



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Utilización de un residuo proveniente de
una planta nodulizadora de $MnCO_3$ para el
manejo de drenaje ácido**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero de Minas y Metalurgista

P R E S E N T A N

Marco Alan Molina Reyes
Luis Fernando Piñón Flores

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019

Agradecimientos técnicos

A la Universidad nacional Autónoma de México que nos permitió llevar a cabo nuestros estudios desde la preparatoria hasta la licenciatura

A la Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz por su apoyo y guía en el desarrollo de la tesis, por permitirnos integrarnos a su grupo de trabajo desde el servicio social.

Al Q.A Daniel Emmanuel Amaro Ramírez por su apoyo incondicional en todo momento, su asesoría y consejos para el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. José Luz González Chaves y al Dr. Luis Gerardo Martínez Jardines por su ayuda en el proyecto y asesoría en los análisis químicos.

A la Q.F.B Hilda Reyna Inés Roldan Armas, al M en C Alfredo Esaú Jiménez Ocampo y a la Q. Leiny Karla Hernández López por su apoyo en los análisis experimentales y su capacitación en los equipos.

Al I.Q Jorge Eduardo de la Cruz Moreno por su ayuda en el diseño de experimentos y asesoría.

Al personal de Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) por permitirnos hacer uso de sus instalaciones.

Al grupo de trabajo del Laboratorio de Geoquímica Ambiental (LANGEM) de la UNAM: Dr. Francisco Martin Romero y el M en C Daniel Ramos Pérez por el apoyo en el trabajo experimental.

A los miembros del jurado por sus observaciones y tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

ÍNDICE

Figuras.....	4
Tablas.....	6
Resumen.....	7
Introducción	9
1. Objetivos.....	11
1.1. General	11
1.2. Particulares	11
2. Hipótesis.....	11
3. Justificación	11
4. Marco teórico.....	13
4.1. Importancia de la minería en México	13
4.2. Extracción y beneficio de minerales	14
4.3. Generación de residuos como consecuencia de los procesos de extracción y beneficio	16
4.3.1. Métodos utilizados para el control de residuos sólidos	18
4.3.2. Criterios de peligrosidad de los residuos mineros.....	19
4.4. Formación y manejo del drenaje ácido	21
4.4.1. Formación de drenaje ácido	21
4.4.2. Métodos utilizados para el tratamiento de drenaje ácido.....	23
5. Descripción de las zonas de estudio y residuos estudiados.....	34
5.1 . Zona minera de Taxco.....	34
5.1.1 Ubicación y climatología	34
5.1.2 Geología	35
5.1.3 Antecedentes de la minería en Taxco.....	37
5.1.4 Fuentes generadoras de drenaje ácido.....	38
5.2 Distrito manganesífero de Molango	40
5.2.1 Ubicación	40
5.2.2 Geología	41
5.2.3 Antecedentes de la minería	44
5.2.4 Generación de residuos sólidos de manganeso	45

6	Etapa experimental	47
6.1.	Muestreo	47
6.1.1.	Obtención de drenaje ácido procedente del sistema de piletas de Taxco	47
6.1.2.	Obtención de residuos de la planta nodulizadora de Molango	48
6.2.	Caracterización de drenaje ácido de Taxco	50
6.2.1.	Determinación de pH y conductividad eléctrica en laboratorio	50
6.2.2.	Determinación en el DAM tratado de metales por espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	52
6.3.	Caracterización de los residuos de la mina de Naopa, Coyoles y de la planta nodulizadora	55
6.3.1.	Determinación de pH y conductividad eléctrica	55
6.3.2.	Cuantificación de elementos inorgánicos en los residuos de Molango por ICP-OES	57
6.3.3.	Determinación de elementos totales por Fluorescencia de Rayos X	59
6.3.4.	Determinación de especies minerales por Difracción Rayos X	61
6.4.	Experimento preliminar	65
6.4.1.	Establecimiento de las condiciones del experimento preliminar	65
6.4.2.	Condiciones generales	65
6.4.3.	Determinación de los valores de pH	66
6.4.4.	Determinación de elementos en la fracción líquida de las pruebas, por ICP-OES	68
6.4.5.	Determinación de sulfatos en la solución después del contacto	73
6.4.6.	Determinación de la estabilidad química del residuo precipitado mediante extracciones secuenciales	75
6.5.	Experimento final	78
6.5.1.	Diseño de experimentos utilizando el software Minitab	78
6.5.2.	Descripción del experimento	79
6.5.3.	Resultados y discusión	83
6.5.4.	Determinación del punto Isoeléctrico y del potencial electrocinético de los residuos en función del pH	93
6.5.5.	Condiciones óptimas para realizar la remediación del DAM empleando el software MiniTab	96
7.	Cálculos de costos asociados a un escenario hipotético de tratamiento del DAM con R6	103
8.	Conclusiones y recomendaciones	108
8.1.	Recomendaciones	109
9.	Referencias	111

