18 Diagrama de Eh-pH de un sistema formado por Zn, Fe y S (Santos et al., 2017).	53
Figura 5-19 Comportamiento del Mn adsorbido en los H-Fe.	55
Figura 5-20 Diagrama de Eh-pH de un sistema formado por Mn, Fe y S (Santos et al., 2017).....	55
Figura 5-21 Comportamiento de la mezcla de los elementos adsorbidos en los H-Fe en la concentración 1.....	57
Figura 5-22 Comportamiento de la mezcla de los elementos adsorbidos en los H-Fe en la concentración 2.....	57
Figura 5-23 Fotomicrografía de MEB-EDS de los precipitados de hierro de la concentración 1	58
Figura 5-24 Asociación del Cd, Mn y Zn con el Fe en la concentración 1	58
Figura 5-25 Fotomicrografía de MEB-EDS de los precipitados de hierro de la concentración 2	59
Figura 5-26 Asociación del Cu, Cd, Zn y Mn con el Fe en la concentración 2	59

RESUMEN

El presente trabajo describe la evaluación de la capacidad de adsorción que tienen el hidróxido de hierro con metales divalentes presentes en una disolución sintética con la concentración y acidez de una solución ácida similar al DAM de minera Tizapa.

En trabajos anteriores, se identificó la concentración de: Cu [22 mg/L], Cd [8 mg/L], Mn [62mg/L] y Zn [412 mg/L] en el DAM de Tizapa, con estos valores de referencia, se prepararon disoluciones sintéticas, obteniendo una disolución por elemento y una con el conjunto de los mismos y un segundo lote de disoluciones con 2.5 veces la concentración de referencia con el objetivo de evaluar si a mayor concentración se mantiene la misma capacidad de adsorción.

Como agente adsorbente se decidió utilizar hidróxidos de hierro debido a que en la unidad minera se identificó la presencia de los mismos; los hidróxidos fueron creados a partir del sulfato férrico amoniacal ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) realizando una titulación con hidróxido de sodio (NaOH) 1N hasta un pH cercano a 5 en donde teóricamente precipita todo el hierro presente en la solución. Los hidróxidos de hierro se pusieron en contacto con cada una de las disoluciones con una relación de 40 mL de solución por cada 2 gramos del hidróxido de hierro a pH 3.5, el proceso fue repetido para obtener la misma cantidad de muestras pero elevándoles el pH a 4.5 y 6. Todas las disoluciones fueron puestas en agitación a 200 rpm durante 24 horas y posterior a ello se midió el potencial óxido-reducción, temperatura y pH de cada muestra, posteriormente se filtró cada disolución recuperando el precipitado formado durante la agitación y se almacenó en bolsas de polietileno y las disoluciones filtradas se recuperaron en envases sellados y puestos en refrigeración para su análisis por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), Difracción de Rayos X y Fluorescencia de Rayos X.

Después del análisis se obtuvieron resultados de hasta 98.5% de adsorción para el Cu, 45.7% para el Cd, 25.4% para el Mn y 41.62% para el Zn. Finalmente se identificaron las asociaciones mineralógicas de los precipitados de hierro al final de cada muestra por medio de microscopía electrónica de barrido y se observó que los elementos removidos de la disolución, fueron adsorbidos por los hidróxidos de hierro.

ABSTRACT

This thesis describes the evaluation of the adsorption capability of the iron hydroxide in presence of divalent metals in a synthetic dissolution with the concentration and acidity levels of an acid solution similar to Tizapa's mining company AMD.

In previous thesis, concentrations of Cu [22 mg / L], Cd [8 mg / L], Mn [62mg / L] and Zn [412 mg / L] in Tizapa's AMD were identified. Different synthetic dissolutions were prepared using these reference values in this thesis; the set of samples were prepared as follows: the first batch with all the elements and one per each element, and also second batch with 2.5 times the reference concentration to assess if the same adsorption capability was maintained at a higher concentration.

Iron hydroxides were chosen as the adsorbent reagent because their presence in the mine was detected; the hydroxides were created from ammoniac ferric sulfate ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), by performing a titration with sodium hydroxide (NaOH) 1N to a pH close to 5 where, in theory, all the iron present in the solution precipitates. The iron hydroxides were mixed with each dissolution with a ratio of 40 mL of solution per 2 gr of iron hydroxide at a pH equal to 3.5; the process was repeated to get the same number of samples but increasing the pH to 4.5 and 6. All dissolutions were stirred at 200 rpm for 24 hours and then their oxide-reduction potential, temperature and pH of each sample were recorded, subsequently each dissolution was filtered recovering the precipitate formed during the stirring and was stored in polyethylene bags, the filtered dissolutions were recovered in sealed recipients and refrigerated for their analysis by Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), X-ray Diffraction and X-ray Fluorescence.

As a result of the analysis 98.5% of adsorption for Cu, 45.7% for Cd, 25.4% for Mn and 41.62% for Zn were obtained. Finally, mineralogical associations of the iron precipitates were identified at the end of each sample using Scanning Electron Microscopy (SEM), observing that the elements removed from the solution were adsorbed by the iron hydroxides.

1 INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (DAM) es un problema común en la minería, presentando un riesgo significativamente adverso en el medio ambiente, principalmente en suelos, aguas subterráneas y superficiales, elevando el costo de tratamiento de agua y pudiendo dañar estructuras de concreto y metal (Jacobs et al., 2014). El DAM se origina cuando un mineral sulfuroso entra en contacto con el oxígeno y la humedad atmosférica (Grande J. J. et al., 2000), provocando un complejo mecanismo de oxidación y produciendo agua ácida con sulfatos, metales pesados y metaloides (Grande J. J., 2016).

El trabajo que a continuación se presenta, reside en una problemática surgida en la unidad Minera Tizapa S.A. de C.V., en donde actualmente se tiene presencia del DAM y este es manejado por un sistema de tratamiento activo para neutralizar el agua hasta valores de $\text{pH}=6.5$ para reutilizarla en el proceso; sin embargo, un sistema como el que actualmente se lleva a cabo generaría grandes costos a futuro, pensando en el cierre de la mina. Por ello es que se ve favorable colocar un sistema pasivo que pueda disminuir costos a largo plazo y cumplir con la neutralización del DAM.

Un sistema de canales abiertos con roca caliza se utiliza para transportar el DAM a cierta distancia antes o durante el tratamiento (Jacobs et al., 2014). La caliza está mayormente compuesta de carbonatos, generalmente de calcita (CaCO_3), aunque también puede contener en pequeñas cantidades minerales como arcilla, hematita, siderita, cuarzo y silicatos.

Al hacer pasar el DAM por la roca caliza, se consume la calcita y se produce el ión bicarbonato (HCO_3) que se encarga de elevar el pH, pero también surgen cambios en los filosilicatos como una mica que se altera a una arcilla. Al momento de elevarse el pH se precipitan los metales divalentes (Cu, Cd, Mn y Zn), siendo el hierro el primer metal que precipita formando hidróxidos de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Appelo & Postma, 2005), que cubrirán a la roca caliza quitándole área de contacto con el DAM.

El objetivo de este trabajo se enfoca en identificar en qué medida la formación de hidróxidos de hierro contribuye a la retención de metales divalentes en la neutralización del DAM estableciendo parámetros como neutralizar el agua hasta $\text{pH}=6$, dónde teóricamente se asegura la precipitación completa de los hidróxidos de hierro y así garantizar evaluar la adsorción de los metales divalentes causada únicamente por los hidróxidos de hierro.

2 ANTECEDENTES

El presente trabajo está desarrollado como parte del proyecto que se generó al identificar la presencia de drenaje ácido en la Mina Tizapa (Gatica y Santos, 2003); donde se ha realizado una caracterización del DAM y de las rocas asociadas: filita, caliza y esquisto (Cervantes, 2014); se han identificado los puntos de generación del DAM y el volumen que se produce del mismo (Neri, 2014); se ha evaluado la capacidad de neutralización para el DAM con las rocas asociadas: caliza, filita y esquisto (Goslinga, 2015); se ha medido la eficiencia de neutralización del DAM y la remoción de metales pesados con rocas carbonatadas mediante pruebas de agitación (Hernández, 2015); y se ha hecho una caracterización de los precipitados de hierro generados en pruebas de agitación de drenaje ácido con rocas carbonatadas y su influencia en la retención de metales pesados (Salvador, 2016).

2.1 Primeras pruebas de agitación por lotes

En el trabajo presentado por Goslinga (2015) se analizó la capacidad de tres tipos de rocas (filita, esquisto y caliza) asociadas al yacimiento de la mina de Tizapa, para neutralizar el DAM generado por la misma. Se realizaron tres etapas de pruebas de agitación en lotes, los cuales se prepararon variando parámetros, como las relaciones sólido-líquido (roca-DAM), las granulometrías de las muestras de roca y diferentes tiempos de agitación; así como la agitación de una misma muestra de DAM con un sólo tipo de roca o varios tipos de rocas.

Posterior a las agitaciones se analizó la calidad de las soluciones determinando su pH y conductividad eléctrica, así como su capacidad de remoción de metales pesados y metaloides contenidos en el DAM. En este trabajo se identificó que el Fe, Cu y Al son eliminados completamente a valores de pH de 4.4 a 4.97, mientras que el Cd, Mn y Zn comienzan a disminuir su concentración a valores de pH superiores a 6 y es hasta valores de 8.39 en donde el 100% de Cd, 99% de Zinc y 97 % de Mn son eliminados de la solución (Tabla 2-1).

Finalmente se especificó que es posible elevar el pH a valores alrededor de 8, sin embargo se requiere material fino con una baja relación sólido-líquido (1:5) y varias horas de agitación utilizando únicamente roca caliza, por lo que se decidió tratar el DAM primeramente con filitas para eliminar Fe, Cu y Al y posteriormente tratar con caliza para eliminar Cd, Mn y Zn.

Tabla 2-1 pH, CE y concentración de elementos traza en las soluciones después de la neutralización (Goslinga, 2015).

Muestra	pH	CE(mS)	Ppm (mg/L)							
			Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Si	Sr	Zn
		LD (mg/L)	0.08	0.02	0.122	0.01	0.007	0.10	0.008	0.007
Caliza-1	6.5	7.1	<LD	1.7	<LD	<LD	2.5	5.9	2.00	240.9
Caliza1-D	6.2	7.3	<LD	1.8	<LD	<LD	2.4	7.9	1.9	255.1
Filita-1	5	7.3	<LD	1.8	<LD	<LD	2.3	11.9	2.8	268.9
Filita-2	4.7	7.4	<LD	2.6	0.1	1.8	3.6	21.8	2.9	319.3
Blanco	2.5	8	18.8	2	2.2	115.9	2.3	21.1	1.6	292.7

2.2 Segundas pruebas de agitación por lotes

Al haber identificado con Goslinga (2015) la capacidad de neutralización del DAM, se decide realizar una segunda prueba de agitación por lotes para medir la eficiencia de neutralización y remoción de metales pesados utilizando roca filita y caliza y con ello determinar el volumen de drenaje ácido tratado por unidad de masa (Hernández, 2015).

En el trabajo realizado por Hernández (2015), se realizaron tres pruebas de agitación por lotes que consistieron en hacer interactuar la roca con el DAM en una agitación continua a diferentes intervalos de tiempo. En la primera agitación utiliza roca filita con DAM logrando elevar el pH a valores de 6.04 aunque esta disminuyó su eficiencia conforme se trataba más solución llegando a valores de pH de 4.71, concluyendo que con 1 kg de roca se pueden tratar 29 L de DAM.

En la segunda prueba de agitación se utilizó roca caliza con la solución ya tratada con la filita llevando valores de pH de 5.61 a 6.68, definiendo que por cada kg de caliza se puede tratar 13 L de DAM. La tercera prueba fue una combinación de roca filita y caliza, tratando primero el DAM con roca filita en una agitación continua durante dos horas, llegando a pH por arriba de 5 y precipitando Fe, Al y Cu; posteriormente esa solución tratándola con roca caliza en una agitación continua durante ocho horas, llegando a pH por arriba de 7 y removiendo parte del Cd, Mn y Zn (Figura 2-1).

Al final de la primera y segunda prueba, se caracterizó el residuo sólido con microscopía electrónica de barrido; y en la última prueba se determinaron los elementos traza mediante espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma por inducción (ICP-EOS) (Figura 2-2 a Figura 2-7).

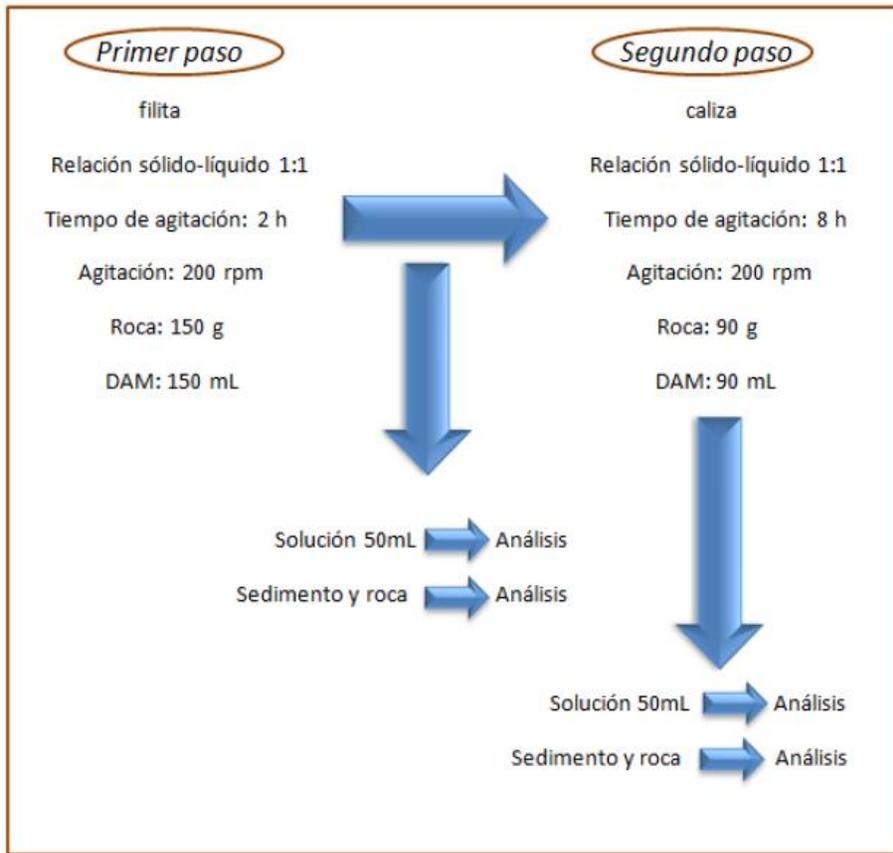


Figura 2-1 Diseño experimental del proceso de agitación en dos etapas (Hernández, 2015).

Aluminio

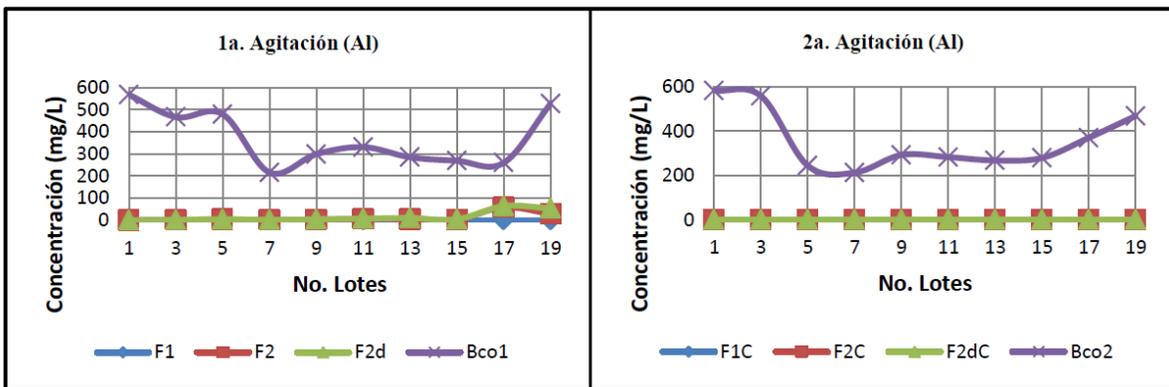


Figura 2-2 Concentración de Al en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).

Cobre

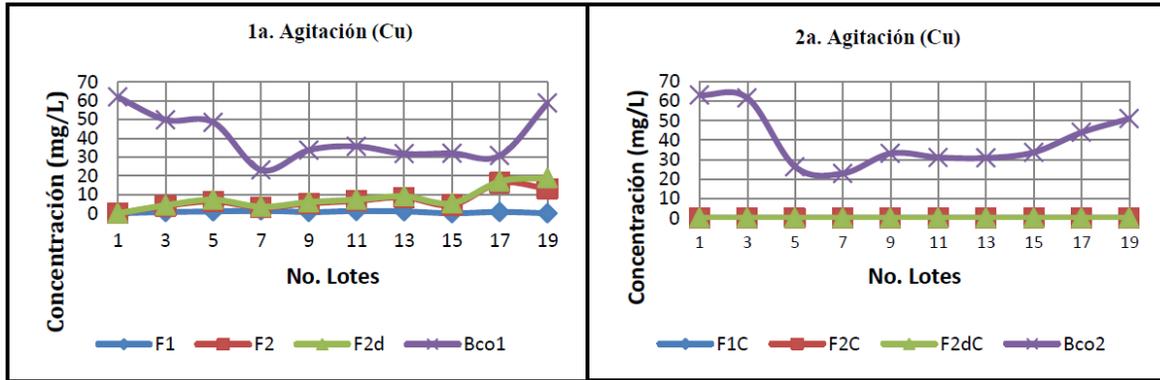


Figura 2-3 Concentración de Cu en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).

Hierro

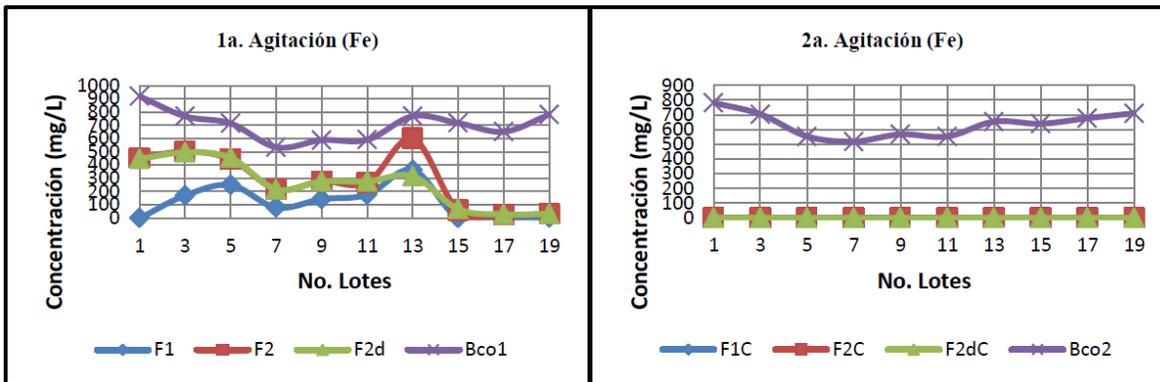


Figura 2-4 Concentración de Fe en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).

Cadmio

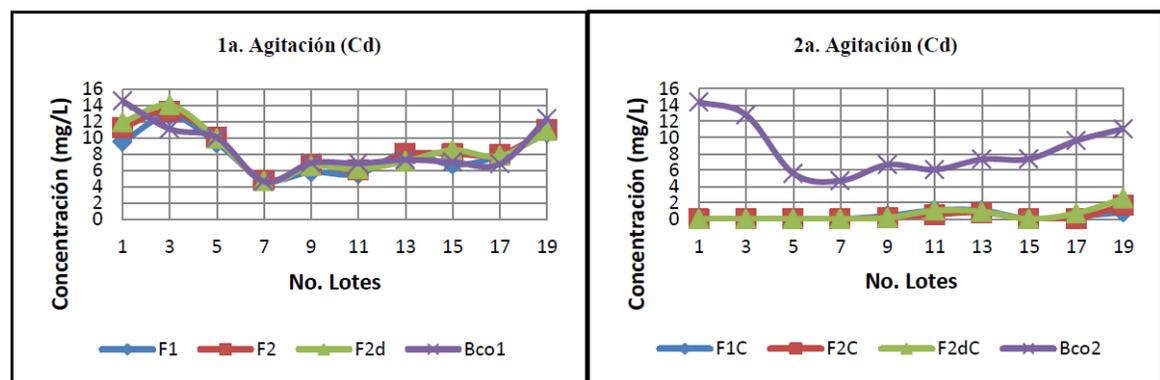


Figura 2-5 Concentración de Cd en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).

Manganeso

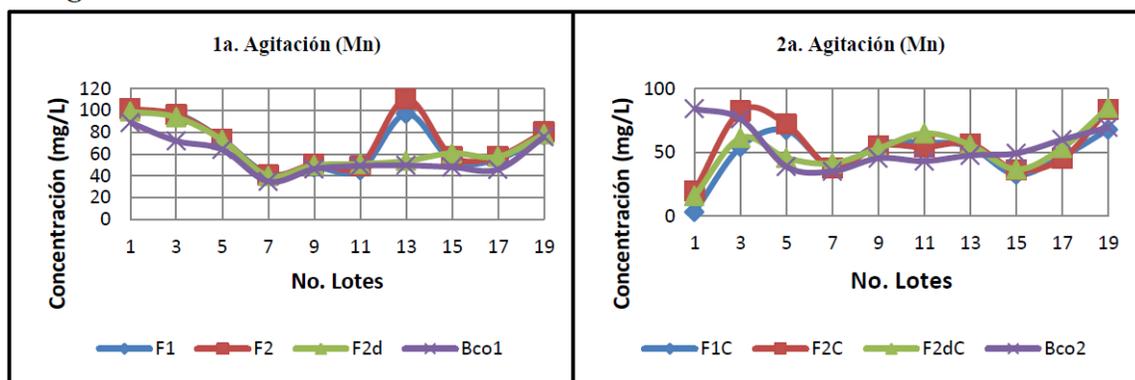


Figura 2-6 Concentración de Mn en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).