Apéndice 1. Métodos analíticos	120
Apéndice 2. Condiciones específicas para el experimento preliminar y final.	125
Apéndice 3. Pruebas de ANNOVA comparando los resultados obtenidos por ICP-OES y por FRX para los residuos	131

Figuras

Figura 1. Provincias metalogénicas de la República Mexicana (Secretaría de Economía, 2018).....	14
Figura 2. Sistemas de tratamiento de drenaje ácido (Johnson & Hallberg, 2005).....	26
Figura 3. Esquema general de un humedal aerobio (Lottermoser, 2010)	30
Figura 4. Esquema general de un humedal anaerobio (Lottermoser, 2010)	30
Figura 5. Esquema de la disposición de los sulfatos y dirección del flujo del agua. (Pamo et al., 2002)	31
Figura 6. Mapa del municipio de Taxco de Alarcón	35
Figura 7. Geología de Taxco (INEGI, 2005)	36
Figura 8. Esquema del tratamiento de piletas y su función	39
Figura 9. Muestra la ubicación central de la Unidad Minera	40
Figura 10. Gráfica de pH de las piletas in situ	48
Figura 11. Esquema del proceso de nodulización.	50
Figura 12. pH piletas medido en LABQA.....	51
Figura 13. Concentración total(mg/L) de elementos en P0-P9	54
Figura 14. Concentración total (mg/L) de Zn en P0-P9	54
Figura 15. pH de los residuos	56
Figura 16. Conductividad eléctrica de los residuos	56
Figura 17. Concentración total (mg/Kg) de Mn en residuos por ICP-OES	58
Figura 18. Concentraciones totales de elementos (mg/Kg) en residuos por ICP-OES	59
Figura 19. Resultados totales de FRX mg/kg de residuos.....	60
Figura 20. Resultados pH inicial y final de P9 en contacto con R3.....	68
Figura 21. Comparación de los valores promedio de la concentración de elementos en el DAM tratado con el residuo R3.....	70
Figura 22. Concentración de Mn y Zn de P9 después del contacto con R3	71
Figura 23. Porcentaje de remoción de Zn en piletas después del contacto con R3.....	72
Figura 24. Resultados de las concentraciones iniciales y finales de sulfatos en P9	74
Figura 25. Extracciones secuenciales	77
Figura 26. Resultados de pH inicial y final de P9 en contacto con R3	84
Figura 27. Resultados de pH inicial y final de P9 en contacto con R6.....	86
Figura 28. Resultados de la concentración total ICP-OES mg/L P9-R3.....	88
Figura 29. Resultados de la concentración total ICP-OES mg/L P9-R6.....	91
Figura 30. Población normal generados por el software Minitab.....	92
Figura 31. Potencial Z de R3 antes y después del tratamiento	95
Figura 32. Potencial Z de R6 antes y después del tratamiento	95
Figura 33. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R3.....	96
Figura 34. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P0 con R3.....	97
Figura 35. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R3.....	98
Figura 36. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R3.....	98
Figura 37. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R6.....	99

Figura 38.Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R6	99
Figura 39.Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R6	100
Figura 40.Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R6	100
Figura 41. Condiciones R3 a las cuales se llegan a concentraciones de 10 ppm en P9.....	101
Figura 42 Condiciones de R6 a las cuales se llegan a concentraciones de 10 ppm en P9.....	102
Figura 43. Escenario propuesto para la remediación de DAM.....	102
Figura 44.Distancia de acarreo del residuo de la Unidad Minera Molango a Taxco de Alarcón	104
Figura 45. Factor de llenado promedio de acuerdo al material transportado.....	105

Tablas

Tablas Tabla 1. Límites máximos permisibles (LMP) para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT y base seca	21
Tabla 2. Minerales neutralizantes, pH, potencial de neutralización y reactividad. (Guía metodológica sobre drenaje ácido en la industria minera (Gobierno de Chile, 2002))	25
Tabla 3. Muestra las características geológicas de los afloramientos ricos en Mn que son beneficiados por la Compañía Minera Autlán.....	43
Tabla 4.Resultados de pH y C.E en piletas in situ	47
Tabla 5. Origen de los residuos de Mn	49
Tabla 6. pH y C.E. de las piletas medido en laboratorio.....	51
Tabla 7. Concentración total de los elementos mg/L (ICP-OES) de piletas	53
Tabla 8. Resultados de pH y conductividad eléctrica de los materiales y residuos	55
Tabla 9.Concentración total de los elementos mg/kg (ICP-OES) en residuos.....	57
Tabla 10. Resultados totales de FRX mg/kg en residuos.....	60
Tabla 11. Difracción de rayos X de la muestra R1	62
Tabla 12. Difracción de rayos X de la muestra R2	62
Tabla 13. Difracción de rayos X muestra R3 utilizada en experimento preliminar y experimento final.....	63
Tabla 14. Difracción de rayos X de la muestra R4	63
Tabla 15. Difracción de rayos X de la muestra R5	64
Tabla 16. Difracción de rayos X muestra R6 utilizada en experimento final.....	64
Tabla 17.Claves de muestras para su identificación experimental	66
Tabla 18.Resultados de pH inicial y final del DA tratado bajo diferentes condiciones con R3	67
Tabla 19. Concentraciones de los elementos en el DAM tratado con el residuo de Mn (R3), en las piletas P0, P5 y P9	69
Tabla 20.Resultados de las concentraciones iniciales y finales de sulfatos en P9	74
Tabla 21. Resultados de las extracciones secuenciales de P9.....	76
Tabla 22.Diseño de experimento de P9-R3 en el software MiniTab.....	81
Tabla 23. Diseño de experimento de P9-R6 en el software Mini Tab.....	82
Tabla 24. Resultados de pH inicial y final de P9-R3.....	83
Tabla 25. Resultados de pH inicial y final de P9-R6.....	85
Tabla 26.Concentraciones totales de los elementos de P9-R3 después del contacto (promedio duplicados).	87
Tabla 27.Concentraciones totales de los elementos de P9-R6 después del contacto.....	90
Tabla 28.Costos promedio estimados con base en el Catálogo de costos directos 2018 de la Cámara Mexicana de la Industria de la Construcción (CMIC, 2014).....	107
Tabla 29. Costos totales por día	107

Resumen

El riesgo asociado a las actividades minero-metalúrgicas depende del tipo de proceso y de la vulnerabilidad del medio. Los residuos generados representan una fuente potencial de riesgo para el ambiente ya que pueden generar drenaje ácido y/o liberar elementos potencialmente tóxicos (EPT), que representan un peligro principalmente para los cuerpos de agua vulnerables. En Taxco de Alarcón, Guerrero, México, se genera drenaje ácido que contiene concentraciones elevadas de Fe, Al y Zn, y en cantidades ambientalmente significativas de As, Pb y Cd. Por otro lado, hay residuos no clasificados como peligrosos pero los cuales por su cantidad y por estar almacenados a la intemperie, también pueden causar daños. Este es el caso de los residuos generados durante los procesos minero-metalúrgicos del manganeso (Mn) en Molango de Escamilla, México.