Zinc

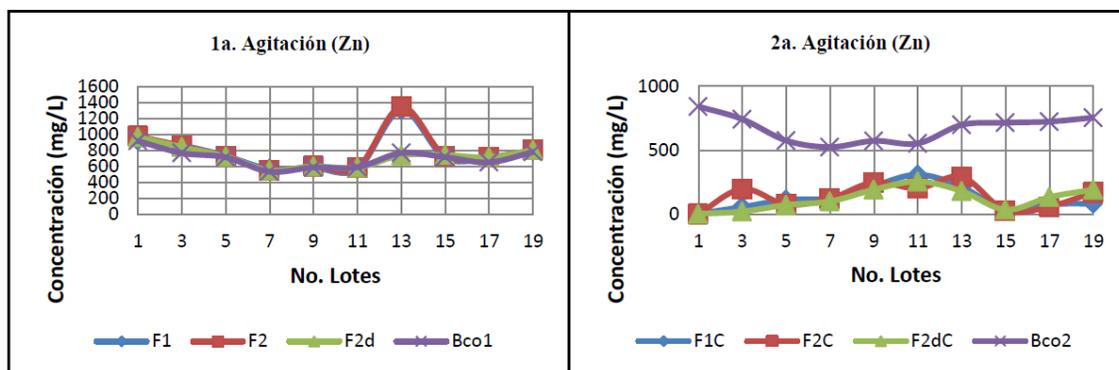


Figura 2-7 Concentración de Zn en las muestras de filita (F1, F2 y F2d) y caliza (Bco) en la 1ª y 2ª agitación (Hernández, 2015).

Por lo tanto Hernández (2015) justifica que la cantidad de elementos eliminados durante la neutralización detectados por Goslinga (2015) quedan con los precipitados generados al aumentar el pH del DAM con roca filita y caliza. Por tal motivo se continua a identificar de que forma son eliminados dichos elementos de la solución, por lo que se observa una primera aproximación por medio de microscopía electrónica de barrido la presencia de Fe, S, Zn, Al, Ca (Figura 2-8); donde se puede hacer una primera relación de presencia de hidrosulfatos de hierro (S-Fe), Micas (Si-Al-Ca) y yeso (Ca-S). Según la literatura, se ha registrado que los hidrosulfatos cristalizan en un fase amorfa como hidróxidos de hierro y las micas que se alteran a arcillas, suponiendo una adsorción de metales pesados por estos cristales.

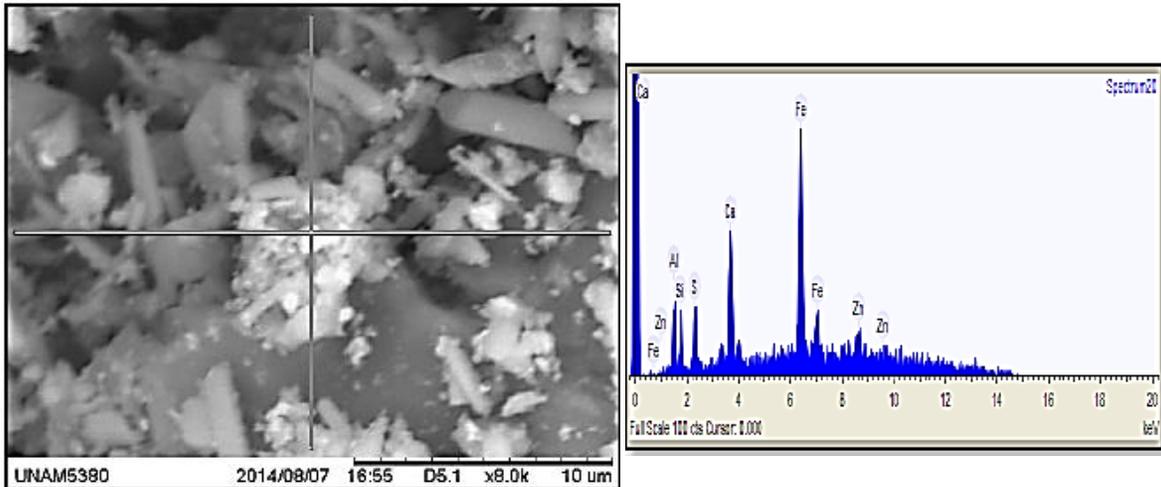


Figura 2-8 Micrografía y espectro de los precipitados obtenidos mediante MEB-EDS (Hernández, 2015).

2.3 Caracterización de los precipitados de hierro

En el trabajo presentado por Salvador (2016), se evaluó la formación de precipitados de hierro en el proceso de neutralización del DAM. Se realizaron pruebas de agitación solo con drenaje ácido con la finalidad de evaluar la influencia de los sólidos suspendidos en el DAM obteniendo unas concentraciones promedio de las soluciones analizadas (Tabla 2-2). Posteriormente se hicieron pruebas de agitación con drenaje ácido y roca caliza, con el propósito de evaluar la eliminación de metales pesados, así como los sedimentos que se formaron en el proceso de neutralización (Tabla 2-3).

Tabla 2-2 Concentraciones de metales de las soluciones de referencia (Salvador, 2016).

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

Tabla 2-3 Concentraciones de metales de las soluciones de DAM neutralizado (Salvador, 2016).

Lote	Clave	Fe	Al	Cu	Cd	Mn	Zn
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	Inicial	2310.05	179.54	20.70	8.60	63.28	313.13
Lote 1	N1B-S	<LD	<LD	<LD	<LD	29.740	152.193
Lote 2	N2B-S	<LD	<LD	<LD	<LD	50.073	138.523
Lote 3	N3B-S	<LD	<LD	<LD	<LD	69.906	531.919
Lote 4	N4B-S	<LD	<LD	<LD	0.183	77.903	600.085
Lote 5	N5B-S	<LD	<LD	<LD	0.289	66.845	159.538

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

Finalmente se recuperó el sedimento, el cual junto con la caliza se caracterizó mediante la medición de carga cero; se determinó que tienen carga negativa a valores de pH que van de neutros a alcalinos y por ello tienen capacidad de atraer a sus superficies cationes metálicos (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} y Zn^{2+}) (Figura 2-9 y Figura 2-10). También se realizó Difracción de Rayos X, donde se identificó la presencia de yeso ($Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$) formado por la interacción de la disolución de la calcita y los sulfatos o calcita, plagioclasas y filossilicatos, los cuales pueden adsorber los metales en solución. Se encontraron minerales secundarios como la coquimbita ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$), goethita ($FeO(OH)$) y trazas de alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) cuya capacidad de retener metales por fenómenos de adsorción ha sido ampliamente estudiada. Se identificó una formación de recubrimiento sobre la superficie de la caliza de hidróxidos de hierro eliminando el 100% de hierro en la formación de este precipitado; y se midió un porcentaje eliminación para Cd, Mn y Zn, posiblemente ocurrido por adsorción sobre los hidróxidos de hierro ya que no se logró obtener valores de pH superiores a 8 en los cuales pueden precipitar dichos metales.

Por lo tanto, a lo largo del trabajo que se ha realizado desde Gatica y Santos (2003) hasta la fecha, se sabe que en la eliminación de metales divalentes durante la neutralización del DAM con roca filita y caliza actúan cuatro fenómenos: precipitación de metales, intercambio iónico, co-precipitación y adsorción por hidróxidos de hierro y arcillas. El fin de este trabajo es evaluar la capacidad que tienen los hidróxidos de hierro para adsorber metales divalentes como Cu, Cd, Mn y Zn en la neutralización de una solución ácida; a la

par de este trabajo, se está realizando la evaluación de la capacidad de las arcillas para adsorber metales pesados en una solución ácida.

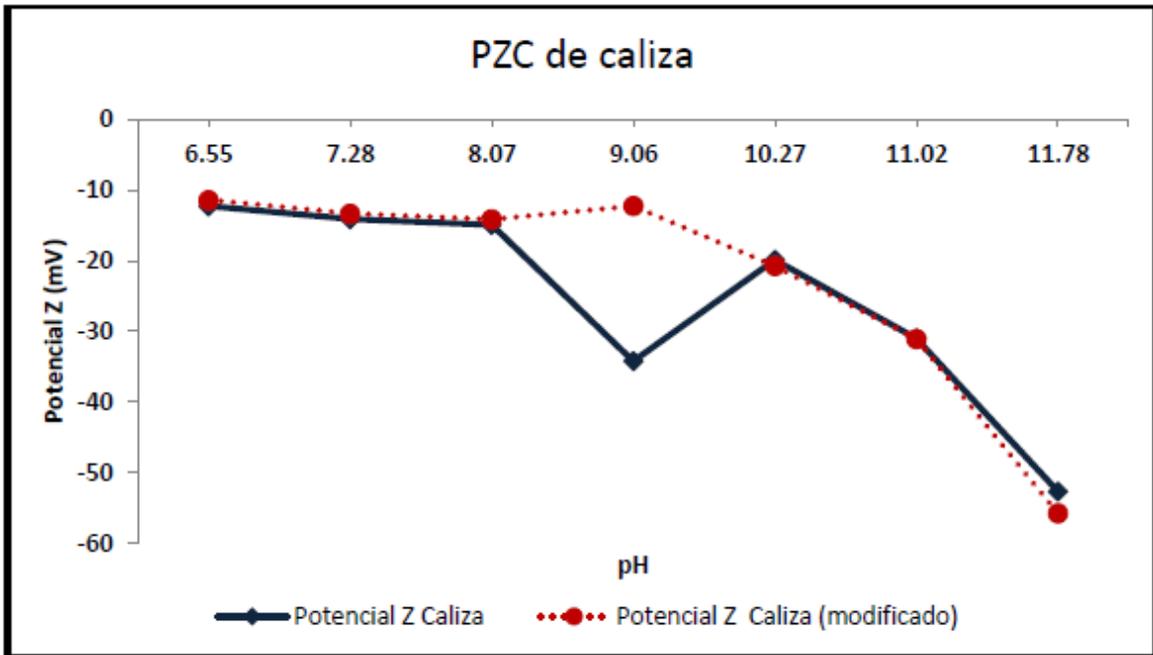


Figura 2-9 Potencial de carga cero de la roca caliza (Salvador, 2016).

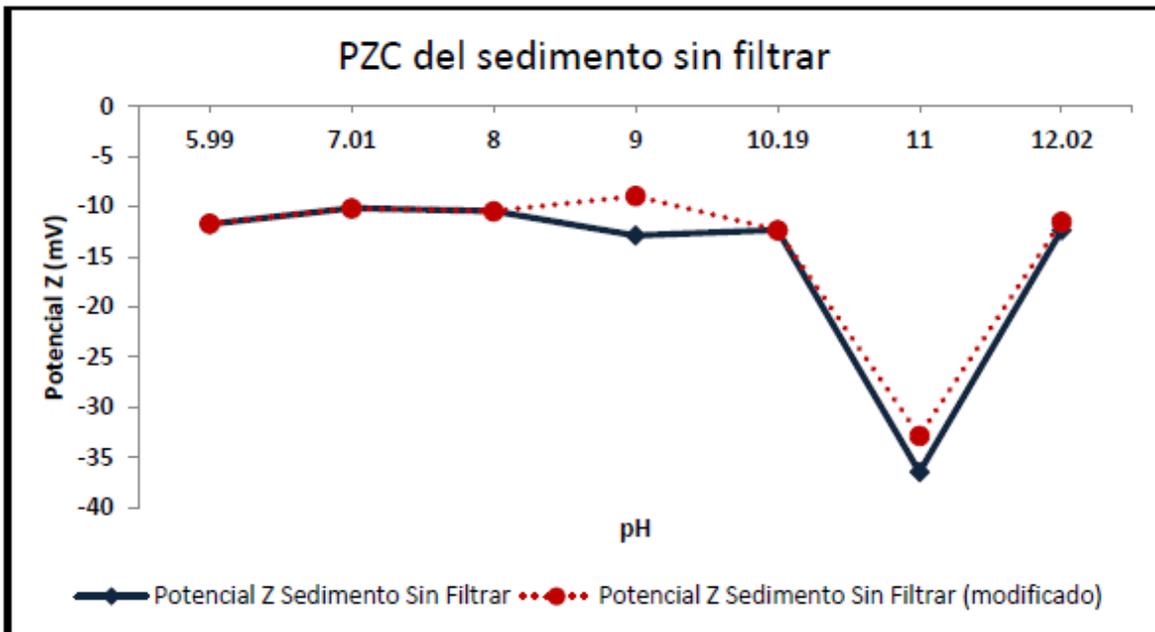


Figura 2-10 Potencial de carga cero del sedimento (Salvador, 2016).

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Generación del DAM

Durante la explotación de ciertos yacimientos minerales (sulfuros polimetálicos, hierro y carbón) con concentraciones altas de sulfuros, el mineral queda expuesto a la meteorización (Santomartino y Webb, 2007). Al entrar en contacto el mineral con agua y aire se produce una reacción generando ácido sulfúrico, disminuyendo el nivel de acidez a un punto en donde algunas bacterias como *Thiobacillus ferrooxidans* pueden aparecer acelerando los procesos de oxidación y acidificación, lixiviando aún más los residuos de metales de desecho (Rockefeller, 2006).

La oxidación de minerales de hierro como la pirita (FeS_2) y otros sulfuros, favorecen la formación de protones (H^+) en el agua de mina, generando acidez en el agua. La oxidación de minerales sulfurados no solo genera el DAM, también permite la liberación en forma soluble de sulfatos (SO_4^{2-}) y metales como Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Cr, Ni, Hg; metaloides como As, Sb y elementos como Al, Mn, Si, Na, K, Mg y Ba (Aduvire, 2006).

3.1.1 Caracterización

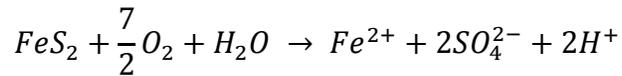
Una adecuada caracterización del DAM debe incluir la medida precisa y representativa del caudal y al menos los parámetros químicos siguientes: pH in situ, pH en laboratorio, alcalinidad total, acidez o alcalinidad neta (expresadas todas como $CaCO_3$); además de contenidos de Fe^{3+} , Fe_{Total} , Al , Mn , SO_4^{2-} y conductividad (Hyman y Watzlaf, 1995). Es deseable analizar también el Ca, Mg, Na, Cl, K, Br y Zn, lo que permite en la mayoría de los casos efectuar un correcto balance iónico. El conjunto de estas medidas se ha de registrar al menos durante un año hidrológico (López et al., 2002).

3.1.2 Reacciones de generación

La formación del DAM tiene lugar a partir de la oxidación química de los sulfuros, acelerada en muchos casos por la intervención bacteriana. Los principales elementos que intervienen en su generación son:

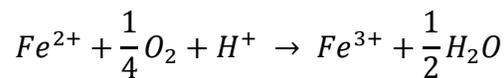
- Minerales sulfurosos
- Bacterias y temperatura
- Agua o humedad de la atmósfera
- Un oxidante, particularmente oxígeno proveniente del aire o de procedencia química

La EPA (Agencia de Protección Ambiental por sus siglas en inglés)(1994), explica las reacciones de generación del DAM a partir de la oxidación de la pirita (FeS_2), debido a que es uno de los minerales más comunes que acompañan a las menas de interés económico. La pirita al entrar en contacto con agua y oxígeno, forma un ion ferroso, sulfato e hidrógeno (Ecuación 3.1).



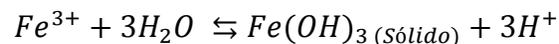
Ecuación 3.1

Los compuestos disueltos Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ representan un incremento en el total de los sólidos disueltos y de la acidez del agua, a menos que sea neutralizado el incremento de la acidez estará asociado con una disminución del pH (Aduvire, 2006). Si el medio en el que se encuentra es suficientemente oxidante, muchos de los iones ferrosos se oxidarán en iones férricos (Ecuación 3.2).



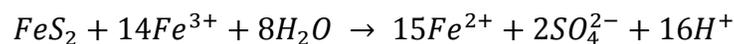
Ecuación 3.2

A valores de pH entre 3.5 a 4.5 el ion férrico es catalizado por la bacteria *Metallogenium* y a pH por debajo de 3.5 la reacción es catalizada por la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* (Aduvire, 2006). Por lo general, a pH entre 2.3 a 3.5 el ion férrico por hidrólisis precipita como hidróxido $Fe(OH)_3$, lo que provoca un descenso del pH (Ecuación 3.3). Pero esta ecuación química es reversible, y por lo tanto si se pudiera incrementar el pH, el hierro liberado por la hidrólisis regresaría en su forma de Fe^{3+} permitiéndole por su carga positiva adsorber otros elementos metálicos con carga negativa conforme se incrementa su pH.



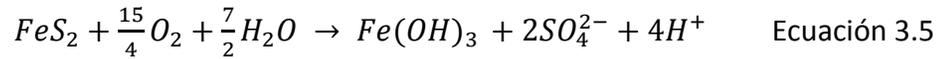
Ecuación 3.3

Algunos cationes férricos (Fe^{3+}) que no precipitan en la solución, catalizan la oxidación de la pirita y formar nuevamente iones ferrosos, sulfato e hidrógeno (Ecuación 3.4).

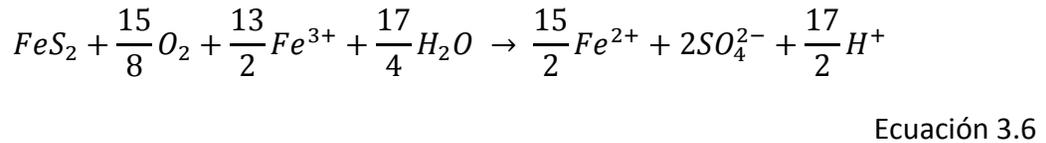


Ecuación 3.4

Basados en estas reacciones básicas simplificadas, la generación ácida que produce el hierro de la pirita el cual eventualmente precipita como $Fe(OH)_3$ puede ser representada por la siguiente reacción:



Por lo tanto, la reacción final para estabilizar el ion férrico formado a partir de la oxidación de la pirita, sería:



Otros minerales sulfurosos, tales como la calcosina (Cu_2S) que tiene diferente relación de oxidación, reacciona de forma diferente a la pirita, marcasita y pirrotina (sulfuros con cristalización framboidal) que son fáciles de oxidarse (Skousen et al., 1998), por lo tanto, tienen diferentes caminos de reacción estequiométrica y velocidades de reacción.

3.1.3 Comportamiento de los hidróxidos de hierro en soluciones ácidas

El comportamiento del hierro en una disolución acuosa es muy importante, especialmente la precipitación de hidróxidos por su capacidad de co-precipitar con otros elementos Dutrizac (1980). Para las condiciones de Eh y pH se consideran los estados de oxidación $+2$ y $+3$ como los estables. En la siguiente figura se muestran algunas especies de hierro Fe(III):

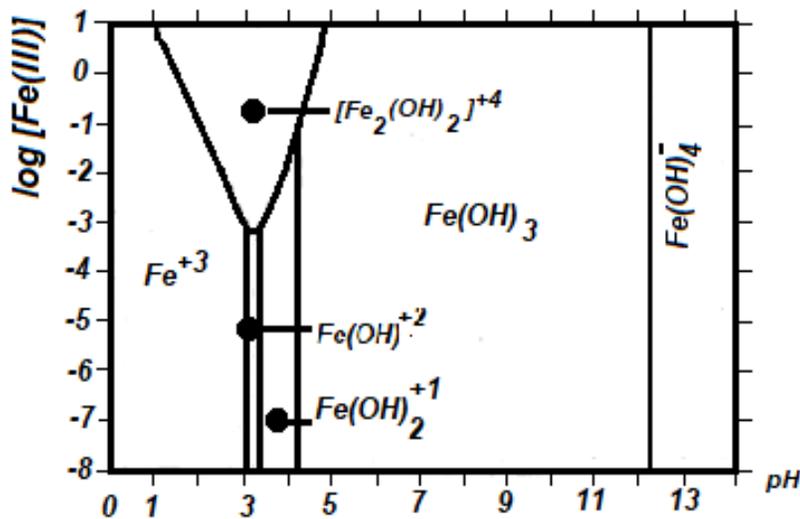
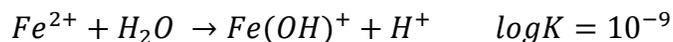
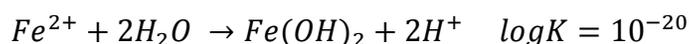


Figura 3-1 Especies en solución presentes en el sistema Fe(III) – H₂O a 25°C como una función de la concentración de hierro y el pH.