La tendencia de la normatividad ambiental en México para el manejo de los residuos es promover su minimización, pero sobre todo su valorización. Los polvos del proceso de nodulización del Mn presentan propiedades de óxido-reducción y de sorción que permiten considerar que pueden ser utilizados para la remoción de los EPT del drenaje ácido de minas. Por lo tanto, se llevó a cabo este estudio cuyo objetivo es el de evaluar la capacidad de remoción de EPT del drenaje ácido de Taxco utilizando los residuos de Mn. Específicamente se buscó evaluar la remoción del zinc que es un elemento que, mediante el aumento del pH logrado en un pretratamiento ya probado, no precipita totalmente y sus concentraciones no logran cumplir con los límites máximos permisibles (LMP) NOM-001-ECOL-1996 para descargas en cuerpos superficiales de agua.

El primer paso que se llevó a cabo en este estudio fue la caracterización de ambos residuos para lo cual se determinaron los siguientes parámetros: pH y conductividad eléctrica (C.E.), determinación de la concentración de Al, As, Cr, Fe, Mn, Cd y Zn por ICP-OES y fluorescencia de rayos X (FRX). Asimismo, se llevaron a cabo pruebas especiales como el análisis de los residuos sólidos de Molango por difracción de rayos X (DRX).

Posteriormente, se llevaron a cabo experimentos para probar la capacidad de remoción. En primer término, se realizó un experimento preliminar con el objetivo de determinar las condiciones experimentales de los siguientes experimentos para lograr disminuir la concentración del Zn por debajo del límite permisible. Se seleccionaron residuos sólidos

con alta concentración de carbonatos de manganeso y tres muestras de drenaje ácido con diferentes valores de pH (3, 5 y 7 aproximadamente). Las variables a estudiar fueron: a) relación sólido/líquido (residuo: DAM), b) tiempo de contacto (residuo-DAM) y c) agitación vs. reposo.

Los resultados preliminares permitieron determinar que los mejores residuos sólidos a utilizar eran los polvos del aire caliente del enfriador de nódulos captados en el colector del enfriador (R3) y los polvos separados en el cribado de los nódulos después de proceso de enfriamiento (R6). La remoción aumenta cuando se procesa el drenaje ácido a un pH prácticamente neutro, en una relación sólido/líquido de 3g / 25mL y un tiempo de contacto de 18 horas sin agitación.

Los resultados preliminares se utilizaron para el diseño del experimento final cuyo objetivo fue determinar las mejores condiciones para optimizar la remoción del Zn por debajo del límite permisible. El diseño se llevó a cabo utilizando un *software* estadístico, denominado Minitab. El programa determinó que se requerían 13 experimentos para cada residuo (R3 y R6) y estableció diferentes tiempos de reacción y cantidades de residuo para obtener concentraciones finales de Zn < 10 mg/L,

Los resultados indicaron que el residuo R6 presenta una mayor capacidad de remoción que el R3. En todos los experimentos de R6 el Zn disminuyó a valores menores a 10 mg/L con excepción de un caso en que el valor fue muy cercano, de 10.67 mg/L. Con una relación R6/líquido de 0.5g/15mL y 17 horas de contacto se lograron concentraciones de Zn < 10 mg/L. Así mismo, para un tiempo de contacto a 4.11 horas se necesitó una relación de 0.658 g/15mL. Cuando se aumentó el tiempo de contacto a 41.13 horas se requirió una relación de 0.189 g /15 mL, lo que equivale 12.6 g/L de DAM.

Los resultados de esta tesis pueden ser utilizados como punto de partida para llevar a cabo experimentos a nivel piloto, bajo condiciones ambientales y con intervalos más extensos para disminuir la cantidad de residuo a utilizar y aumentar el tiempo de contacto y/o el tiempo de vida, de tal manera que se pueda reducir costos. Además, de la determinación del uso del residuo para el tratamiento de aguas industriales, de servicio o domésticas.

Introducción

La minería se ha caracterizado por ser una de las actividades básicas en el desarrollo de los seres humanos, no obstante, representa un alto impacto para el ambiente y población. Especialmente a partir del siglo XX la magnitud del daño potencial de esta actividad ha aumentado notablemente, debido en gran parte al desarrollo de alta tecnología para la extracción de los minerales y el surgimiento de métodos muy eficientes para la concentración de los minerales, que utilizan reactivos potencialmente tóxicos. Además, el aumento de los volúmenes de residuos ha sido proporcional al crecimiento en la producción de concentrados y metales, lo que representa una fuente adicional de riesgo ambiental. Especialmente constituyen una fuente de peligro: a) los jales (colas) que se almacenan en presas especiales y están constituidos por minerales sin valor y reactivos químicos de las plantas concentradoras; b) los residuos sólidos de material estéril producidos durante la explotación y c) los gases y polvos producidos en las diferentes etapas de las actividades mineras y metalúrgicas. En el caso de los hornos de las plantas metalúrgicas, los polvos, escorias y líquidos no comerciables son los principales residuos que, de no manejarse adecuadamente, representan un riesgo para el entorno.

El riesgo asociado a las actividades minero-metalúrgicas está influenciado no sólo por la peligrosidad del material o residuo sino por la vulnerabilidad del sitio. Por lo que en resumen los factores que determinan la magnitud del riesgo ambiental son: a) la composición geoquímica del depósito, b) las características geográficas del sitio (físicas, biológicas y socio-económicas), c) el o los procesos utilizados y su escala, y d) tipo y manejo de los residuos. Este último factor se refiere a la posibilidad de que los residuos puedan generar drenaje ácido (DAM) y/o contengan elementos potencialmente tóxicos que puedan movilizarse en el ambiente.

El drenaje ácido en la mina se produce cuando los depósitos de sulfuros polimetálicos son expuestos a la atmósfera y entran en contacto con agua y oxígeno, lo cual produce su oxidación y la formación de ácido sulfúrico, que de no neutralizarse con minerales básicos que pueden estar presentes en el yacimiento, forman corrientes ácidas que contienen elementos potencialmente tóxicos (EPT) disueltos o como partículas sólidas de tamaño coloidal. Este líquido ácido afecta al ambiente, especialmente a los cuerpos de agua

(Rodríguez, R., & Cortés, Á. G. 2006, Kevin & Hutt,1997). Un ejemplo de la formación de drenaje ácido lo constituyen algunos de los residuos de Taxco donde se genera un efluente que contiene concentraciones muy altas de Fe, Al y Zn, y presencia de As, Pb y Cd. Estos elementos pueden representar un riesgo para el medio ambiente y la salud humana, por lo que la empresa minera ha realizado diferentes estudios y llevado a cabo acciones para su control.

Por otro lado, hay residuos que, aunque no generan drenaje ácido o contienen EPT normados, son fuente potencial de impactos al ambiente. Este es el caso de los residuos de una unidad minera en donde se produce manganeso, los cuales, por limitantes técnicas y económicas, aún no son aprovechados. Estos residuos se almacenan al aire libre por lo que la erosión hídrica y la eólica pueden dispersar las partículas más finas que inclusive pueden ser inhaladas por personas y animales.

Hay diversas formas en las cuales se puede tratar el drenaje ácido, la mayoría incluyen un sistema de tratamiento pasivo mediante el uso de materiales y reactivos que permiten la neutralización y remoción de todos los EPT. No obstante, su uso está limitado por el alto costo, ya que se requieren de altos volúmenes y de su transporte desde sitios lejanos. Debido a esto, se prefiere el uso de algún tipo de roca o residuo mineral de la zona problema que se puede utilizar para el mismo fin con un costo menor. En el caso de Taxco el tratamiento propuesto para el control del drenaje ácido es pasivo y se basa en el uso de roca caliza con una alta capacidad de neutralización mezclada con otros minerales que permiten sorber los EPT de la solución. La eficiencia de este método para el caso de Taxco ha resultado limitada, ya que el zinc (Zn) y el cadmio (Cd) no son removidos al pH máximo alcanzado con la adición de roca caliza. El Cd se encuentra en tan bajas concentraciones que no representa un problema, pero la concentración final de Zn del efluente tratado es alta y no cumple con los límites permisibles establecidos en la norma oficial mexicana NOM-001-ECOL-1996.