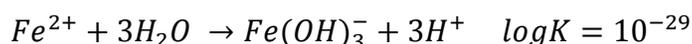
En presencia de aire u oxígeno y en medio ácido la velocidad de oxidación del ion ferroso al férrico es relativamente lenta. A pH mayores de 7, el ion ferroso muestra una ligera tendencia a hidrolizarse antes de precipitar como $Fe(OH)_2$ o Fe_3O_4 , en este intervalo de valores del pH, el $Fe(II)$ y el $Zn(II)$ probablemente co-precipitan como lo indican las siguientes constantes de formación a $25^\circ C$:



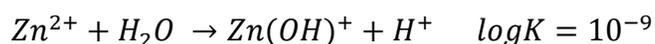
Ecuación 3.7



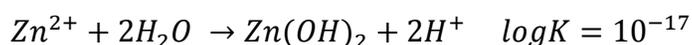
Ecuación 3.8



Ecuación 3.9



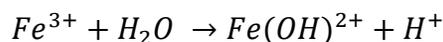
Ecuación 3.10



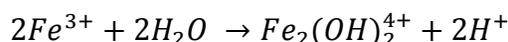
Ecuación 3.11

3.1.3.1 Mecanismo de precipitación

Los complejos de hierro anteriormente descritos se deben a especies en solución que no aparecen como precipitados, pero forman polímeros que dan lugar a la precipitación del hierro. En un sistema de sulfato acuoso, al aumentar la concentración del ion férrico, se promoverá la formación rápida de complejos hidroxilo:



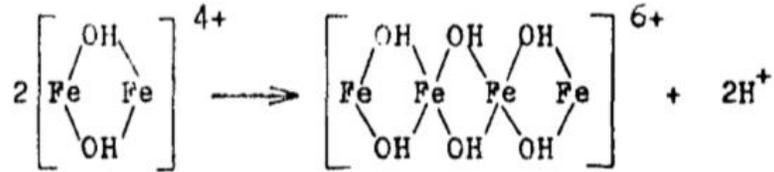
Ecuación 3.12



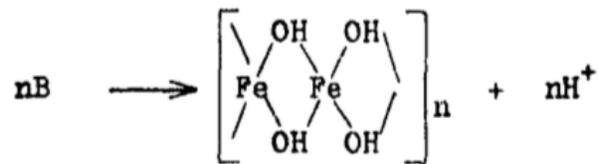
Ecuación 3.13

Debido a que, en un medio acuoso las reacciones en estas soluciones son lentas, se presentan algunos cambios en la solución; como: disminuciones de pH, cambios de color de amarillo a café rojizo intenso y dispersión de luz (indicando presencia de partículas)

coloidales). La velocidad a la que ocurren estos cambios depende de la temperatura, la relación $\frac{Fe^{3+}}{OH}$, el pH, así como la presencia de aniones y cationes específicos. Estos cambios están asociados a la formación de pequeños polímeros de hierro:



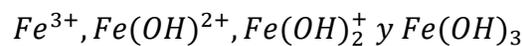
Ecuación 3.14



Ecuación 3.15

Las reacciones son reversibles; sin embargo, la velocidad de disolución ácida de los polímeros es muy lenta, cuando los polímeros se muestran como especies Fe-OH, es probable que contengan cantidades significativas de los aniones presentes en la solución. Por ejemplo, Dutrizac (1980) aisló un sulfato básico de hierro coloidal, de una solución de sulfato de hierro y encontró que tenía la composición $(Fe_4O_5(SO_4) \cdot xH_2O)_n$, lo que sugiere que el sulfato está enlazado al hierro antes de precipitar. El valor de "n" en la estructura del polímero es variable y depende de los parámetros de la solución.

En la literatura se han reportado oxi-hidróxidos de hierro con diferentes cargas (Ecuación 3.14 y 3.15). El hierro (III) a lo largo de toda la escala de pH, puede presentarse de las siguientes formas:



Todas las especies son solubles, excepto el $Fe(OH)_3$

Con los valores de las constantes correspondientes, es posible construir un diagrama en el que pueda leerse a cualquier valor de pH la concentración de cada una de las especies solubles en equilibrio con el precipitado de $Fe(OH)_3$.

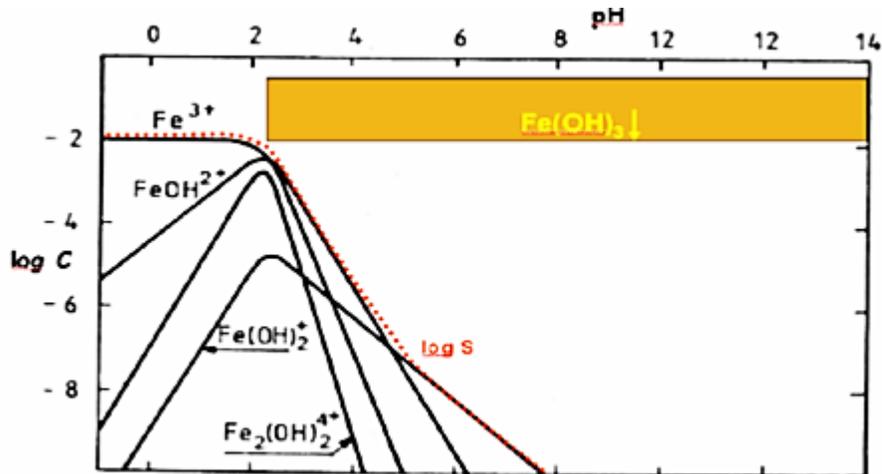
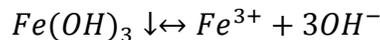
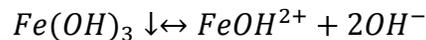


Figura 3-2 Diagrama log C – pH. Sistema Fe (III)-OH- (10^{-2} M)

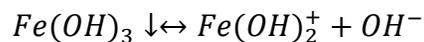
En la Figura 3-2 se puede observar que en concentración 10^{-2} M el catión Fe^{3+} es la especie predominante para $pH < 2.3$; sin embargo, a valores de $pH > 2.3$, el hierro (III) se encuentra precipitado en forma $Fe(OH)_3$. Este último está en equilibrio con Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ según:



Ecuación 3.16



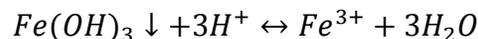
Ecuación 3.17



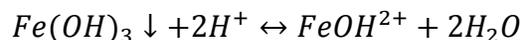
Ecuación 3.18

La especie Fe^{3+} (Ecuación 3.16) no es nunca predominante mientras exista $Fe(OH)_3$, pero las especies $FeOH^{2+}$ o $Fe(OH)_2^+$ pueden predominar según el pH de la disolución sea inferior o superior a 3.4.

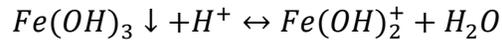
El $Fe(OH)_3$ se disuelve por acción de los H^+ según los equilibrios:



Ecuación 3.19



Ecuación 3.20



Ecuación 3.21

Al ir añadiendo progresivamente H^+ , tienen lugar sucesivamente los equilibrios de la ecuación 3.21 a $pH > 3.4$, ecuación 3.20 a valores de pH de 2.3 y 3.4 y ecuación 3.19 a $pH < 2.3$. Solamente en este último caso se consigue la solubilización total.

El final de la precipitación del $Fe(OH)_3$, tomando como criterio el ya mencionado de que la precipitación puede considerarse cuantitativa cuando la concentración de Fe^{3+} se ha reducido hasta la milésima, se produce cuando el $pH \geq 4.2$. Como la solubilidad es la suma de todas las especies en disolución,

$$S = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+]$$

La curva de solubilidad se ha representado por la línea de puntos (Figura 3-2). Prácticamente viene determinada por la unión de los segmentos siguientes:

$pH < 2.3$: línea Fe^{3+}

$2.3 < pH < 3.4$: línea $FeOH^{2+}$

$pH > 3.4$: línea $Fe(OH)_2^+$

Todos los cationes no anfóteros tienen un comportamiento análogo: Bi (III), Co(II), Mg(II), Cu(II), Ag(I), Ni(II) y Cd(II).

3.2 Neutralización del DAM

La generación del DAM puede compensarse con diversos procesos de neutralización que favorecen la elevación del pH en el agua ácida, reduciendo las concentraciones de metales disueltos al precipitarlos en hidróxidos u oxihidróxidos metálicos y así disminuir la biodisponibilidad de los metales en solución (Lottermoser, 2007). Existen diversos minerales que tiene la capacidad de neutralizar el ácido tras la disolución, dentro de los cuáles están incluidos: carbonatos, silicatos, arcillas, óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos (Paktunc, 1999).

En el proceso de neutralización, el ácido se neutraliza y los metales y sulfatos precipitados producen lodos voluminosos que pueden ser tratados en depósitos apropiados o realizar la recuperación de los metales (Lottermoser, 2007), pudiendo incluso que dicha recuperación pague parte de los costos de tratamiento de agua (Miedecke et al., 1997).

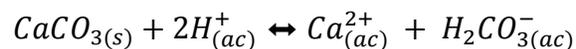
3.2.1 Carbonatos

Existen minerales secundarios formados por procesos de disolución y precipitación como la calcita ($CaCO_3$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), magnesita ($MgCO_3$), siderita ($FeCO_3$), ankerita ($Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$) o smithsonita ($ZnCO_3$) que tienen la capacidad de consumir la acidez generada por los sulfuros (Younger et al., 2002). Por lo general, estas formaciones resultan de los minerales de ganga en el yacimiento (Wolkersdorfer, 2008). Dentro de ellos, la calcita es el mineral neutralizador más importante, debido a que su potencial de neutralización (PN) es mayor, variando entre 75 y 100% (Skousen et al., 1998).

El proceso de neutralización se presenta por la disolución, al liberarse el catión Ca^{2+} y consumiéndose el ácido del medio a través de la formación del ion bicarbonato (HCO_3^-) o ácido carbónico (H_2CO_3), siendo el primero el que consume la acidez en las soluciones débilmente ácidas a alcalinas (Ecuación 3.7) y el segundo el que consume las soluciones fuertemente ácidas (Ecuación 3.8) (Lottermoser, 2007).

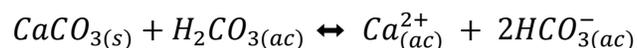


Ecuación 3.7

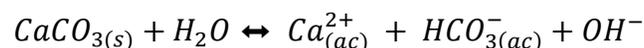


Ecuación 3.8

Estas reacciones ocasionan un aumento en el pH de la solución llegando hasta valores de 6.0 a 7.5 (Santomartino *et al.*, 2007). Una vez formado el ácido carbónico (H_2CO_3), la solución ácida comienza a neutralizarse formando el ion bicarbonato (HCO_3^-) y la calcita a su vez reacciona con el agua liberando iones OH^- (Ecuaciones 3.9 y 3.10)

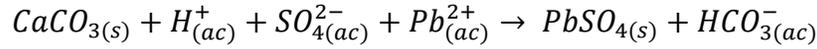


Ecuación 3.9

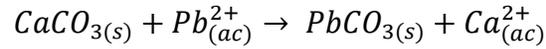


Ecuación 3.10

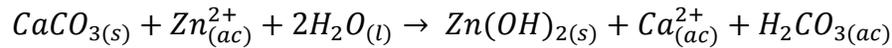
En la reacción de calcita con el DAM, los metales disueltos se convierten en minerales escasamente solubles, como: sulfatos, carbonatos e hidróxidos (Ecuaciones 3.11, 3.12 y 3.13) (Lottermoser, 2007).



Ecuación 3.11



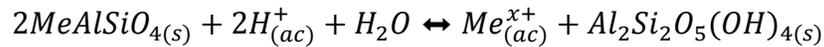
Ecuación 3.12



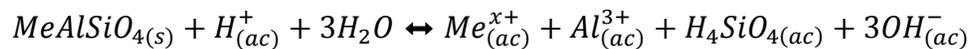
Ecuación 3.13

3.2.2 Silicatos

Los silicatos tienen la capacidad de neutralizar el DAM de forma natural al consumir iones hidrógeno de dos distintas formas: la primera por un intemperismo congruente en donde se presenta la disolución completa del silicato y una producción en forma soluble de sus componentes (Ecuación 3.14); y la segunda por un intemperismo incongruente, en donde el silicato forma otra fase sólida, siendo ésta la más común (Ecuación 3.15). El intemperismo químico de los silicatos resulta del consumo de los iones hidrógeno, la producción de cationes disueltos y ácido silicio además de la formación de minerales secundarios (Lottermoser, 2007).



Ecuación 3.14



Ecuación 3.15

Donde:

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

Al alterarse un aluminosilicato, consume protones H^+ . De acuerdo con los valores de las constantes de equilibrio, los aluminosilicatos de Mg y Ca tienen mayor posibilidad de alterarse que los aluminosilicatos de K y Na. Las arcillas como la montmorillonita, illita y caolinita; las cuales desempeñan un papel importante en la retención de los metales divalentes, son indicadores de la alteración de los minerales aluminosilicatados durante la neutralización.

3.3 Formación de minerales secundarios de hierro

Durante la generación del DAM ocurre una acumulación de precipitados secundarios mediante reacciones de hidrólisis que resultan de condiciones geoquímicas que favorecen la aparición de dichos precipitados, siendo característicos de estos los minerales secundarios de hierro (Montero et al., 2004). En los últimos años se ha observado un mayor interés en respaldar la caracterización del DAM mediante análisis químicos como el potencial neto de generación de ácido y la capacidad de neutralización, proporcionando datos sobre las posibles reacciones, los posibles minerales secundarios y los procesos que afectan el DAM (Hammarstrom et al., 2004).

Montero (2004) realizó una clasificación de desechos productores de ácido o no productores de ácido de acuerdo con su composición química (Tabla 3-1). Sin embargo, en la literatura se ha hablado de la caracterización de diversos minerales secundarios de Fe, Mg, Al, Cu, Ca, Na, Mn, Zn y Pb (Hammarstrom et al., 2004).

Tabla 3-1 Mineralogía de residuos mineros de acuerdo a su tipo de roca (Montero et al., 2004).

Tipo de residuo	Tipo de Roca	Minerales Primarios									Minerales Secundarios						
		Cuarzo	Moscovita	Caolinita	Illita	Albita	Clorita	Epidota	py , cp	sp , wz	Barita	Aluminita	Copiapita	Jarosita	Goethita	Hematita	Magnetita
Generación natural de ácido	Esquisto pirítico de muscovita y cuarzo																
	Sulfuro Masivo																
Productos de minería generadores de ácido	Precipitados químicos																
	Jales de molinos																
Productos que no generan ácido después de la minería	Precipitados químicos																
	Desechos ferruginosos de mina																
No generan ácido naturalmente	Diorita																
	Grava terciaria perturbada																

py , cp : Pirita y calcopirita. Sp , wz : Esfalerita y/o wurtzita

3.3.1 Minerales de sulfato solubles

Los minerales secundarios de sulfato de hierro más comunes asociados al DAM son del tipo $Fe^{2+}SO_4 \cdot nH_2O$ donde n puede variar de 1 a 7, siendo los de mayor abundancia la melanterita (n=7), rozenita (n=4) y szomolnokita (n=1), también se ha divulgado el sulfato de hierro pentahidratado y hexahidratado aunque estos abarcan menor extensión y ocurren con moderación (Blowes et al., 2004).

En las primeras etapas de oxidación del sulfuro de hierro, aquellos minerales que carecen de otros cationes producen minerales secundarios como la copiapita ($Fe^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$), y menos común la römerita ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$). Entre los minerales de hierro trivalente, los más comunes son la coquimbita ($Fe_2^{3+}(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$), ferricopiapita ($Fe_{\frac{3}{2}}^{3+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$), romboclasa ($(H_5O_2)^{1+}Fe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$) y fibroferrita ($Fe^{3+}(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O$), aunque este último es relativamente insoluble a excepción de condiciones ácidas (Blowes et al., 2004).

3.3.2 Minerales de sulfato menos solubles

La jarosita ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) es uno de los minerales secundarios más abundantes y extendidos en el DAM; por definición la jarosita es dominante de potasio (K), derivándose principalmente de la alteración de la mica trioctahedral, pero como un precipitado es portador indudable de oxonio (el ácido más fuerte que puede existir en el agua) (Lottermoser, 2007).

Otros minerales secundarios encontrados del grupo de la jarosita son: natrojarosita ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), jarosita de hidronio ($(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), plumbojarosita ($PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$), alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) y otras especies portadoras de As. El precipitado directo más común en el DAM a pH 2-4 es la schwertmannita, un hidroxisulfato cuya estructura cristalina aún no se ha resuelto y que se cree que tiene la fórmula ideal ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$); es un mineral difícil de identificar debido a su poca cristalinidad y la presencia casi invariable de oxihidróxidos de hierro y jarosita asociados (Blowes et al., 2004).

3.3.3 Óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos

La oxidación de sulfuros de hierro produce principalmente la formación de goethita ($\alpha - FeOOH^-$), lepidrocrocita ($\gamma - FeOOH^-$) y akaganeita ($\beta - FeO(OH, Cl)$). La ferrihidrita ($Fe(OH)_3$), es un mineral poco cristalino abundante en el DAM, pero es más inestable con respecto a la goethita y la precipitación ocurre a un pH más alto que el de la schwertmannita. La hematita ($\alpha - Fe_2O_3$), maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) e ilmenita

($Fe^{2+}TiO_3$), son minerales secundarios de menor extensión al igual que la plumboferrita ($\sim PbFe_4O_7$), pero que han sido reportados en el DAM (Jacobs et al., 2014).

3.3.4 Minerales de carbonato

Tanto los oxihidróxidos de hierro como la siderita ($FeCO_3$) han sido identificados como minerales secundarios de hierro formados en el DAM, que funcionan como revestimiento, llegando a tener capas de 1,000 mm de espesor. Las zonas de pH alto se intercalan entre capas de pH bajo, con capas ricas en filosilicatos que actúan como acuitardos que impiden el movimiento vertical y la homogeneización de las aguas de los poros (Blowes et al., 2004).

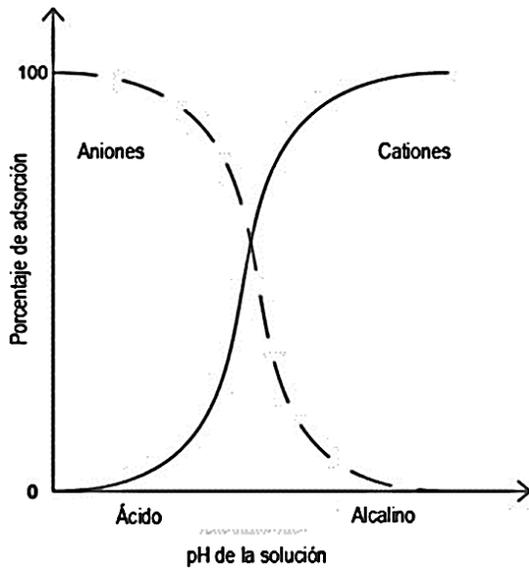
3.3.5 Arseniatos

Los arseniatos en el entorno del DAM se ven dominados por la presencia de arsenopirita ($FeAsS$) y pirita arsenical como los primeros minerales secundarios, sin embargo conforme se va aumentando el pH, se va presentando una precipitación de costras blancas como la escorodita ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), farmacosiderita ($KFe_4^{3+}(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6 - 7H_2O$), bukovskita ($Fe_2^{3+}(AsO_4)(SO_4)(OH) \cdot 7H_2O$), angeleita ($Fe_4^{3+}(AsO_4)_2O_3$) y beudantita ($PbFe_3(AsO_4,SO_4)(OH)_6$) (Blowes et al., 2004).

3.4 Adsorción de metales

La adsorción es un fenómeno en el cual un componente de un sistema tiende a concentrarse en la interfase de un cuerpo, en caso particular del DAM, los componentes son los iones metálicos de la solución y el cuerpo son los precipitados formados durante la neutralización del DAM. La adsorción puede ocurrir en cualquier tipo de interfase (Líquido-Gas, Sólido-Gas, Líquido-Sólido), teniendo cada una de ellas distintas características que permiten realizar un análisis particular en cada caso (Barnett y Kent, 2008).

Las fases sólidas, pueden ser de composición orgánica e inorgánica y de carga positiva o negativa; tendiendo a adsorber aniones a pH bajos y cationes a pH casi neutros (Figura 3-2). Las reacciones de adsorción serán importantes para tener control sobre el transporte, concentración y destino de elementos encontrados en los acuíferos e incluso en el DAM (Lottermoser, 2007).



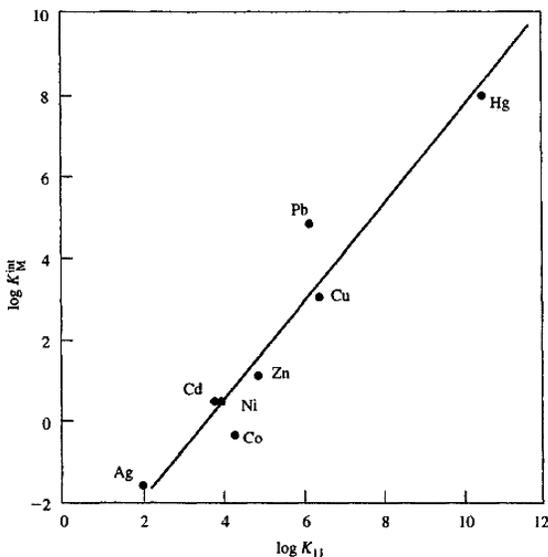
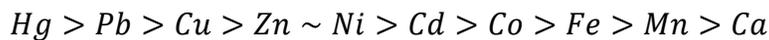
En la figura podemos observar el aumento de adsorción sobre cationes conforme aumenta el pH, sin embargo sigue existiendo en menor medida adsorción sobre aniones a pH casi neutros, debido a que la carga superficial de los sólidos a casi cualquier pH tiene tanto carga positiva como negativa y esa pequeña parte de carga negativa a pH altos sigue adsorbiendo aniones (Langmuir, 1997).