Este estudio busca evaluar si los residuos de la minería y metalurgia del manganeso permiten remover al zinc y a otros elementos. Esta hipótesis se consideró viable debido a la composición química y al pequeño tamaño de las partículas de los residuos de manganeso.

1. Objetivos

1.1. General

- Utilizar residuos provenientes de un proceso de beneficio minero-metalúrgico de manganeso para reducir las concentraciones de metales presentes en drenaje ácido por abajo del límite máximo permisible.

1.2. Particulares

- Determinar las mejores condiciones experimentales para el tratamiento de drenaje ácido y el aprovechamiento de residuos sólidos que contienen manganeso.
- Optimizar la cantidad de residuo a utilizar para el tratamiento de drenaje ácido mediante la aplicación de un *software* estadístico.

2. Hipótesis.

Al adicionar al drenaje ácido un material residual formado por partículas finas de minerales de manganeso (Mn) se espera un alto potencial de capacidad de remoción, ya que contiene a este elemento en estados de oxidación di y tetravalente, por lo que puede presentar capacidad de óxido-reducción y principalmente de sorción.

3. Justificación

El drenaje ácido conforma una de las dos causas de riesgo de la actividad minero-metalúrgica, tal y como lo señala la normatividad mexicana. Este líquido presenta una alta acidez neta, y contiene metales y elementos de frontera en solución o en forma coloidal, así como sulfatos y otros aniones, por lo que representa un riesgo para los cuerpos de agua superficiales o subterráneos. Hoy en día existe una gran variedad de métodos y controles utilizados en el tratamiento del drenaje ácido, los cuales se clasifican como activos o pasivos. Los tratamientos activos consumen energía y requieren el empleo de reactivos lo que los hace poco viables técnica y económicamente, mientras que los pasivos se basan en el uso de materiales naturales, sin la utilización de energía por lo que

representan un menor costo. Dentro de los métodos pasivos, actualmente se busca utilizar residuos, generados en procesos de extracción o de transformación para el tratamiento del drenaje ácido, lo cual permite resolver el problema del DAM y valorizar el o los residuos posibles de utilizar.

.

4. Marco teórico

4.1. Importancia de la minería en México

La industria minero-metalúrgica en México es una actividad económica estratégica de suma importancia para el desarrollo económico, social y tecnológico del país, considerando que tiene un alto potencial minero basado en una geología rica en yacimientos minerales. México siempre ha tenido una tradición minera importante desde la época prehispánica en la que se utilizaban los minerales en joyería y construcción, y se volvió todavía más importante en la época del virreinato cuando se explotaron yacimientos de metales preciosos que se exportaron en grandes volúmenes a Europa, así como en la etapa porfiriana donde la minería tuvo un gran auge.

Actualmente en México se producen y exportan altos volúmenes de metales, minerales no metálicos y materiales de construcción. De acuerdo con la subsecretaría de minería, en el 2017 la industria minero-metalúrgica representó el 4% del producto interno bruto, generando más de 374 mil empleos y divisas por más de 15, 680 millones de dólares, convirtiendo la industria minera en uno de los sectores con mayor atractivo para la inversión extranjera. La diversidad de la riqueza mineral ya sea en relación al tipo de elementos como de las especies minerales, y como por su abundancia (Figura 1) ofrece una amplia gama de posibilidades para diferentes tipos de inversionistas de diferentes áreas (Secretaría de Economía, 2018). En 2015 la consultora *Behre Dolbear* posicionó a México como el quinto país con el mejor ambiente para hacer negocios mineros. Se tiene estimado que del año 2007 a 2015, los países del Tratado de Asociación Transpacífico (TPP) canalizaron 15,587.4 millones de dólares de inversiones directas hacia la industria minera de México (Subsecretaría de minería, 2017).