Figura 3-3 Diagrama de adsorción para cationes y aniones sobre un mineral óxido-metálico (Lottermoser, 2007).

3.5 Adsorción de cationes en hidróxidos de hierro

El hidróxido de hierro es un fuerte adsorbente de cationes metálicos que se ha estudiado en los últimos años. Los iones metálicos son atraídos por fuerzas quelantes, logrando la adsorción de óxidos metálicos en el interior del hidróxido de hierro, atrapándolo en la matriz (Laitinen y Harris, 1982).

La secuencia de adsorción en los cationes metálicos en orden decreciente es:



Siguiendo el orden de la figura 3-3, en donde se relacionan las constantes de hidrólisis frente a las constantes de superficie intrínseca (Langmuir, 1997).

Figura 3-4 Gráfica de correlación de cationes de sus primeras constantes de hidrólisis, frente a constantes de superficie intrínseca (Langmuir, 1997).

Aunque este fenómeno ha sido poco estudiado, se han presentado algunos artículos en los que se hace mención acerca de la interacción de un hidroxisulfato con algunos elementos divalentes. En el río Guadamar se realizó un estudio tras un derrame producido en minera Los Frailes al sur de España, donde se cuantificó la concentración de metales pesados en junio de 1997 y para Octubre de 1998 al registrar la concentración de los metales en el río Guadalquivir, prácticamente ya no había evidencia del derrame producido un año atrás, debido a la intervención humana por la adición de cal y los procesos de eliminación natural como la adsorción de hidróxidos de hierro sobre As, Cu, Mn y Zn (Achterberg et al., 1999).

Romero et al., 2006, realizaron un estudio en depósitos de jales de plomo y zinc abandonados en minas de Taxco Guerrero; en "El Fraile" identificaron movilidad de elementos potencialmente tóxicos que no han penetrado profundidades mayores a 1.2 metros del depósito debido entre otros factores a la precipitación de minerales secundarios de hierro que han llevado a la formación de capas cementadas dentro de la zona de oxidación activa del depósito de jales, produciendo la atenuación de la concentración del Zn, Cd, Cu y As mediante la adsorción de los precipitados de hierro.

Algunos autores como Akcil y Koldas (2005), Bamforth et al., (2006), Cravotta y Trahan (1998), Karthikeyan et al., (1997), Lee et al., (2001), Luan et al., (2012), Mayes et al., (2008), Munk et al., (2001), Santomartino y Webb (2007), Sarmiento et al., (2008), Shokes y Moller (1999), Silva et al., (2012), Simón et al., (2004), Zachara et al., (1991), Ziemkiewicz et al., (1997) y Johnson (1986), han realizado investigaciones relacionadas con la neutralización del drenaje ácido de minas; identificando algunos indicadores dentro de sus procesos que refieren a una posible adsorción de metales divalentes por parte de hidróxidos de hierro o hidroxisulfatos de hierro. Sus experimentos han sido primordialmente de métodos pasivos con roca caliza o calcita en canales abiertos, pero también se han realizado en reactores o columnas de agua y en todas las ocasiones se ha hecho presente el fenómeno de adsorción durante la neutralización del DAM.

Sin embargo, no se ha registrado cuantitativamente la capacidad de adsorción de los hidróxidos de hierro sobre los metales divalentes, por lo que este trabajo tiene la finalidad de fundamentar la existencia del fenómeno de adsorción durante la neutralización del DAM y especificar el porcentaje de remoción de los metales divalentes ocasionado por la acción de los hidróxidos.

4 METODOLOGÍA

Basándose en los resultados y suposiciones obtenidos por Salvador (2016), en el que se planteó la posibilidad de eliminación de elementos divalentes en la neutralización del DAM, mediante el fenómeno de adsorción por hidróxidos de hierro y las asociaciones mineralógicas obtenidas por Hernández (2015), que enlazan a los hidroxisulfatos de hierro con elementos pesados; fue posible plantear el desarrollo de la siguiente fase del proyecto.

Como se mencionó en la introducción, esta etapa del proyecto se enfoca en identificar en qué medida la formación de hidróxidos de hierro contribuye a la retención de metales divalentes en la neutralización del DAM. Atendiendo a lo anterior, es necesario contar con precipitados de hidróxido de hierro para realizar la evaluación de influencia sobre el drenaje ácido de mina DAM, precisando en qué cantidad se ocuparán estos precipitados para poder prepararlos.

4.1 Planteamiento de la experimentación

Para realizar una comparativa adecuada de la adsorción de hidróxidos de hierro sobre metales pesados, se decidió preparar dos disoluciones a dos diferentes concentraciones de los metales divalentes de mayor concentración identificados en el DAM (Cd, Cu, Mn y Zn). Se propone trabajar con 5 disoluciones por separado para cada concentración. En las primeras cuatro se utilizó un solo catión (Cd, Cu, Mn y Zn) y en la última los cuatro cationes juntos (Cd+Cu+Mn+Zn).

Las primeras cinco disoluciones, tienen la concentración de referencia identificada en el DAM (Tabla 4-1), mientras que las otras cinco, fueron preparadas a concentraciones 2.5 veces más altas esperando una mayor adsorción de los hidróxidos de hierro.

Tabla 4-1 Concentraciones de referencia para la solución sintética.

	Cd	Cu	Mn	Zn
Concentración mg/L	8	22	62	412

Las disoluciones fueron trabajadas a tres valores de pH (3.5, 4.5 y 6.0), a cada disolución se le añadió precipitado de hidróxido de hierro a una relación de 1:20 (2 g de material y 40 mL de agua desionizada), por lo que para realizar todas las pruebas se necesitaron de 72 gramos de hidróxidos de hierro y 120 mL de cada disolución. A las disoluciones con el

precipitado se les puso en agitación y se midió su pH y Eh antes y después de la agitación y se separó el precipitado de la disolución mandando a analizar a los sedimentos por fluorescencia de rayos X y a las disoluciones por ICP.

4.2 Obtención de precipitados de hidróxido de hierro

La preparación de hidróxidos de hierro consistió en precipitar Fe^{3+} a partir de una disolución preparada con sulfato férrico amoniacal $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. El desarrollo consistió en pesar 28 g de sulfato férrico amoniacal, colocándolo en un matraz de 250 mL y aforándolo con agua desionizada, posteriormente se agitó manualmente hasta disolver el sólido y se filtró con un filtro de celulosa de 0.20 μm con el objetivo de remover los sedimentos insolubles. Una vez filtrado, se realizó una titulación con sosa ($NaOH$) 1N, registrando el pH inicial y el pH cada vez que se añadieron 3 mL de sosa, hasta llegar a un pH final de 5, que según la literatura a este pH el hierro ya precipitó como un hidróxido; mientras se realizaba la titulación, la disolución era puesta en agitación con un agitador magnético Cimarec, posteriormente se filtró la disolución y se puso a secar a temperatura ambiente.

El procedimiento fue repetido en 27 ocasiones, debido a que en cada titulación, se obtenían en promedio 3 g y en total se obtuvieron aproximadamente 80 gramos de precipitados de hidróxido de hierro. En la Figura 4-1 se puede observar el desarrollo de la preparación de los hidróxidos de hierro.

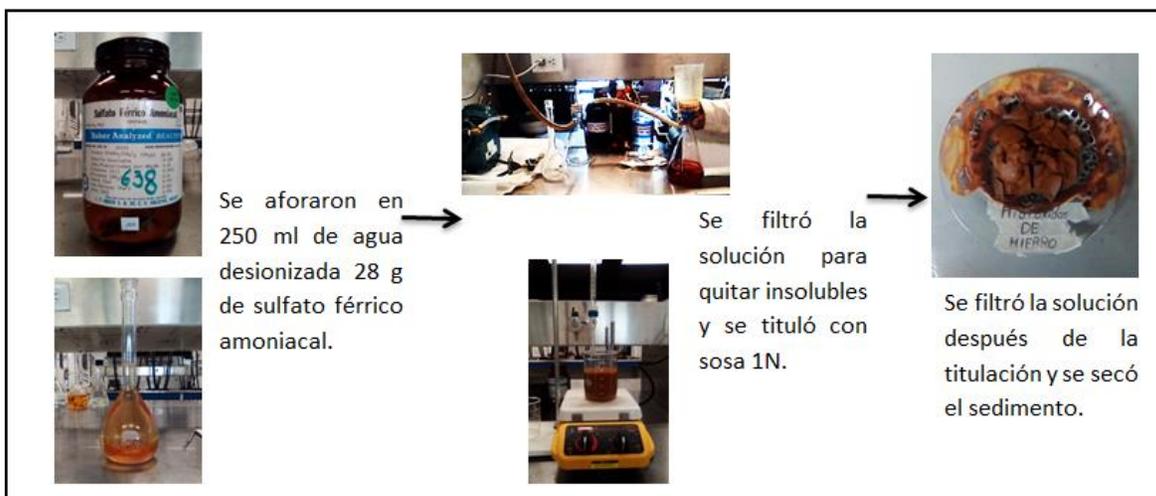


Figura 4-1 Preparación de los precipitados de hidróxidos de hierro.

Los precipitados de hidróxidos de hierro fueron enviados al Laboratorio de Geoquímica Ambiental para realizarles una caracterización mineralógica, con el objetivo de identificar

las fases mineralógicas presentes y de esta forma asociar los minerales vistos en la microscopía electrónica de barrido para demostrar la adsorción de los metales divalentes en los precipitados de hierro. Para ello, el precipitado fue seleccionado mediante el procedimiento de cono-cuardeo, molido con un mortero de ágata y tamizado a malla 100 ($\leq 149 \mu\text{m}$).

La muestra fue separada en dos colocando la clave de "HFe" y "HFe-D" respectivamente haciendo alusión a precipitados de hidróxido de hierro y un duplicado de la muestra, esto con el objetivo de comparar el análisis de ambas muestras y así tener una mejor confiabilidad en los valores presentados. La determinación de la mineralogía se realizó en un analizador portátil XRD-XRF TERRA, Olympus. En el caso de X-ray powder diffraction (XRD), la medición se realizó en un intervalo angular de 5° a 55° con un escaneo mínimo de 50 exposiciones con una fuente de radiación de cobalto. La identificación se llevó a cabo con ayuda del software Xpolder Versión 2010.01.35 PRO con una base de datos PDF2 (ICDD).

4.3 Preparación de las disoluciones

Para preparar las disoluciones de la concentración 1 (C1), se basó en las concentraciones promedio que tiene el DAM que ha sido utilizado en las pruebas anteriores (Tabla 4-1), realizando cálculos de cantidad de reactivo a añadir a un volumen de 500 ml para obtener una concentración similar. En la Tabla 4-2, se describe la cantidad de reactivo a añadir para obtener cuatro disoluciones con un catión (Cd, Cu, Mn y Zn) y una con todos los cationes (Cd+Cu+Mn+Zn).

Tabla 4-2 Cantidades de sal metálica para preparar la disolución de la concentración 1 (C1).

Solución	Reactivo	Peso reactivo calculado (g)	Pureza %	Peso reactivo efectivo (g)	Aforar a (mL)	Peso efectivo (Lab)
Cu	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0295	97	0.0304	500	0.0304
Cd	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	0.0081	80	0.0102	500	0.0102
Zn	ZnCl_2	0.4294	99	0.4337	500	0.4340
Mn	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.1117	100	0.1117	500	0.1117
Cu+Cd+Zn+Mn	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			0.0304	500	0.0307
	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$			0.0102		0.0102
	ZnCl_2			0.4337		0.4338
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			0.1117		0.1121



Figura 4-2 Disoluciones de la concentración C1 preparadas.

Para la preparación de la concentración 2 (C2), se decidió multiplicar las concentraciones de referencia por un factor de 2.5, con el objeto de conseguir una disolución con mayor concentración de metales divalentes y poder realizar una comparativa del proceso, esperando que al entrar en contacto con los hidróxidos de hierro se tenga una mayor adsorción de los metales pesados. En la Tabla 4-3, se describe la cantidad de reactivo a añadir para obtener las cinco disoluciones de la concentración 2.

Tabla 4-3 Cantidades de sal metálica para preparar la disolución de la concentración 2 (C2).

Solución	Reactivo	Peso reactivo efectivo (g)	Aforar a (mL)	Peso efectivo (Lab)
Cu	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0761	500	0.0760
Cd	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	0.0254	500	0.0253
Zn	ZnCl_2	1.0844	500	1.0846
Mn	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.2792	500	0.2793
Cu+Cd+Zn+Mn	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0761	500	0.0762
	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	0.0254		0.0255
	ZnCl_2	1.0844		1.0848
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.2792		0.2794



Figura 4-3 Disoluciones de la concentración C2 preparadas.

Estas disoluciones iniciales con cada uno de los cationes (HC1Cd, HC2Cd, HC1Zn, HC2Zn, HC1Cu, HC2Cu, HC1Mn y HC2Mn) fueron almacenadas en botes de 50 mL con contratapa, acidificados a un pH aproximado a 2 y puestos en refrigeración para su posterior análisis en el laboratorio de Geoquímica Ambiental utilizando el método de ICP-OES; con el objetivo de determinar el contenido inicial de cada elemento en la disolución y poder cuantificar la remoción de estos elementos después de la agitación con el hidróxido de hierro a los distintos pH mencionados y con ambas concentraciones.

4.4 Pruebas de adsorción

4.4.1 Objetivo

El objetivo de esta prueba fue evaluar la capacidad de adsorción de metales divalentes (Cu, Cd, Mn y Zn) en hidróxidos de hierro, formados en la neutralización del drenaje ácido con roca caliza. Con Salvador (2016), se realizó una caracterización de la roca identificando la presencia de hidróxidos de hierro asociados a metales divalentes, por ello se decide identificar en qué medida participan los hidróxidos en la adsorción de metales pesados presentes en el DAM.

4.4.2 Procedimiento

Las pruebas consistieron en agitar en matraces Erlenmeyer de 250 mL, la disolución con precipitado de hidróxido de hierro. Se hicieron un total de seis lotes, donde tres lotes corresponden a la disolución de la concentración C1 al pH acordado (3.5, 4.5 y 6.0) y los otros tres lotes corresponden a la disolución de la concentración C2 a los mismos pH. Cada lote se divide en seis disoluciones, correspondientes a los cationes individuales (Cd, Cu, Mn y Zn), el conjunto de ellos (T) (Cd + Cu + Mn + Zn) y el duplicado (D) de alguna de esas cinco disoluciones. En la Tabla 4-4 se muestran las claves de los lotes realizados, el primer número representa al tipo de concentración, seguido del elemento o conjunto de elementos y terminando con el pH al cual fue trabajado.

Tabla 4-4 Claves utilizadas en las pruebas de adsorción.

Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5	Lote 6
1Cu3.5	1Cu4.5	1Cu6	2Cu3.5	2Cu4.5	2Cu6
1Cd3.5	1Cd4.5	1Cd6	2Cd3.5	2Cd4.5	2Cd6
1Mn3.5	1Mn4.5	1Mn6	2Mn3.5	2Mn4.5	2Mn6
1Zn3.5	1Zn4.5	1Zn6	2Zn3.5	2Zn4.5	2Zn6
1T3.5	1T4.5	1T6	2T3.5	2T4.5	2T6
1Cd3.5-D	1Cu4.5-D	1Mn6-D	2Zn3.5-D	2T4.5-D	2Cd6-D

Se pesaron 2 gramos del precipitado de hidróxido de hierro previamente molido hasta ver que no se tuvieran grumos y ver una granulometría homogénea y se colocaron en el matraz Erlenmeyer de 250 mL, posteriormente se midieron 40 mL de alguna de las disoluciones de las dos concentraciones. La disolución con el precipitado fue agitada manualmente, después, se elevó el pH de la disolución hasta 3.5, 4.5 y 6, se midió su temperatura con un peachímetro y su Eh (Potencial Óxido-Reducción)

El matraz con la disolución fue tapado con un plástico adherente al cual se le hicieron unas perforaciones con aguja, y llevado a un agitador orbital (Modelo: SK-300, Marca: Lab. Companion), donde se agitó a 200 rpm durante 24 horas. Posterior a su agitación, se volvió a medir su pH, temperatura y Eh registrando sus valores; fue filtrado en una bomba de vacío Knf Neuberger con un filtro de celulosa de 0.20 μm , con el cual se logró separar la disolución líquida del precipitado formado durante la agitación.



Figura 4-4 Procedimiento de las pruebas de adsorción.

4.5 Análisis

4.5.1 Manejo de las muestras líquidas

ICP-OES (Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente)

La disolución que fue filtrada y separada de los precipitados, fue vaciada en botes de 50 mL con contratapa, los cuales fueron acidificados a un pH alrededor de 2 y puestos en refrigeración para posteriormente ser llevados al laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología con el objetivo de determinar los elementos Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn por el método de espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Este proceso fue realizado para todas las muestras correspondientes a la prueba.

4.5.2 Manejo de las muestras sólidas

Fluorescencia de rayos X

El precipitado acumulado en el filtro de celulosa de 0.2 μm , fue removido con una espátula de acero inoxidable hacia un vidrio de reloj, el cual fue llevado a un horno eléctrico de inducción y se dejó secar por aproximadamente un día y medio a una temperatura de alrededor de 30 °C; finalmente, el precipitado fue removido del vidrio de reloj con una espátula de acero inoxidable hacia una bolsa de polietileno con cierre hermético para llevarlo al Laboratorio de Geoquímica Ambiental con el objetivo de realizar un análisis semi-cuantitativo de los elementos (Cu, Cd, Mn, Zn y Fe) mediante el ensayo por fluorescencia de rayos X con un equipo Nitton XL3t Ultra. Este análisis fue realizado tanto para las muestras de los hidróxidos de hierro iniciales, como los precipitados formados en cada una de las pruebas de agitación para ambas concentraciones.

En base a los resultados obtenidos por el laboratorio de Geoquímica Ambiental, se pudo realizar una comparativa entre la cantidad del elemento removido en la disolución y la cantidad adquirida en el precipitado, demostrando con ello que todo lo que se desplazó en cada una de las disoluciones fue retenido por los hidróxidos de hierro, sin embargo; esto no es suficiente para garantizar que todos esos elementos removidos por los hidróxidos son consecuencia de una adsorción, por ello es que se decidió realizar un análisis por microscopía electrónica de barrido con el objetivo de identificar en cada precipitado asociaciones mineralógicas que muestren que efectivamente existe una adsorción por parte de los hidróxidos de hierro.

Microscopía electrónica de barrido

En esta prueba, se utilizaron aquellos precipitados originados de las disoluciones de pH 6 en ambas concentraciones durante las pruebas de agitación, debido a que a este pH es más evidente encontrar las asociaciones mineralógicas que nos puedan mostrar una adsorción del hidróxido de hierro sobre los metales divalentes. Para poder analizar cada una de las muestras, fue necesario pulverizar a las mismas y colocarlas en un portaobjetos mediante una cinta adhesiva, asegurándose que toda la muestra quedara bien pegada a la cinta y así no se soltaran durante el análisis.

El microscopio electrónico de barrido que se utilizó fue un Hitachi TM-1000 acoplado con espectrometría de RX, donde cada uno de los portaobjetos con la muestra fue colocado en una plataforma del microscopio y ajustado a una altura estándar para tomar una lectura adecuada. Posteriormente se coloca la plataforma al microscopio, se cierra la compuerta y se comienza con el proceso del vacío. Una vez lista la muestra para poder realizar el

análisis, el equipo cuenta con dos programas; uno que es la interfaz del manejo del equipo en el cual se puede manipular la posición del portaobjetos, aumentar y reducir la nitidez de la imagen y capturar a la misma; mientras que el otro es un programa que transforma las mediciones en una base de datos en formato Word, colocando gráficas, tablas e imágenes.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización mineralógica de los precipitados de hierro

En la caracterización mineralógica de los precipitados de hierro formados para las pruebas de adsorción, se determinó en dos muestras homogeneizadas por el método de cono-
cuarteo, una caracterización mineralógica que representa en un total de la fase cristalina 36.2% de thenardita (Na_2SO_4), 16.9 % de hematita (Fe_2O_3), 34.2% de Schewertmannita ($\text{Fe}^{3+}_{16}(\text{OH},\text{SO}_4)_{12-13}\text{O}_{16} \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$) y 12.6% de goethita ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$). (Tabla 5-1).

Tabla 5-1 Caracterización mineralógica de los precipitados de hierro

Clave de muestra	Fases minerales identificadas	Fórmula	%Relativo en fase cristalina
HFe	Thenardita	Na_2SO_4	36.2
	Hematita	Fe_2O_3	16.9
	Schewertmannita	$\text{Fe}^{3+}_{16}(\text{OH},\text{SO}_4)_{12-13}\text{O}_{16} \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$	34.2
	Goethita	$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	12.6

5.2 Pruebas de adsorción

Los valores iniciales de pH, temperatura y potencial óxido reducción obtenidos en la disolución del lote 1 se muestran en la tabla 5-2, donde se observa que el pH fue ajustado hasta dejarlo en 3.5 para todos los cationes y la mezcla de los mismos, en una temperatura promedio de 17.4°C, registrando una variación de su potencial óxido-reducción de 480 a 519 (mV). Una vez registrados estos valores, las muestras fueron agitadas a 200 rpm durante 24 horas y se registró su pH, temperatura y potencial óxido reducción (Tabla 5-3).

Tabla 5-2 Parámetros iniciales lote 1

Lote 1		Iniciales	
Muestra	pH	T°	ORP
1Cu3.5	3.51	17.3	480
1Cd3.5	3.5	17.5	487
1Mn3.5	3.51	17.7	519
1Zn3.5	3.52	17.5	474
1T3.5	3.51	17.4	491
1Cd3.5-D	3.5	17.1	486

Tabla 5-3 Parámetros finales lote 1

Finales			
Muestra	pH	T°	ORP
1Cu3.5	3.43	19.3	487
1Cd3.5	3.41	19.4	493
1Mn3.5	3.45	19.2	521
1Zn3.5	3.43	19.5	475
1T3.5	3.42	19.2	491
1Cd3.5-D	3.39	19.1	512

Analizando el pH después de las 24 horas de agitación de la disolución del lote 1 (Tabla 5-2), se puede observar que existe una disminución del pH en cada muestra pasando de 3.5 a un promedio de 3.42, mientras que su potencial óxido-reducción en un rango estable con una diferencia máxima de 26 mV como es el caso del de la muestra duplicada del Cd.

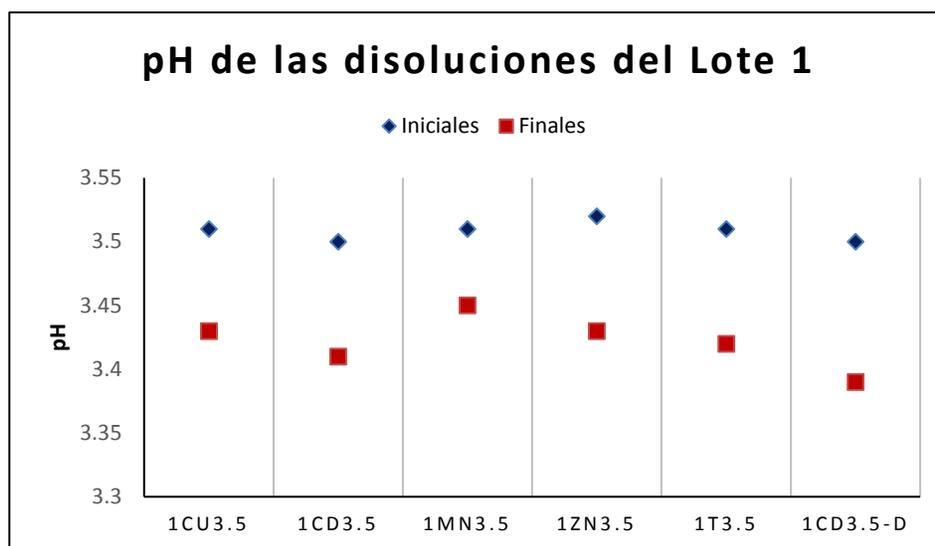


Figura 5-1 pH de las disoluciones del Lote 1.

El potencial óxido-reducción medido para la disolución del Lote 2 (Tabla 5-4), fue determinado a partir de estabilizar todas las muestras a un pH de 4.5 en una temperatura promedio de 17.2°C, obteniendo variaciones de potencial que van de 363 a 373 mV; una vez registrados los valores, las muestras fueron agitadas a 200 rpm durante 24 horas, midiendo al final de la agitación sus parámetros de pH, temperatura y ORP (Tabla 5-5).

Tabla 5-4 Parámetros iniciales Lote 2

Lote 2		Iniciales		
Muestra	pH	T°	ORP	
1Cu4.5	4.5	17.3	363	
1Cd4.5	4.5	17.1	365	
1Mn4.5	4.51	17.2	369	
1Zn4.5	4.5	17.2	365	
1T4.5	4.51	17.1	373	
1Cu4.5-D	4.51	17.3	367	

Tabla 5-5 Parámetros finales Lote 2

Finales			
Muestra	pH	T°	ORP
1Cu4.5	3.61	17.7	410
1Cd4.5	3.58	17.8	422
1Mn4.5	3.72	17.9	435
1Zn4.5	3.59	17.8	407
1T4.5	3.63	17.8	432
1Cu4.5-D	3.69	17.8	412

Al término de la agitación, se comparan los parámetros medidos y se observa que existe una disminución del pH, pasando de valores de 4.5 a un promedio de 3.6, mientras que el potencial óxido-reducción de todas las muestras aumenta a valores cercanos a los 420 mV (Tabla 5-4).

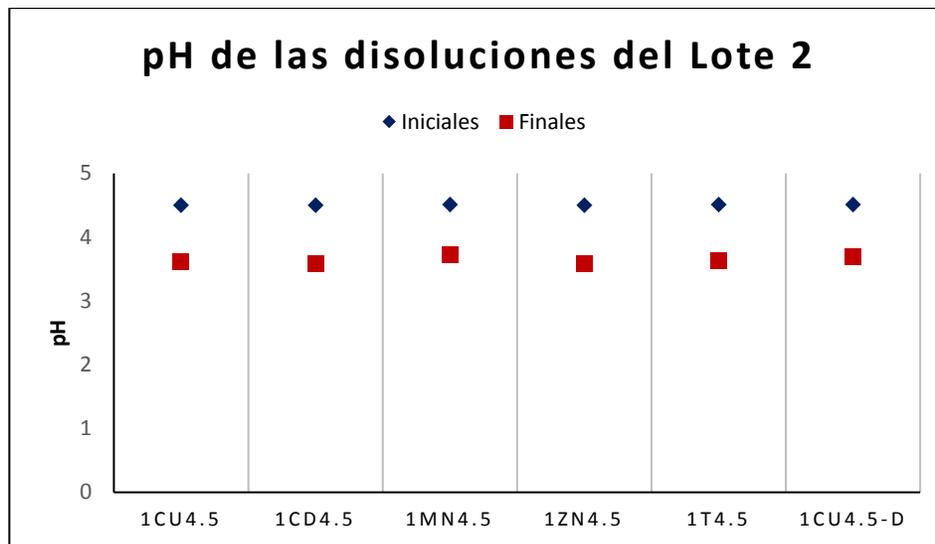


Figura 5-2 pH de las disoluciones del Lote 2.

Para el Lote 3 fueron estabilizadas todas las muestras hasta llegar a un pH de 6 en una temperatura promedio de 16.6°C, registrando variaciones de potencial óxido-reducción de 233 a 270 mV (Tabla 5-6), posterior a las mediciones, se pusieron todas las muestras en agitación a 200 rpm durante 24 horas. Los parámetros del lote 3 después de la agitación fueron registrados en la Tabla 5-7.

Tabla 5-6 Parámetros iniciales Lote 3

Lote 3		Iniciales	
Muestra	pH	T°	ORP
1Cu6	6	16.6	260
1Cd6	6.02	16.6	270
1Mn6	6.04	16.8	233
1Zn6	6.01	16.7	240
1T6	6.04	16.4	253
1Mn6-D	6.02	16.5	246

Tabla 5-7 Parámetros finales Lote 3

Finales			
Muestra	pH	T°	ORP
1Cu6	4.73	15.6	295
1Cd6	4.54	15.7	284
1Mn6	4.79	15.7	246
1Zn6	4.66	15.7	235
1T6	4.66	15.7	292
1Mn6-D	4.51	15.7	273

Estudiando las variaciones del pH después de la agitación de las muestras del Lote 3 (Tabla 5-6), se encontró una disminución del pH, pasando de un pH 6 a un promedio de 4.6 y una ligera variación en el potencial óxido-reducción, con una variación máxima de 39 mV para la mezcla de los cationes (1T6).

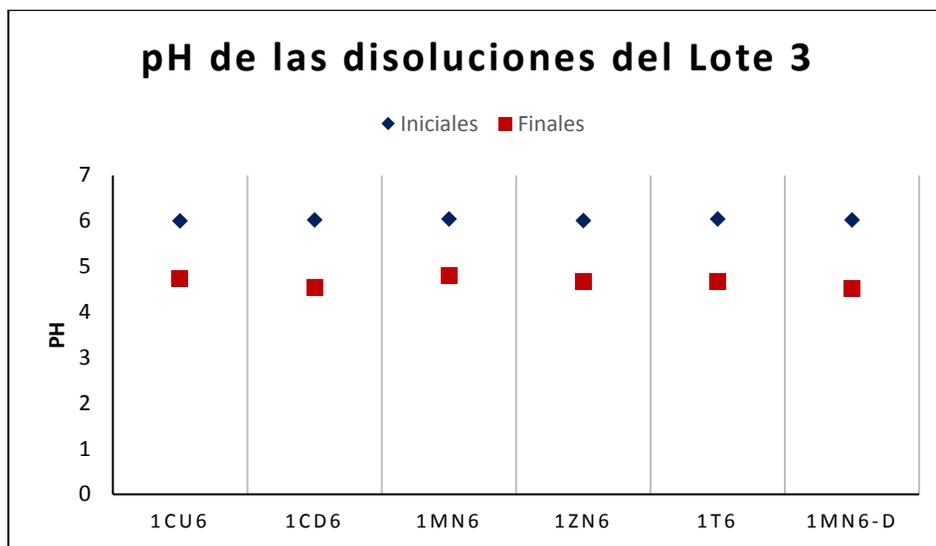


Figura 5-3 pH de las disoluciones del Lote 3.

A partir del lote 4 se utilizó la concentración C2, iniciando por el pH 3 y repitiendo el mismo proceso con el objetivo de comparar los resultados registrados de dos concentraciones distintas. En la tabla 5-8 se indican las muestras iniciales a un pH ajustado a 3.5 en una temperatura promedio de 17.3°C, obteniendo variaciones del potencial óxido-reducción que van desde los 475 hasta los 509 mV. Posteriormente se agitaron las muestras a 200 rpm durante 24 horas y a su término se registraron los parámetros correspondientes a su pH, temperatura y ORP (Tabla 5-9).

Tabla 5-8 Parámetros iniciales Lote 4

Lote 4		Iniciales	
Muestra	pH	T°	ORP
2Cu3.5	3.51	17.3	481
2Cd3.5	3.51	17.3	477
2Mn3.5	3.5	17.3	509
2Zn3.2	3.5	17.3	480
2T3.5	3.52	17.4	488
2Zn3.5-D	3.51	17.5	475

Tabla 5-9 Parámetros finales Lote 4

Lote 4		Finales	
Muestra	pH	T°	ORP
2Cu3.5	3.43	19.1	483
2Cd3.5	3.45	19.1	480
2Mn3.5	3.45	18.9	499
2Zn3.2	3.4	19.1	489
2T3.5	3.39	18.8	511
2Zn3.5-D	3.4	18.9	486

Examinando los resultados de los parámetros de las disoluciones correspondientes al Lote 4 después de la agitación (Tabla 5-8), se puede observar que existe una ligera disminución del pH, pasando de 3.5 a valores cercanos 3.42 y un ligero aumento en el potencial óxido-reducción de cada muestra con un promedio de 491 mV.

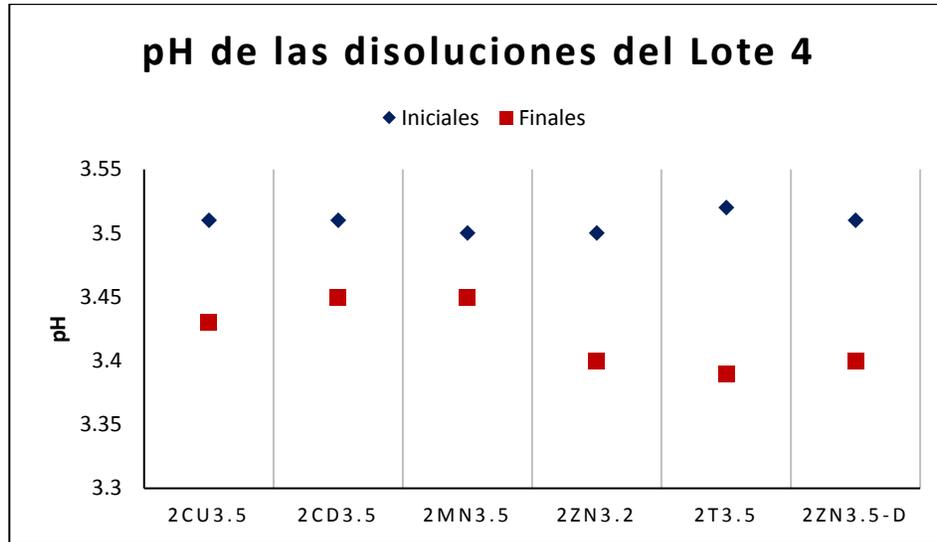


Figura 5-4 pH de las disoluciones del Lote 4.

Para el lote 5, las disoluciones fueron estabilizadas a un pH de 4.5 en una temperatura promedio de 17.2°C, donde fueron registradas variaciones de su potencial óxido-reducción que van desde los 329 hasta los 359 mV (Tabla 5-10). Una vez registrados estos parámetros, las muestras fueron puestas en agitación a 200 rpm durante 24 horas, para medir su pH, temperatura y potencial óxido-reducción después de la agitación.

Tabla 5-10 Parámetros iniciales Lote 5

Lote 5 Iniciales			
Muestra	pH	T°	ORP
2Cu4.5	4.51	17.1	367
2Cd4.5	4.5	17.2	357
2Mn4.5	4.52	17.3	359
2Zn4.5	4.51	17.2	329
2T4.5	4.5	17.3	353
2T4.5-D	4.51	17.2	354

Tabla 5-11 Parámetros finales Lote 5

Lote 5 Finales			
Muestra	pH	T°	ORP
2Cu4.5	3.83	17.9	406
2Cd4.5	3.92	18	391
2Mn4.5	4.01	18	395
2Zn4.5	3.85	17.8	372
2T4.5	3.79	17.9	395
2T4.5-D	3.89	18	402

Una vez terminada la agitación, se midieron nuevamente los parámetros pH, temperatura y potencial óxido-reducción (Tabla 5-11) para poder ser comparados con los parámetros iniciales, observando una disminución en el pH de 4.5 a un promedio de 3.8, mientras que el ORP aumentó de 34 a 48 mV.

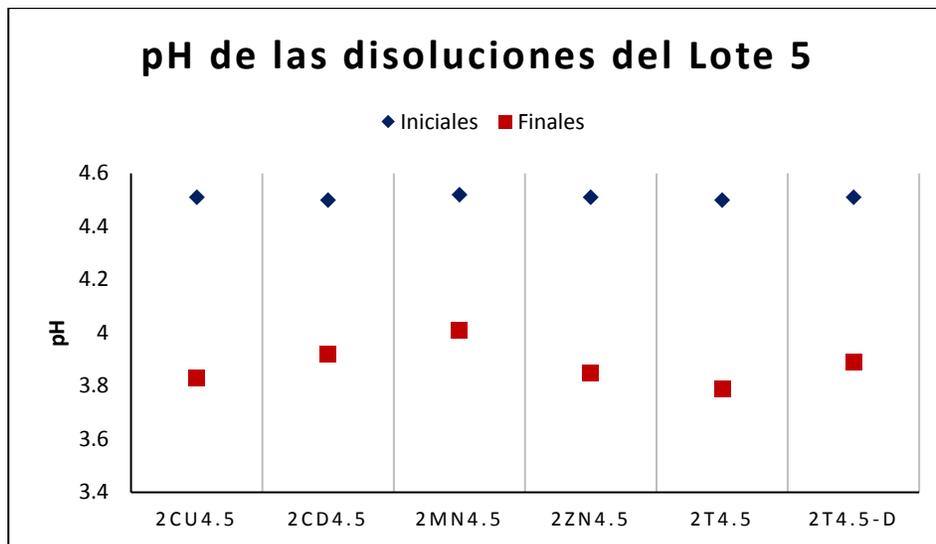


Figura 5-5 pH de las disoluciones del Lote 5.

Finalmente para el lote 6, fueron estabilizadas las muestras a un pH de 6 en una temperatura promedio de 16.5°C, registrando valores de potencial óxido-reducción que van desde los 233 hasta los 269 mV (Tabla 5-12). Después de medidos estos parámetros, las muestras fueron colocadas en agitación a 200 rpm durante 24 horas y a su finalización, fueron registrados nuevamente los parámetros de pH, temperatura y potencial óxido-reducción.

Tabla 5-12 Parámetros iniciales Lote 6

Lote 6		Iniciales	
Muestra	pH	T°	ORP
2Cu6	6.01	16.7	242
2Cd6	6.02	16.3	233
2Mn6	6.04	16.7	245
2Zn6	6.01	16.9	256
2T6	6.03	16.3	269
2Cd6-D	6.03	16.4	238

Tabla 5-13 Parámetros finales Lote 6

Lote 6		Finales	
Muestra	pH	T°	ORP
2Cu6	4.59	15.7	253
2Cd6	4.63	15.8	247
2Mn6	4.88	15.7	258
2Zn6	4.82	15.6	278
2T6	4.76	15.6	279
2Cd6-D	4.74	15.7	269

Después de la agitación se compararon las muestras tomando los parámetros finales de pH, temperatura y potencial óxido-reducción (Tabla 5-13), observando una disminución en el pH pasando de un pH de 6 a un pH promedio de 4.7, mientras que su potencial óxido-reducción tuvo un ligero aumento con una diferencia máxima de 31 mV para el caso de la muestra duplicada del cadmio.

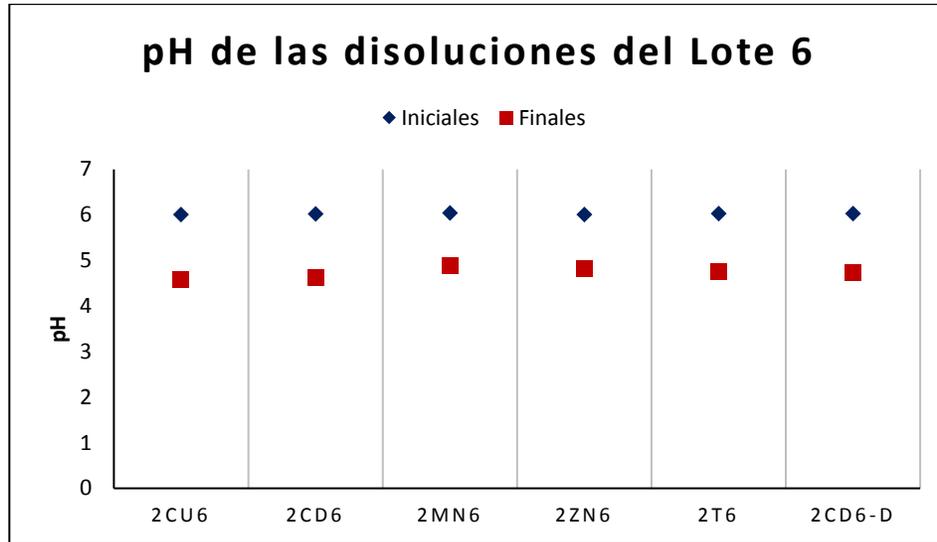


Figura 5-6 pH de las disoluciones del Lote 6.

Analizando todos los resultados, se puede observar que en los seis lotes el pH de la disolución disminuye después de la agitación, esto es debido a la hidrólisis del Fe^{3+} al provocar una liberación de protones H^+ que producen una disminución en el pH. Es probable que también la disminución del pH se deba a la diferencia de temperatura que hubo entre las muestras iniciales y las finales, sin embargo, esta diferencia no es suficiente para asegurarla como causa del cambio del pH.

5.3 Adsorción de metales en los hidróxidos de hierro

Después de la agitación a cada una de las muestras, se recuperó la disolución pasando por un filtro de celulosa de $0.20 \mu m$ mediante la succión de una bomba de vacío, logrando con ello separar el precipitado formado de la disolución líquida. Las disoluciones y precipitados fueron identificados con las claves de la tabla 4-4 antecediendo la letra H como identificación para el laboratorio de que son hidróxidos (Tabla 5-14).

Tabla 5-14 Claves de las disoluciones recuperadas.

Claves Muestras líquidas			
	Concentración 1	Concentración 2	Duplicados
Muestras Iniciales	HC1Cu	HC2Cu	
	HC1Cd	HC2Cd	
	HC1Mn	HC2Mn	
	HC1Zn	HC2Zn	
	HC1T	HC2T	
pH3.5	H1Cu3	H2Cu3	
	H1Cd3	H2Cd3	H1Cd3-D
	H1Mn3	H2Mn3	
	H1Zn3	H2Zn3	H2Zn3-D
	H1T3	H2T3	
pH4.5	H1Cu4	H2Cu4	H1Cu4-D
	H1Cd4	H2Cd4	
	H1Mn4	H2Mn4	
	H1Zn4	H2Zn4	
	H1T4	H2T4	H2T4-D
pH6	H1Cu6	H2Cu6	
	H1Cd6	H2Cd6	H2Cd6-D
	H1Mn6	H2Mn6	H1Mn6-D
	H1Zn6	H2Zn6	
	H1T6	H2T6	

Las disoluciones fueron enviadas al laboratorio para que se identificara mediante ICP la concentración de cada uno de los elementos en las disoluciones iniciales y a los distintos pH, con el objetivo de poder cuantificar la cantidad adsorbida por el hidróxido de hierro de cada elemento a pH 3.5, 4.5 y 6 en ambas concentraciones y comparar si a mayor concentración del elemento se puede o no adsorber mayor cantidad del mismo.