Figura 1. Provincias metalogénicas de la República Mexicana (Secretaría de Economía, 2018)

4.2. Extracción y beneficio de minerales

La minería se ha llevado a cabo desde la prehistoria con la recolección de minerales aflorados de manera natural. No obstante, con el paso del tiempo los minerales en la superficie prácticamente se han agotado y, en consecuencia, se necesita la explotación de yacimientos profundos para cuyo aprovechamiento se han desarrollado diversos procesos minero-metalúrgicos para su extracción (Hartman, H. L., & Mutmansky, J. M, 2002).

El minado y metalurgia de los metales consta de tres pasos generales: (1) extracción del mineral, (2) separación y concentración del mineral, y (3) reducción para obtener el metal (López, 1994). La extracción de un metal en un yacimiento que se considera explotable depende de los precios del metal en el mercado, aspectos geológicos, estructurales, sociales y ambientales (Hartman, H. L., & Mutmansky, J. M, 2002).

Las operaciones para la explotación del mineral consisten en extraer los materiales tanto de manera superficial como subterránea, mediante las operaciones unitarias; barrenación, voladura, rezagado y acarreo (López, 1994). Una vez extraído el mineral, el siguiente paso es la preparación mecánica, que consta de trituración y molienda de minerales con el objetivo de disminuir el tamaño de partícula y aumentar la superficie de contacto, lo que permite que se lleven a cabo las reacciones.

Posteriormente, se realiza la separación de la mena formada por las partículas que contienen valor económico del resto de los materiales denominados ganga que no tienen interés, para lo cual se utilizan procesos físicos o físico-químicos. En estos últimos se adiciona un reactivo que reacciona en la superficie de las partículas, generalmente xantatos, los cuales les imparten un carácter hidrofóbico. Mediante la adición de un agente espumante y con agitación de la suspensión (flotación) se logra que las partículas hidrofóbicas que contienen el elemento de valor se concentren en la superficie, de donde son separadas del resto de los materiales sin interés comercial. Éstos últimos conforman los residuos llamados en México colas y en otros países relaves, los cuales son enviados a presas donde se almacenan. El concentrado obtenido del beneficio tiene 2 formas de purificación; la fundición (proceso pirometalúrgico) en que se logra la reducción química del metal, mediante altas temperaturas y control del oxígeno el cual es más eficiente en sulfuros, principalmente en elementos como Fe, Cu y Pb (Habashi, F. 2017, Álvarez, 2016).

La concentración física utiliza propiedades tales como el peso (métodos gravimétricos) en minerales con densidades muy altas como la galena (PbS) o para la recuperación de partículas gruesas de oro; o la naturaleza magnética como es el caso la magnetita (FeO₃) por lo cual no se utilizan reactivos químicos (López, 1987). Para los óxidos, principalmente en elementos como el Zn, Al o minerales con bajos porcentajes de metal se utilizan procesos químicos conocidos como hidrometalurgia, la cual se basa en la separación de los valores mediante la lixiviación del mineral con ácido sulfúrico u otras sustancias afines al metal. Una vez que el líquido enriquecido en el metal es capturado, se envía a procesos de separación con solventes y, posteriormente, a un tratamiento electrolítico (Habashi, F, 1997)

4.3. Generación de residuos como consecuencia de los procesos de extracción y beneficio

La minería al ser una industria extractiva en la que es necesario remover grandes cantidades de material es considerada como una de las principales fuentes generadoras de residuos. Éstos pueden ser materiales sólidos, acuosos o en pasta que se generan durante el aprovechamiento de un recurso geológico, tales como los minerales de mena explotados, los estériles de mina (tepetate), jales, emisiones de cenizas o algún tipo de material sólido resultado de un proceso de beneficio metalúrgico e incluso la tierra vegetal. Estos residuos generalmente son reubicados en el entorno del yacimiento, almacenados en lugares acondicionados, llevados a la planta de procesamiento o algunos otros denominados residuos de emisiones fugitivas son dispersados al medio ambiente (EPA, 1984).