Cadmio

En la tabla 5-15 se indican los resultados obtenidos para las muestras de cadmio, donde se puede observar que inicialmente la concentración 1 tenía $10.5 \frac{mg}{L}$ reduciéndose a $3.34 \frac{mg}{L}$ a pH 6, mientras que la concentración 2 iniciaba con $25.2 \frac{mg}{L}$ terminando con $12.3 \frac{mg}{L}$, obteniendo un porcentaje de adsorción final de 68.19% y 51.19% respectivamente (Figura 5-7). El cadmio comienza a adsorberse por el hidróxido de hierro desde pH bajos, puesto que a un pH de 3.5, se puede observar que más del 10% de su concentración fue

adsorbida; sin embargo, para lograr ser removido por completo, tendría que elevarse a valores de pH mayores a 6 puesto que a este pH apenas es adsorbido entre 50 y 70%.

Tabla 5-15 Porcentaje de adsorción del Cd por HFe (Hidróxidos de Hierro).

(Concentraciones de Cd en la disolución y los porcentajes de adsorción a los diferentes valores de pH)

Concentración	Muestra	Concentración Cd (mg/L)	Porcentaje de adsorción
Concentración 1	HC1Cd	10.50	0.00%
	H1Cd3	9.30	11.43%
	H1Cd4	7.90	24.76%
	H1Cd6	3.34	68.19%
Concentración 2	HC2Cd	25.20	0.00%
	H2Cd3	22.60	10.32%
	H2Cd4	17.10	32.14%
	H2Cd6	12.30	51.19%

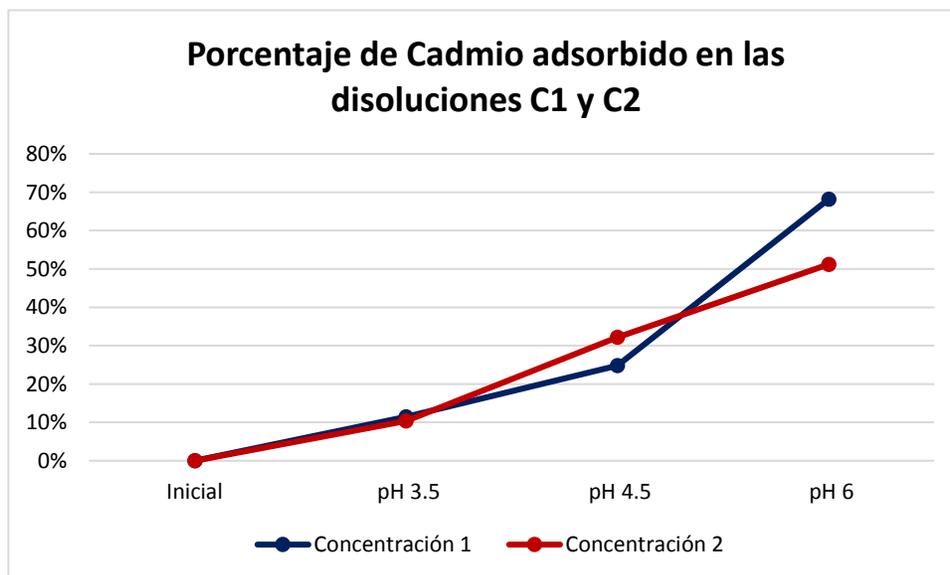


Figura 5-7 Porcentaje de adsorción del cadmio en las disoluciones 1 y 2.

Cobre

Analizando la disolución del cobre, se puede observar una adsorción más rápida que en el caso del cadmio, teniendo una concentración 1 inicial de $23.74 \frac{mg}{L}$ que a pH 6 termina con apenas $0.09 \frac{mg}{L}$, mientras que en la concentración 2 se empezó con $58.42 \frac{mg}{L}$ y se terminó con $1.1 \frac{mg}{L}$ (Tabla 5-16). Por lo tanto se puede decir que el cobre es un elemento afín a la adsorción de los hidróxidos de hierro llegando a ser adsorbido a pH 3 hasta 47.77% del total de su concentración y prácticamente es removido por completo a valores de pH 6, tanto para una concentración baja (C1) como una concentración alta (C2) (Figura 5-8).

Tabla 5-16 Porcentaje de adsorción del Cu por HFe.

Concentración	Muestra	Concentración Cu (mg/L)	Porcentaje de adsorción
1	HC1Cu	23.74	0.00%
	H1Cu3	12.40	47.77%
	H1Cu4	3.21	86.48%
	H1Cu6	0.09	99.62%
2	HC2Cu	58.42	0.00%
	H2Cu3	36.60	37.35%
	H2Cu4	6.88	88.22%
	H2Cu6	1.10	98.12%

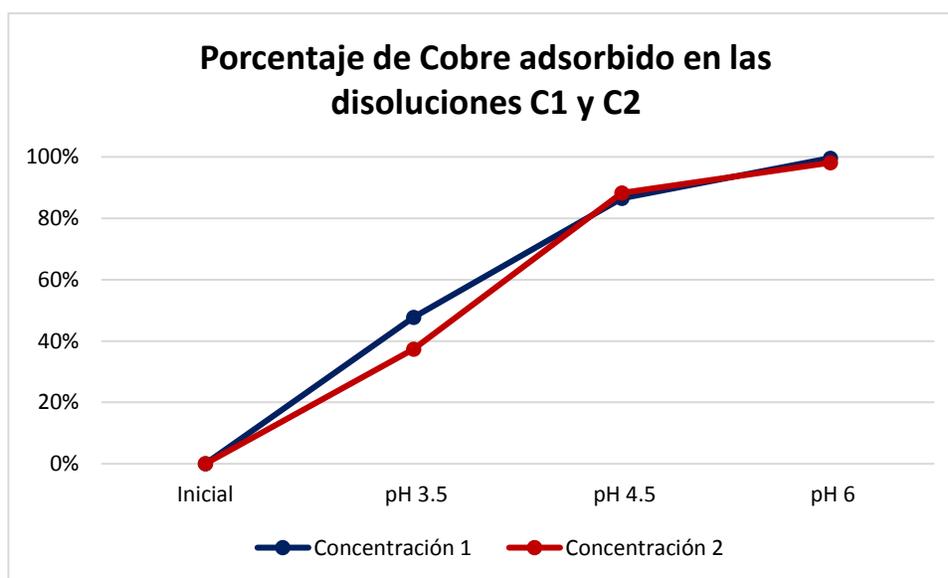


Figura 5-8 Porcentaje de adsorción del cobre en las disoluciones 1 y 2.

Zinc

En cuanto al zinc la adsorción resulta ser mucho más lenta, caso contrario al cobre, puesto que éste inicia con una concentración 1 de $372 \frac{mg}{L}$ que a pH 6 termina con $218 \frac{mg}{L}$, mientras que en la concentración 2 inicia con $905 \frac{mg}{L}$ y culmina a pH con $510 \frac{mg}{L}$ (Tabla 5-17). A valores de pH 6 apenas es adsorbido el 41.4% en la concentración 1 y 43.65% en la concentración 2, quedando en ambos casos más del 50% de su concentración en la disolución; entendiéndose que para reducir más esa concentración se tendría que elevar más el pH (Figura 5-9).

Tabla 5-17 Porcentaje de adsorción del Zn por HFe.

Concentración	Muestra	Concentración Zn (mg/L)	Porcentaje de adsorción
1	HC1Zn	372.00	0.00%
	H1Zn3	343.40	7.69%
	H1Zn4	319.00	14.25%
	H1Zn6	218.00	41.40%
2	HC2Zn	905.00	0.00%
	H2Zn3	842.00	6.96%
	H2Zn4	755.00	16.57%
	H2Zn6	510.00	43.65%

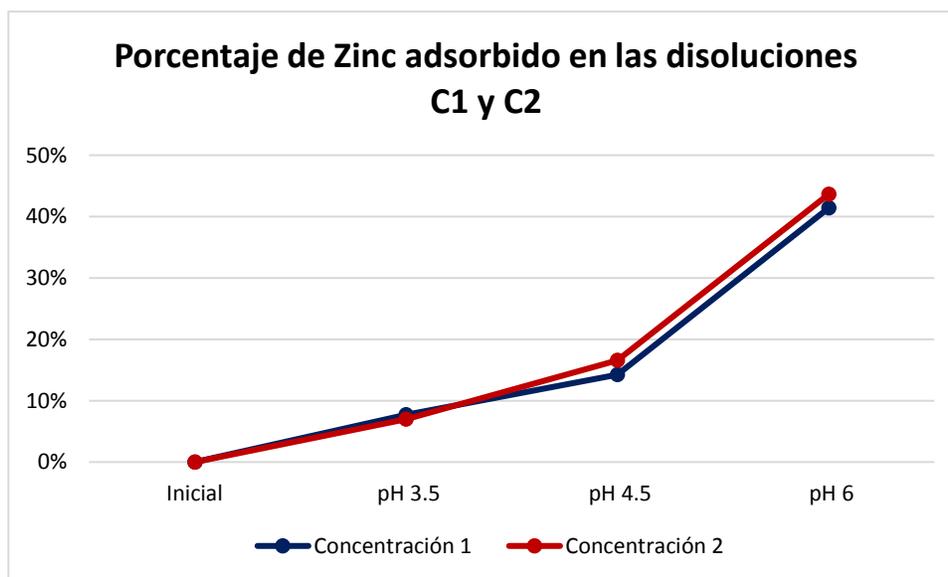


Figura 5-9 Porcentaje de adsorción del zinc en las disoluciones 1 y 2.

Manganeso

En este caso la muestra inicial de la concentración 1 contenía $140 \frac{mg}{L}$, el cual fue reduciendo su concentración conforme aumentaba su pH hasta llegar a una concentración de $38 \frac{mg}{L}$ en un pH 6 (Tabla 5-18), llegando a un porcentaje de adsorción del 72.86%; sin embargo, en la concentración 2 que inicialmente contenía $152.4 \frac{mg}{L}$ a un pH 3, al incrementar el pH a 3.5, la concentración disminuye apenas en un 7.48% y a partir de ahí comienza a disminuir la concentración más rápido conforme aumenta el pH, llegando a un pH 6 hasta $99 \frac{mg}{L}$ con un porcentaje de adsorción final de 35.04% (Figura 5-10).

Tabla 5-18 Porcentaje de adsorción del Mn por HFe.

Concentración	Muestra	Concentración CMn (mg/L)	Porcentaje de adsorción
1	HC1Mn	140.00	0.00%
	H1Mn3	57.50	58.93%
	H1Mn4	46.00	67.14%
	H1Mn6	38.00	72.86%
2	HC2Mn	152.40	0.00%
	H2Mn3	141.00	7.48%
	H2Mn4	105.80	30.58%
	H2Mn6	99.00	35.04%

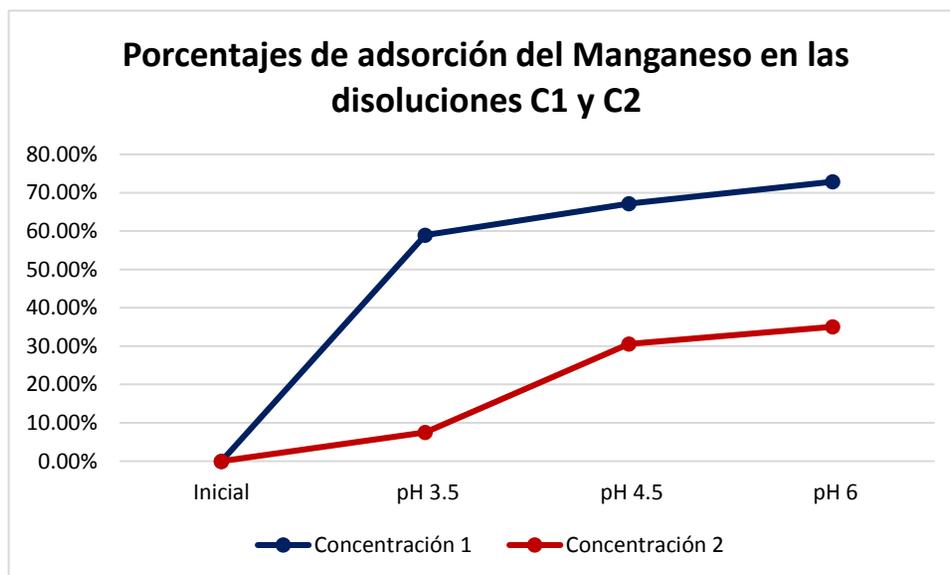


Figura 5-10 Porcentaje de adsorción del manganeso en las disoluciones 1 y 2.

Mezcla de elementos (Cd, Cu, Mn y Zn)

Para las disoluciones correspondientes a la mezcla de los cuatro cationes Cd, Cu, Mn y Zn a los distintos valores de pH, se registró que todos estos son adsorbidos de forma similar en cuanto a la tendencia de adsorción con respecto a lo visto por elementos separados; sin embargo, si se puede observar que el porcentaje de adsorción de cada elemento disminuye cuando estos se encuentran en conjunto, principalmente en el caso del manganeso que pasó de tener una adsorción final en la concentración 1 del 72.86% al 25.37% en conjunto con los demás elementos y de 43.65% a 17.37% en la concentración 2. De la misma forma, el cadmio presentó una disminución en su adsorción por los hidróxidos de hierro pasando en la concentración 1 del 68.19% cuando este se encontraba solo a 45.67% en conjunto con los demás elementos y de 51.19% a 31.03% en la concentración 2.

En cuanto al zinc y el cobre, no se ven tan afectados por la presencia de otros elementos, debido a que en el caso del zinc pasó de una adsorción a pH 6 cuando estaba solo de 41.4% a 41.62% en conjunto con los demás elementos en la concentración 1, viéndose incluso un poco beneficiado, mientras que en la concentración 2 pasó de 43.65% a 39.01%; mientras que el cobre es casi totalmente removido con un 98.54% en la concentración 1 y 99.27% en la concentración 2, porcentaje similar al que se presentó cuando no tenía en conjunto al Cd, Mn y Zn. (¿Tabla 5-20?)

Tabla 5-19 Concentraciones de Cd, Cu, Mn y Zn en una muestra con los elementos en conjunto posterior a la prueba de agitación.

Concentración	Muestra	Concentración Cd (mg/L)	Concentración Cu (mg/L)	Concentración Fe (mg/L)	Concentración Mn (mg/L)	Concentración Zn (mg/L)
1	HC1T	12.00	24.00	<LD	67.00	382.00
	H1T3	9.92	16.00	3.66	62.00	354.00
	H1T4	8.89	4.01	0.38	57.00	314.00
	H1T6	6.52	0.35	0.04	50.00	223.00
2	HC2T	29.00	71.00	<LD	167.00	933.00
	H2T3	27.00	35.00	3.21	157.00	891.00
	H2T4	25.00	8.35	0.29	146.00	804.00
	H2T6	20.00	0.52	0.04	138.00	569.00

Tabla 5-20 Porcentajes de adsorción de Cd, Cu, Mn y Zn por HFe.

Concentración	Muestra	Porcentaje de adsorción de Cd	Porcentaje de adsorción de Cu	Porcentaje de adsorción de Mn	Porcentaje de adsorción de Zn
1	HC1T	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
	H1T3	17.33%	33.33%	7.46%	7.33%
	H1T4	25.92%	83.29%	14.93%	17.80%
	H1T6	45.67%	98.54%	25.37%	41.62%
2	HC2T	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
	H2T3	6.90%	50.70%	5.99%	4.50%
	H2T4	13.79%	88.24%	12.57%	13.83%
	H2T6	31.03%	99.27%	17.37%	39.01%

En la Tabla 5-19 podemos observar que en el análisis se ve reflejado una cantidad mínima de hierro presente en la disolución a pH 3 para ambas concentraciones, esto debido a que durante la agitación el pH disminuyó por la reacción de hidrólisis y esto permitió la liberación del hierro, sin embargo, conforme se aumenta el pH el hierro diluido vuelve al precipitado y por ello a pH más elevados, ya no se ve su presencia.

En la figura 5-11 y 5-12, se muestra el comportamiento del Cd, Cu, Mn y Zn en ambas concentraciones, donde se observa que, a mayor concentración de los elementos en las disoluciones, el porcentaje de adsorción disminuye a excepción del cobre que es prácticamente eliminado a un pH 6, los demás elementos disminuyen su porcentaje de adsorción pues el cadmio pasa de 45.67% en la concentración 1 a 31.03% en la concentración 2, el manganeso de 25.37% a 17.37% y el zinc de 41.62% a 39.01%. Por tanto, la capacidad que tiene el hidróxido de hierro para adsorber metales en disoluciones ácidas se ve beneficiada con las concentraciones de referencia y esta comienza a disminuir paulatinamente si las concentraciones aumentaran al doble como se ve en la concentración 2.

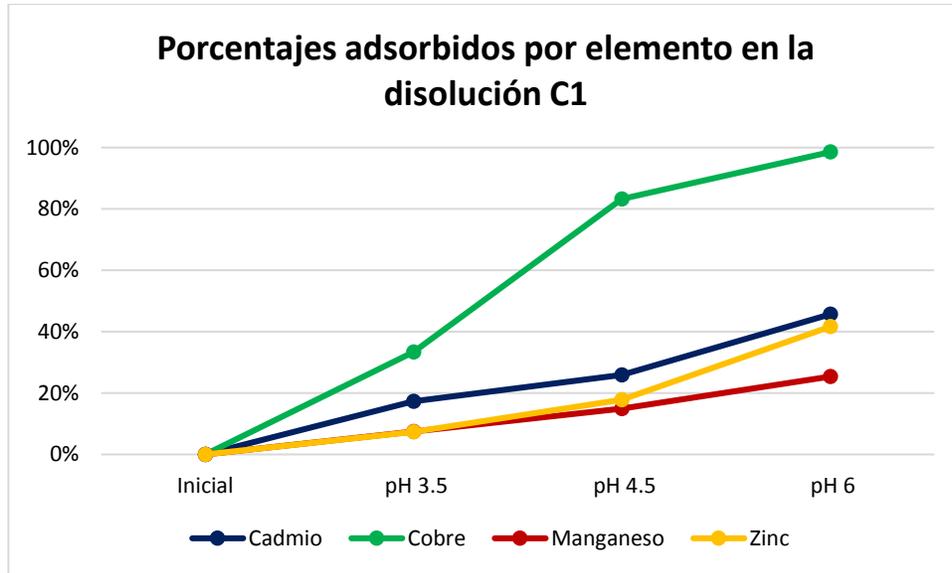


Figura 5-11 Porcentaje de adsorción de cada elemento en la disolución en conjunto de la concentración 1.

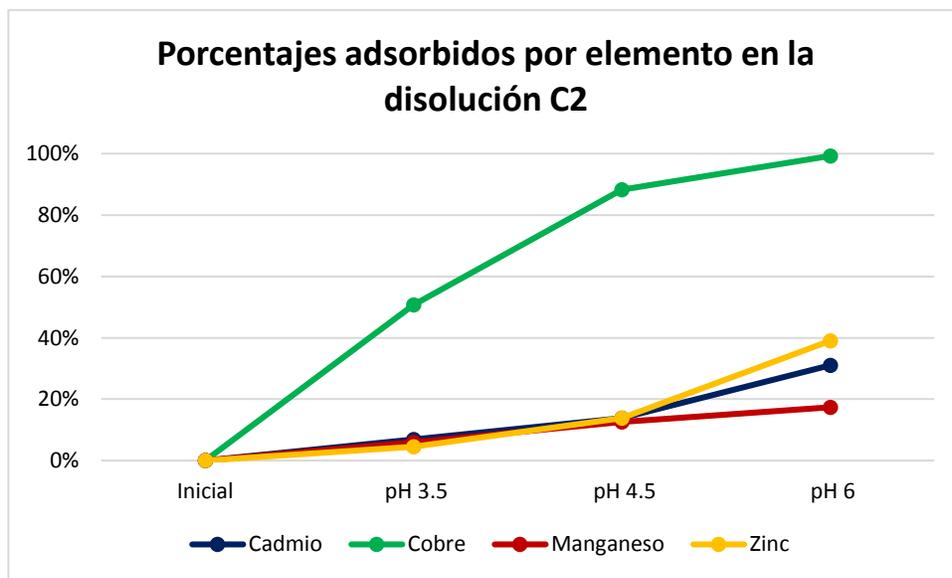


Figura 5-12 Porcentaje de adsorción de cada elemento en la disolución en conjunto de la concentración 2.

5.4 Identificación de metales adsorbidos en el hidróxido de hierro

Después de las pruebas de agitación y tras haber separado la disolución mediante filtración del precipitado formado durante el proceso, éste se recuperó en vidrios de reloj

y se puso a secar en un horno de inducción térmica a temperatura promedio de 25 a 30 °C durante 48 horas (Figura 4-4). Posteriormente, todos los precipitados recuperados fueron colocados en bolsas de polietileno, identificados de acuerdo a la tabla 5-13 y pesados; para ser enviados al laboratorio de geoquímica ambiental a realizarles un análisis semicuantitativo de elementos mediante fluorescencia de rayos X con un equipo Nitton XL3t Ultra.

Cadmio

En la tabla 5-21, se muestran los resultados del análisis por fluorescencia de rayos X para el cadmio, el cual como se vio en el capítulo 5.2 presentaba una disminución en la concentración de cadmio conforme se aumentaba el pH, por tanto, se esperaba identificar cadmio en el precipitado. Sin embargo, debido al límite de detección por el equipo Nitton XL3t, fue hasta el pH 6 en la concentración 1 donde se detectó una concentración de cadmio de $96.15 \frac{mg}{kg}$, mientras que en la concentración 2 se detectó desde pH 4.5 con $100.06 \frac{mg}{kg}$.

Tabla 5-21 Concentración de Cd adsorbido en los H-Fe.

Concentración	Muestra	Concentración Cd (mg/kg)	Concentración Fe (mg/kg)
Concentración 1	H1Cd3	<LOD	43.01
	H1Cd4	<LOD	44.32
	H1Cd6	96.15	46.63
Concentración 2	H2Cd3	<LOD	43.36
	H2Cd4	100.06	44.98
	H2Cd6	284.37	46.04

Nota: $LOD Cd = 12 \frac{mg}{kg}$

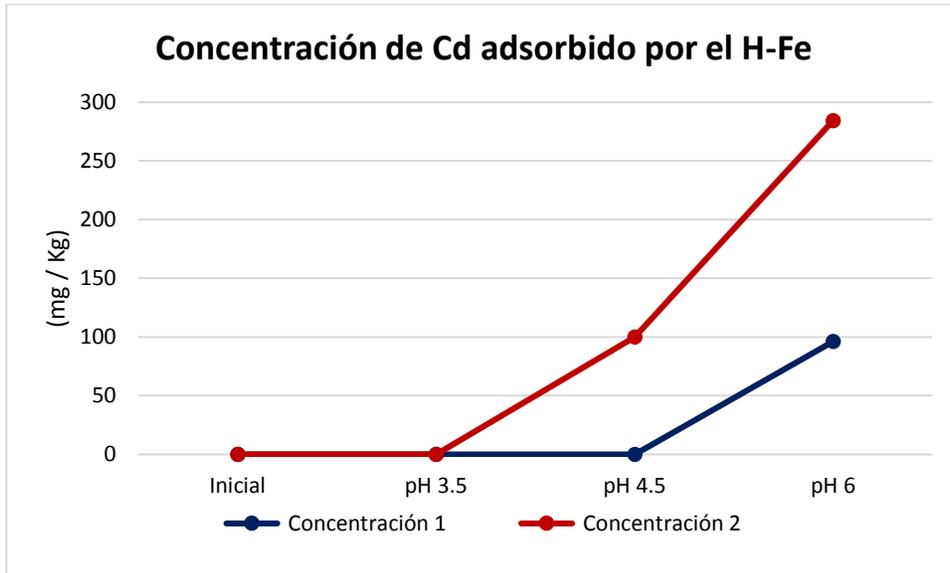


Figura 5-13 Comportamiento del Cd adsorbido en los H-Fe.

En la tabla 5-21 se observa el comportamiento del hierro en el precipitado, donde se aprecia claramente lo mencionado en el capítulo 3.1.2 de reacciones de generación del DAM, donde se menciona que a pH 3 se comienza a formar el precipitado de hidróxido de hierro, sin embargo, en ese lapso sucede la hidrólisis provocando la disminución del pH y por ende la liberación del hierro en la disolución, pero al terminar de hidrolizarse el hierro el pH de la disolución aumenta más rápido.

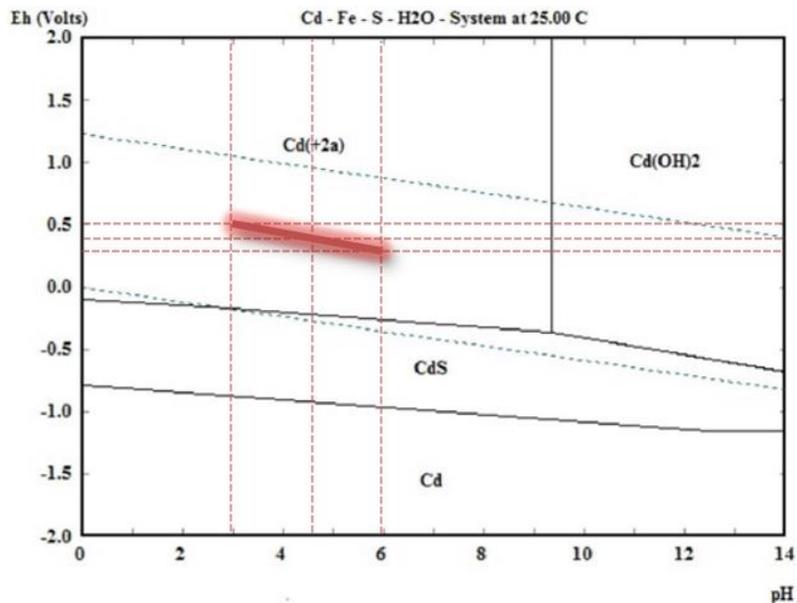


Figura 5-14 Diagrama de Eh-pH de un sistema formado por Cd, Fe y S (Santos et al., 2017).

En la figura 5-14 se muestra un diagrama de Eh-pH de un sistema de Cd-Fe-S-H₂O registrado por Santos et al., (2017) similar al sistema utilizado en este trabajo, donde se puede observar que a los pH's trabajados y el potencial óxido reducción registrado después de las pruebas de agitación, el cadmio se encuentra en forma soluble como Cd²⁺ por lo que se atribuye que el precipitado de hidróxido de hierro adsorbe los cationes positivos del Cd aumentando la concentración del mismo en el sedimento (Figura 5-14).

Cobre

En la figura 5-15 se distingue que el cobre en la concentración 2 se sigue adsorbiendo conforme se aumenta el pH en la disolución, mientras que en la concentración 1 la adsorción se mantiene casi fija. Este fenómeno se puede explicar de acuerdo a la tabla 5-20, donde se observa que el cobre es el elemento que más rápidamente es adsorbido en su totalidad en ambas concentraciones; sin embargo, en la concentración 1 el cobre restante a valores de pH > 3 ya es mínimo, por lo que al aumentar el pH prácticamente ya no hay mucho cobre por adsorber y por ello la concentración adsorbida se mantiene casi constante.

Al igual que con el cadmio, en la tabla 5-22 se aprecia un aumento en la concentración del Fe en el sedimento conforme se eleva el pH, debido a que está precipitando como hidróxido a pH cercano a 3. Este punto ya ha sido explicado anteriormente.

Tabla 5-22 Concentración de Cu adsorbido en los H-Fe.

Concentración	Muestra	Concentración Cu (mg/kg)	Concentración Fe (mg/kg)
Concentración 1	H1Cu3	358.52	40.58
	H1Cu4	287.04	44.44
	H1Cu6	357.21	46.64
Concentración 2	H2Cu3	305.63	43.11
	H2Cu4	748.14	45.41
	H2Cu6	924.49	44.84

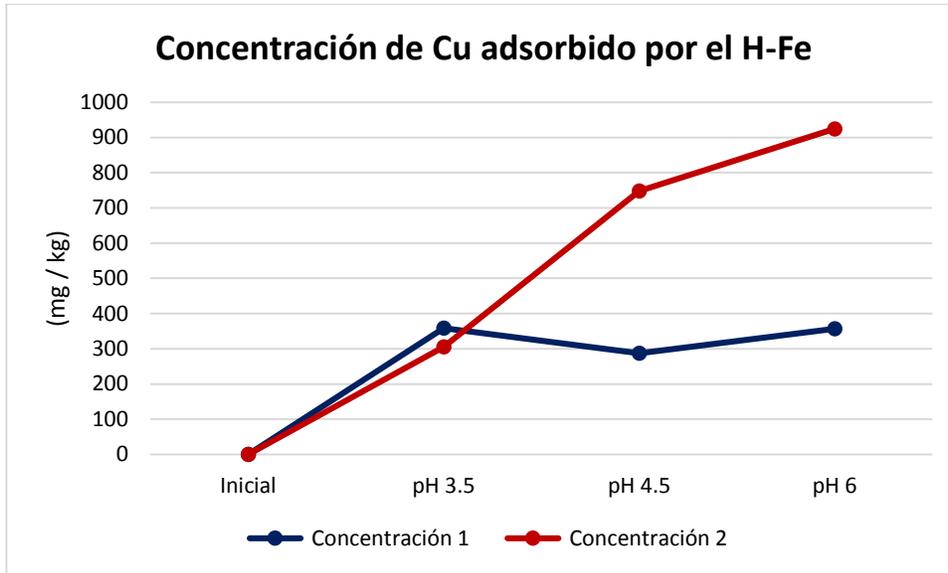


Figura 5-15 Comportamiento del Cu adsorbido en los H-Fe.

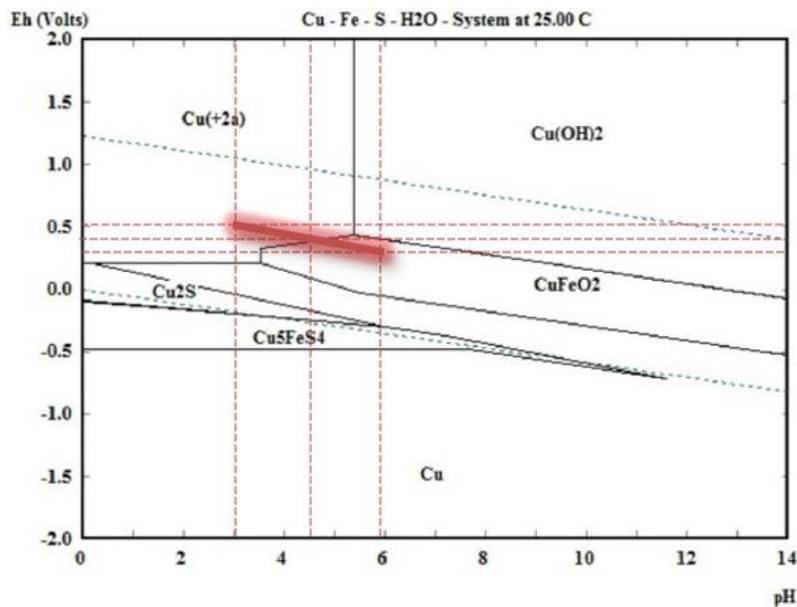


Figura 5-16 Diagrama de Eh-pH de un sistema formado por Cu, Fe y S (Santos et al., 2017).

En la figura 5-16 se muestra un diagrama de Eh-pH de un sistema de Cu-Fe-S-H₂O registrado por Santos et al., (2017) similar al sistema utilizado en este trabajo, donde se puede observar que a los pH's trabajados y el potencial óxido reducción registrado después de las pruebas de agitación, el cobre a pH 3 y pH 4.5 se encuentra soluble en la forma Cu²⁺ por lo que se atribuye que el precipitado de hidróxido de hierro adsorbe los cationes positivos del Cu aumentando la concentración del mismo en el sedimento (Figura 5-15); sin embargo, a pH 6 el cobre se encuentra asociado a un precipitado de hierro como

CuFeO₂, por lo que en este punto se podría decir que no toda la remoción del cobre está asociada a la adsorción, una parte del cobre puede estar removida por precipitación.

Zinc

En la figura 5-17 se distingue el comportamiento de la adsorción del zinc en los hidróxidos de hierro, donde apreciamos que, para ambas concentraciones de zinc, el comportamiento en la adsorción es similar, lo cual se puede justificar con la figura 5-9 pues en ella observamos que el porcentaje adsorbido en ambas concentraciones siguen la misma tendencia. Sin embargo, el total de zinc adsorbido por los hidróxidos de hierro representa apenas el 43.65% del total de la muestra inicial en las disoluciones de acuerdo a la tabla 5-17. Por tanto, técnicamente se necesitaría aumentar más el pH para eliminar por completo la concentración de zinc en la disolución; aunque, este porcentaje se asume debido al fenómeno de adsorción por lo que con otros fenómenos de sorción la concentración disminuiría aún más.

Tabla 5-23 Concentración de Zn adsorbido en los H-Fe.

Concentración	Muestra	Concentración Zn (mg/kg)	Concentración Fe (mg/kg)
Concentración 1	H1Zn3	458.01	43.48
	H1Zn4	1016.63	44.53
	H1Zn6	2775.06	43.76
Concentración 2	H2Zn3	966.22	42.85
	H2Zn4	2333.53	44.82
	H2Zn6	6983.33	45.64

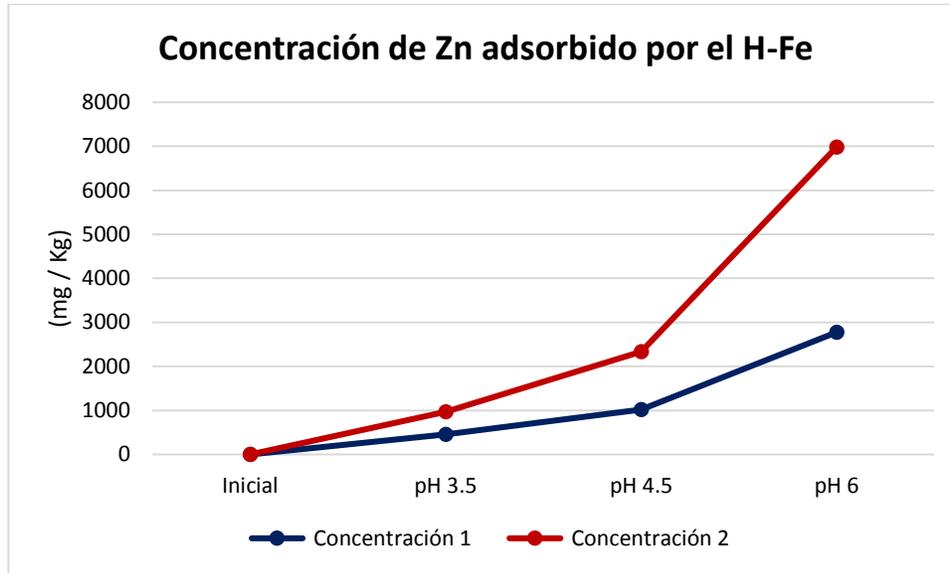


Figura 5-17 Comportamiento del Zn adsorbido en los H-Fe.

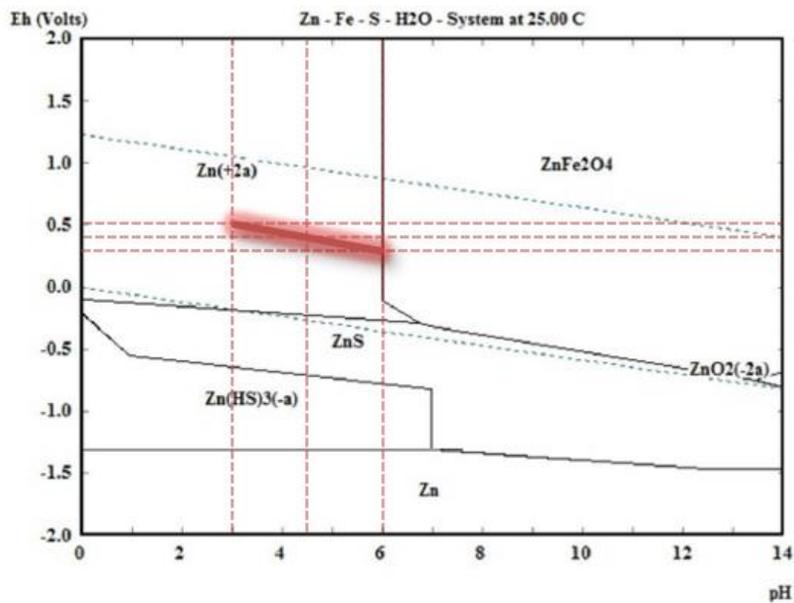


Figura 5-18 Diagrama de Eh-pH de un sistema formado por Zn, Fe y S (Santos et al., 2017).

En la figura 5-18 se muestra un diagrama de Eh-pH de un sistema de Zn-Fe-S-H₂O registrado por Santos et al., (2017) similar al sistema utilizado en este trabajo, donde se puede observar que a los pH's trabajados y el potencial óxido reducción registrado después de las pruebas de agitación, el zinc se encuentra en forma soluble como Zn²⁺ por lo que se atribuye que el precipitado de hidróxido de hierro adsorbe los cationes positivos del Zn aumentando la concentración del mismo en el sedimento (Figura 5-17); sin

embargo, a pH 6 en adelante el zinc se presenta como un precipitado de la forma $ZnFe_2O_4$ por lo que a partir de este pH la capacidad de adsorción disminuiría.

Manganeso

Para el caso del manganeso como se observa en la tabla 5-24, es mayormente adsorbido conforme aumenta el pH, además de que, a mayor concentración, mayor capacidad de adsorción presenta el hidróxido de hierro sobre el manganeso. En la misma tabla, podemos observar que a pH 3, el manganeso es apenas adsorbido, por lo que el método de fluorescencia de rayos X no logra registrar una concentración. El caso del hierro en esta muestra, deja ver nuevamente la hidrólisis del mismo a pH 3 y por tanto una disminución es su concentración a dicho pH.

Tabla 5-24 Concentración de Mn adsorbido en los H-Fe.

Concentración	Muestra	Concentración Mn (mg/kg)	Concentración Fe (mg/kg)
Concentración 1	H1Mn3	<LOD	42.25
	H1Mn4	582.42	44.75
	H1Mn6	1029.72	46.64
Concentración 2	H2Mn3	<LOD	43.34
	H2Mn4	2092.84	45.4
	H2Mn6	2892.86	44.55

Nota: $LOD Mn = 85 \frac{mg}{kg}$

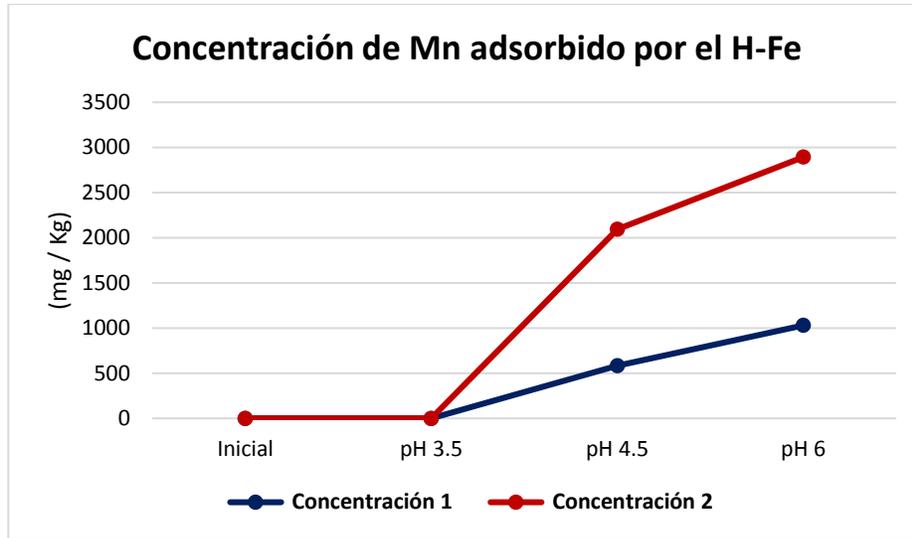


Figura 5-19 Comportamiento del Mn adsorbido en los H-Fe.

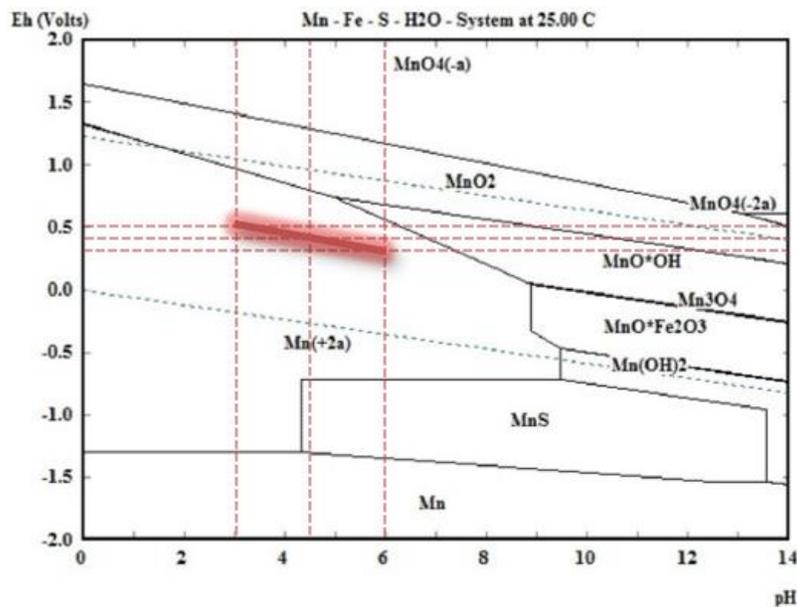


Figura 5-20 Diagrama de Eh-pH de un sistema formado por Mn, Fe y S (Santos et al., 2017).

En la figura 5-20 se muestra un diagrama de Eh-pH de un sistema de Mn-Fe-S-H₂O registrado por Santos et al., (2017) similar al sistema utilizado en este trabajo, donde se puede observar que a los pH's trabajados y el potencial óxido reducción registrado después de las pruebas de agitación, el manganeso se encuentra en forma soluble como Mn²⁺ por lo que se atribuye que el precipitado de hidróxido de hierro adsorbe los cationes positivos del Mn aumentando la concentración del mismo en el sedimento (Figura 5-20).

Mezcla de elementos (Cd, Cu, Mn y Zn)

El comportamiento en mezcla de los elementos, nos muestra que la interacción entre los mismos afecta la capacidad de adsorción de los hidróxidos de hierro con respecto al estudio por separado para cada uno de ellos. De acuerdo a lo visto en el inciso 5.2 de porcentajes adsorbidos en las disoluciones, donde se observó que, a mayor concentración la capacidad de adsorción disminuía y el resultado de este capítulo donde se muestra la concentración por elemento que pasó de la disolución al precipitado de hierro; se puede indicar que a pesar de reducirse la capacidad de adsorción a mayor concentración de los elementos mencionados, la concentración retirada de la disolución por la acción de la adsorción es considerablemente alta con respecto a las concentraciones iniciales.

En la figura 5-21 y 5-22 se percibe que el zinc es el elemento mayormente adsorbido por los hidróxidos de hierro en cuanto a su concentración ($\frac{mg}{kg}$) a pH 6, seguido por el manganeso, cobre y cadmio; mientras que en la figura 5-11 y 5-12 se nota que para este experimento el mayor porcentaje de adsorción en cuanto a la concentración individual de los elementos, el hierro adsorbe por completo el cobre seguido por el cadmio, zinc y manganeso. En la tabla 5-25 se observa que a pH 3 la concentración de Fe es menor que a pH más altos, debido a la hidrólisis del Fe^{3+} .

Tabla 5-25 Concentración de la mezcla de los elementos adsorbidos en los H-Fe.

Concentración	Muestra	Concentración Cd (mg/kg)	Concentración Cu (mg/kg)	Concentración Zn (mg/kg)	Concentración Mn (mg/kg)	Concentración Fe (mg/kg)
Concentración 1	H1T3	<LOD	136.15	425.38	<LOD	43.14
	H1T4	<LOD	271.91	996.99	<LOD	44.13
	H1T6	49.59	339.56	2626.95	628.08	44.73
Concentración 2	H2T3	<LOD	257.25	899.13	<LOD	44.28
	H2T4	44.52	645.07	2534.18	848.76	40.38
	H2T6	124.45	750.37	6710	1272.79	45.35

Nota: $LOD Cd = 12 \frac{mg}{kg}$; $LOD Mn = 85 \frac{mg}{kg}$

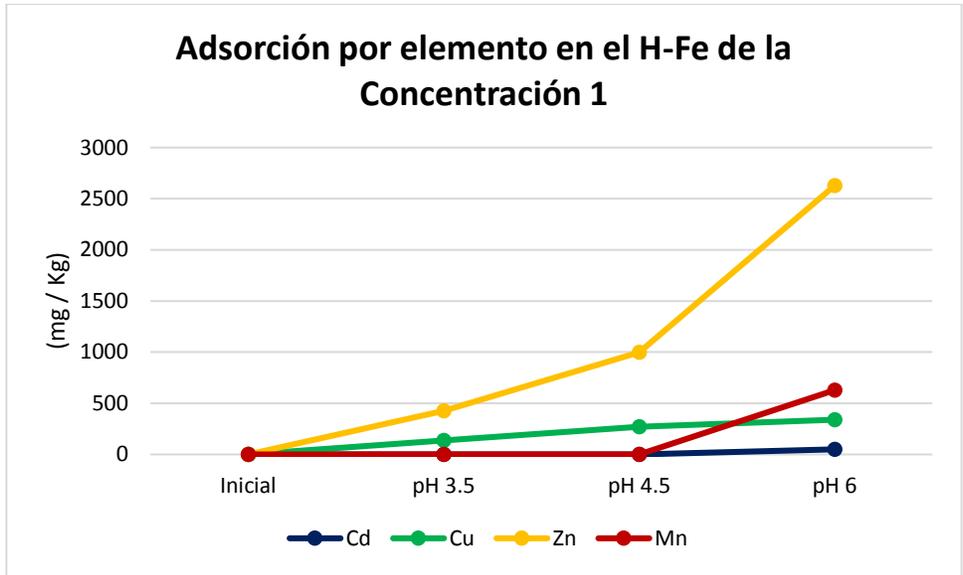


Figura 5-21 Comportamiento de la mezcla de los elementos adsorbidos en los H-Fe en la concentración 1.

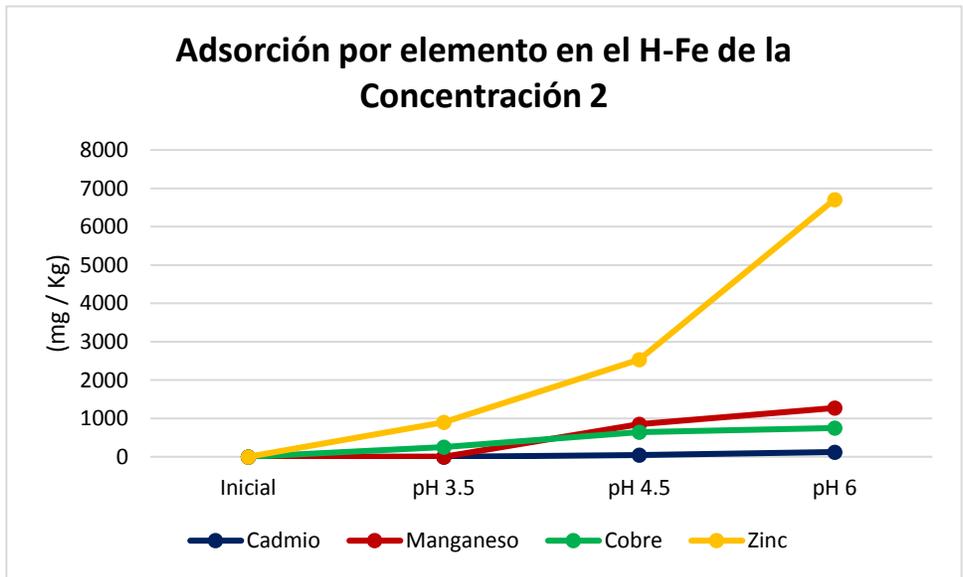


Figura 5-22 Comportamiento de la mezcla de los elementos adsorbidos en los H-Fe en la concentración 2.

5.5 Asociación mineralógica en los precipitados hierro

Para realizar este estudio, se decidió analizar a los precipitados producidos de las pruebas de agitación que contenían la mezcla de elementos (Cd, Cu, Mn y Zn) a pH 6; debido a que, en estas muestras se debería de ver la asociación del hierro con cada uno de los metales para garantizar que efectivamente existe la adsorción de los mismos y como la mayor adsorción registrada en las pruebas se presenta a pH 6, se esperaba que fuese más evidente al momento de realizar la microscopía electrónica de barrido.

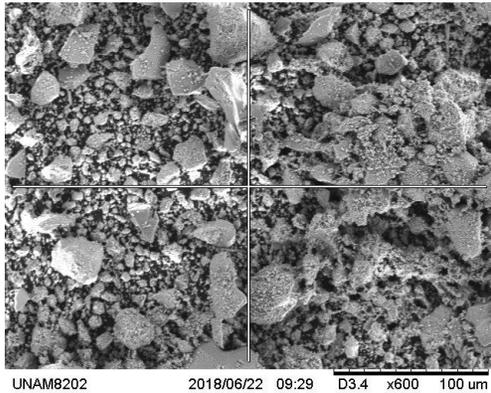


Figura 5-23 Fotomicrografía de MEB-EDS de los precipitados de hierro de la concentración 1

Se realizaron 15 mediciones con un microscopio electrónico de barrido Hitachi TM-1000 acoplado con espectrometría de RX al precipitado proveniente de la concentración 1, donde en todos los casos se encontró una asociación mineralógica de los metales divalentes con el hierro del precipitado. En la figura 5-23 se muestra una fotomicrografía del microscopio de una de las 15 muestras y en la figura 5-24 se observa que en

este caso el cadmio, zinc y manganeso están ligados al hierro dando pauta a la adsorción del hidróxido de hierro. Al inicio del capítulo 5 se mostró la mineralogía de los hidróxidos de hierro creados (Tabla 5-1), donde se observa que ni el cadmio, manganeso y zinc están presentes, por lo que, esos elementos identificados en este estudio son provenientes de la solución en la que fueron colocados.

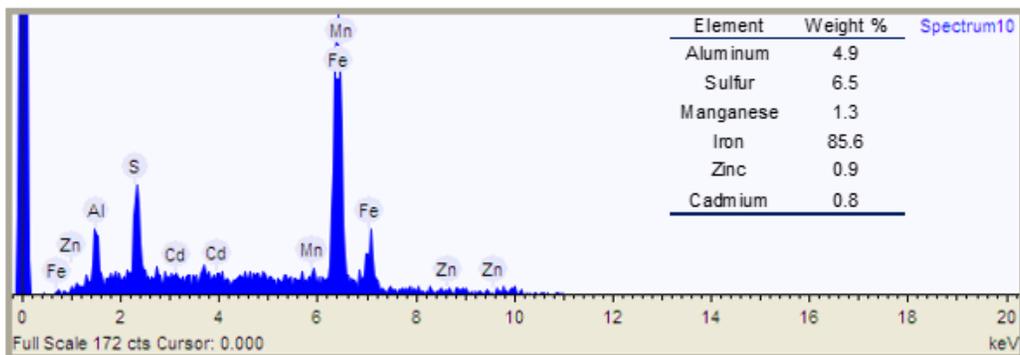


Figura 5-24 Asociación del Cd, Mn y Zn con el Fe en la concentración 1

Asimismo, se realizaron 15 mediciones provenientes del precipitado de la concentración 2, donde en la figura 5-25 se muestra la fotomicrografía tomada del precipitado y en la figura 5-26 se puede observar al cobre, cadmio, zinc y manganeso asociados al hierro de la muestra. Por lo tanto, al no presentar ninguno de estos elementos en la muestra inicial y con ayuda del diagrama de Eh-pH de cada elemento, se puede asumir que las asociaciones identificadas corresponden a la adsorción del hidróxido de hierro sobre los metales divalentes presentes en la solución.

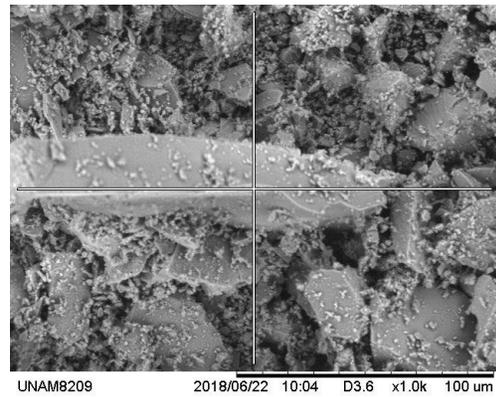


Figura 5-25 Fotomicrografía de MEB-EDS de los precipitados de hierro de la concentración 2

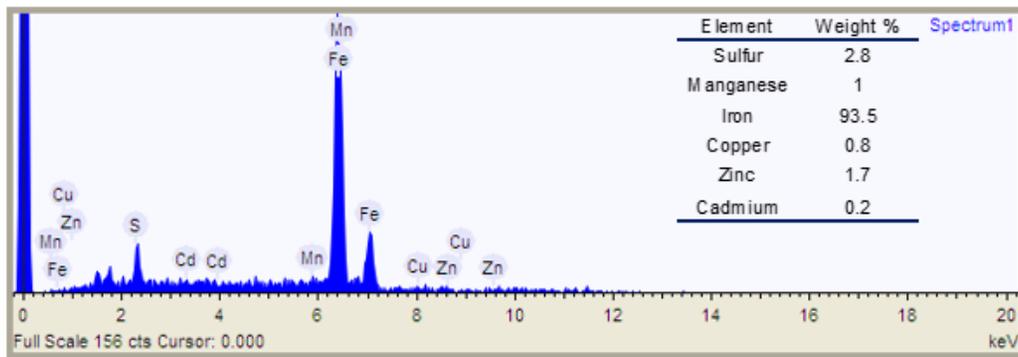


Figura 5-26 Asociación del Cu, Cd, Zn y Mn con el Fe en la concentración 2

6 Conclusiones

El trabajo presentado es una aportación al proyecto de desarrollo de un sistema de tratamiento de drenaje ácido de la mina Tizapa, además de servir como información relacionada con el drenaje ácido de mina (DAM) al mostrar la capacidad que tienen los hidróxidos de hierro de adsorber metales divalentes. Los resultados obtenidos a partir de las pruebas de agitación de las disoluciones de la mezcla en conjunto con el hidróxido de hierro, se observa que las disoluciones de la concentración 1 (similar a la concentración de referencia) presentan una adsorción paulatina en el caso del Cd, Zn y Mn, llegando a un porcentaje de adsorción a pH 6 de 45.67%, 41.62% y 25.37% respectivamente; mientras que el Cu presenta una adsorción repentina al adsorberse a pH 3 en un 33.33%, 83.29% para pH 4.5 y 98.54% para pH 6.

En las muestras de la concentración 2, se obtuvieron porcentajes de adsorción de 31.03% para el Cd, 99.27% para el Cu, 39.01% para el Zn y 17.37% para el Mn; por el contrario se distingue que la capacidad de adsorción de los hidróxidos de hierro disminuye a mayor concentración, la remoción de Cd, Mn y Zn fue menor mientras que la del Cu aumentó ligeramente con respecto a la concentración 1. Sin embargo, la cantidad adsorbida por los hidróxidos de hierro en concentraciones grandes, resulta significativa y una opción para disminuir metales disueltos en aguas ácidas.

Finalmente, se determina que la secuencia de adsorción de acuerdo al experimento presentado, sigue una tendencia de adsorber primero al Cu, luego al Cd, Mn y Zn. Sin embargo, conforme aumenta el pH, la adsorción del Zn se favorece y termina siendo mayormente adsorbido que el Mn. De igual forma, observamos que la presencia de otros elementos en una misma disolución, afecta la adsorción individual de cada elemento; donde los más perjudicados resultan ser el Mn al pasar de 72.86% de adsorción a 25.37% en conjunto con otros elementos, y el Cd al pasar de 68.19% de adsorción a 45.67% en conjunto con otros elementos.

BIBLIOGRAFÍA

- Achterberg, E. P., Braungardt, C., Morley, N. H., Elbaz-Poulichet, F., y Marc, L. (1999). Impact of los Frailes mine spill on riverine, estuarine y coastal waters in southern Spain. *Pergamon* 33 (16), 3387-3394.
- Aduvire, O. (2006). Drenaje Ácido de Mina, Generación y Tratamiento (trabajo escrito). Instituto Geológico y Minero de España y Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, España.
- Akcil, A., & Koldas, S. (2005). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production* 14, 1139-1145.
- Appelo, C., & Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Amsterdam, the Netherlands: A.A. Balkema Publishers 2ND Ed.
- Bamforth M., S., Manning A.C., D., Singleton, I., Younger L., P., & Johnson L., K. (2006). Manganese removal from mine waters – investigating the occurrence and importance of manganese carbonates. *Applied Geochemistry* 21, 1274-1287.
- Barnett, M. O., & Kent, D. B. (2008). *Adsorption of metals by Geomedia II, Variables, Mechanisms, and model applications*. Amsterdam: Elsevier.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., & Weisener, C. G. (2004). The Geochemistry of Acid Mine Drainage. En L. B. Sherwood, *Environmental Geochemistry* (pp. 149-204).
- Cervantes, M. A. (2014). *Caracterización del drenaje ácido de las rocas asociadas de una mina para evaluar su posible aplicación en un sistema de tratamiento pasivo*. (Tesis de licenciatura), Facultad de Ingeniería, UNAM, México.
- Cravotta III A., C., & Trahan Kay, M. (1998). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry* 14, 581-606.
- Dutrizac, J., E., The physical Chemistry of iron precipitation in the zinc industry. World symposium on mining and metallurgy of lean and zinc, A.I.M.E., 1980, 532-564.
- EPA. (1994). *Acid Mine Drainage Prediction*. (Documento Técnico) Environmental Protection Agency, USEPA. Washington.
- Gatica, G., & Santos, J. (2003). *Identificación y prevención del drenaje ácido de mina en el proceso de extracción, en minas con sulfuros*. (Memorias del XXV Convención Internacional de Minería, AIMMG), México.
- Goslinga, A. J. (2015). *Evaluación de la capacidad de tres tipos de rocas para neutralizar el drenaje ácido generado en una mina*. (Tesis de licenciatura). Facultad de Ingeniería, UNAM, México.

-
- Grande, J. A., Borrego, J., & Morales, J. A. (2000). *A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis*. Environmental Geology, Springer-Verlag.
- Grande, J. J. (2016). *Drenaje Ácido de Mina en la Faja Pirítica Ibérica, Técnicas de Estudio e Inventario de Explotaciones*. (Publicación). Universidad de Huelva, España.
- González, Pérez, Claudio, Equilibrios de precipitación, apuntes, claudio@usal.es
- Hammarstrom, J. M., Seal, R. R., Meier, A. L., & Kornfeld, J. M. (2004). Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology* 215, 407-431.
- Hernández, J. J. (2015). *Evaluación de la eficiencia de neutralización de drenaje ácido y remoción de metales pesados, mediante pruebas de agitación con rocas carbonatadas*. (Tesis de Licenciatura). Facultad de Ingeniería, UNAM, México.
- Hyman, D., & Watzlaf, G. R. (1995). *Mine drainage characterization for the successful design and evaluation of passive treatment systems*. (Publicación) Indiana: 17th Annual National Association of Abandoned Mine Lands Conference.
- Jacobs, J. A., Lehr, J. H., & Testa, S. M. (2014). *Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.
- Johnson, C. A. (1986). The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: The adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides. *Pergamon Journals* 50 (11), 2433-2438.
- Karthikeyan, K., Herschel A., E., & Cannon S., F. (1997). Adsorption and Coprecipitation of Copper with the Hydrated Oxides of Iron and Aluminum. *Environmental Science y Technology* 31 (10), 2721-2725.
- Laitinen, H. A., & Harris, W. E. (1982). *Análisis Químico*. Reverté, España.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice - Hall, New Jersey.
- Lee, G., Bigham M., J., & Faure, G. (2001). Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry* 17, 569-581.
- López, P. E., Aduvire, O., & Baretino, D. (2002). *Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro*. (Publicación) Instituto Geológico y Minero de España & ETSI de Minas (Universidad Politécnica de Madrid). España
- Lottermoser, B. G. (2007). *Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin.
-

-
- Luan, F., Santelli M., C., Hansel M., C., & Burgos D., W. (2012). Defining manganese(II) removal processes in passive coal mine drainage treatment systems through laboratory incubation experiments. *Applied Geochemistry* 27, 1567-1578.
- Mayes M., W., Potter A.B., H., & Jarvis P., A. (2008). Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide. *Journal of Hazardous Materials* 162, 512-520.
- Miedecke, J., Miller, S., Gowen, M., Ritchie, I., Johnston, J., & McBride, P. (1997). Remediation options (including copper recover by SX/EW) to reduce acid drainage for historical mining operations at Mount Lyell, western Tasmania, En: *Proceedings from the 4th international conference on acid rock drainage*, vol 4. Vancouver, Australia.
- Montero, S. I., Brimhall, G. H., Alpers, C. N., & Swayze, G. A. (2004). Characterization of waste rock associated with acid drainage at the Penn Mine, California, by ground-based visible to short-wave infrared reflectance spectroscopy assisted by digital mapping. *Chemical Geology* 215, 453-472.
- Munk, L., Faure, G., Pride E., D., & Bigham M., J. (2001). Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry* 17, 421-430.
- Neri, O. M. (2014). *Medición del volumen de drenaje ácido generado en la mina tizapa y propuesta de manejo para su posterior tratamiento*. (Tesis de licenciatura). Facultad de Ingeniería, UNAM, México.
- Paktunc, A. D. (1999). Characterization of Mine Wastes for Prediction of Acid Mine Drainage. In J. M. Azcue, *Environmental Impacts of Mining Activities*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg 19-40.
- Rockefeller, B. (2006). *Drenaje Ácido de la Minería, Minería y Contaminación de Agua en la Columbia Británica, Canadá*. (Publicación). Consejo de Minería Ambiental de la Columbia Británica, Canadá.
- Romero, F. M., Armienta, M., & González, H. G. (2006). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry* 22, 109-127.
- Salvador, R. N. (2016). *Caracterización de los precipitados de hierro generados en pruebas de agitación de drenaje ácido con rocas carbonatadas y su influencia en la retención de metales pesados*. (Tesis de licenciatura). Facultad de Ingeniería, UNAM, México.
- Santomartino, S., & Webb, J. A. (2007). Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron. *Applied Geochemistry* 22, 2344-2361.
-

-
- Sarmiento M., A., Olías, M., Nieto, J. M., & Cánovas R., C. D. (2008). Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage. *Science of the Total Environment* 407, 2051-2062.
- Shokes E., T., & Moller, G. (1999). *Removal of Dissolved Heavy Metals from Acid Rock Drainage Using Iron Metal*. Moscow: Environmental Science y Technology 33, 282-297.
- Silva M. , A., Lima M. F., R., & Leao A., V. (2012). Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *Journal of Hazardous Materials* 221-222, 45-55.
- Simón, M., Martín, F., Gracia, I., Bouza, P., Dorronsoro, C., & Aguilar, J. (2004). Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of pyrite tailings. *Environmental Pollution* 135, 65-72.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R., & Hellier, W. (1998). *A Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage*. The National Mine Land Reclamation Center. Virginia.
- Wolkersdorfer, C. (2008). *Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines, Fundamentals, Tracer Test, Modelling, Water Treatment*. Springer-Verlag, Berlín.
- Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). *Mine Water, Hydrology, Pollution, Remediation*. Netherlands: Spriger, Canadá.
- Zachara, J., Cowan, C., & Resch, C. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. USA: Pergamon 55, 1549-1562.
- Ziemkiewicz, P., Skousen, J., Brant, D., Sterner, P., & Lovett, R. (1997). Acid mine drainage treatment with armored limestone in open limestone channels. *Journal of Enviromental Quality* 26, 1017-1024.