Los residuos sólidos más comunes que se generan de acuerdo con el ciclo productivo de la minería son de acuerdo a Roberto Rodríguez *et al.* (2006) son los siguientes:

Mineral estéril: Son aquellos que no tienen un valor económico y que se caracterizan por generarse en grandes volúmenes durante la extracción del mineral de mena y que a lo más han pasado por un proceso de trituración antes de su disposición. Estos residuos provienen de todos aquellos rebajes del yacimiento cuyo contenido de mineral valioso es

muy bajo por lo que económicamente no es viable su recuperación, pero que de todas maneras es necesario remover para poder acceder a zonas más ricas del mismo. El estéril una vez removido del yacimiento se dispone formando tepetateras en las cercanías de los yacimientos mineros.

Minerales marginales: El tonelaje de minerales de baja ley (mineral cuyo contenido de minera de mena no hace rentable su procesamiento en la actualidad) varía de un proceso a otro y son considerables las cantidades que se deben acopiar, para su probable procesamiento en un futuro.

Descapote: En minas a cielo abierto se retira la tierra vegetal, así como material estéril para dejar expuesto el mineral de mena y en minas subterráneas en la construcción de galerías, piques y rampas para acceder al yacimiento subterráneo ya que durante la explotación se generan materiales estériles que deben ser dispuestos en el interior de la mina o en el exterior.

Residuos de flotación: En el proceso de concentración físico-químico que utilizan un agente para impartir hidrofobicidad a las partículas minerales se producen los residuos llamados jales (suspensión fina de sólidos, mezcla generalmente de 50% en peso de sólidos y 50% de agua), constituidos fundamentalmente por el mismo material presente *in-situ* en el yacimiento, a los cuales les han extraído la fracción con mineral valioso.

Residuos de fundición: En los procesos de fusión y conversión se generan escoria las cuales son retiradas desde los hornos y son dispuestas en vertederos.

Residuos de lixiviación en montones: Son residuos producto de un proceso de lixiviación, generados en botaderos o pilas. Los residuos suelen ser compactados y sobre ellos construirse una nueva pila o bien pueden ser removidos y dispuestos finalmente en otro sitio ya preparado e impermeabilizado, con el objeto de evitar el escurrimiento e infiltración de soluciones generalmente ácidas.

Polvos: Los gases producidos durante las etapas de fusión y conversión son portadores de polvos, humos y sustancias volátiles. Los polvos, que contienen arsénico y plomo, entre otros, se captan en una etapa de depuración seca. Esta depuración se lleva a cabo en filtros de manga, cámaras de decantación y/o precipitadores electrostáticos, y los polvos obtenidos pueden almacenarse o reprocesarse.

4.3.1. Métodos utilizados para el control de residuos sólidos

Los residuos necesitan de un correcto manejo para su disposición, clasificando los métodos en función de su origen, los cuales se presentan a continuación (Lottermoser 2010):

- Para el manejo de residuos provenientes del minado.

Terreros: Depósitos correctamente diseñados para el apilamiento de material mineral de baja ley.

Tepetateras: Depósito de residuos conformados por apilamiento de material mineral, sin valor económico. Incluye al descapote.

- Para el manejo de residuos provenientes del beneficio de minerales

Presas de jales: Se almacenan residuos provenientes de algún proceso de beneficio en presas que sirven como depósitos y barreras. Generalmente están fabricadas de piedra, hormigón o materiales sueltos.

- Para el manejo de residuos de procesos hidrometalúrgicos

Vertederos de lodos de la precipitación del hierro (goethita, jarosita o hematita), incluyendo lonas filtrantes deterioradas: Son plantas para desecho en donde el residuo peligroso se coloca bajo la superficie o en la superficie del suelo. Generalmente los vertederos adecuadamente diseñados y operados tienen doble forro para evitar escapes.

Embalses de lodos de la lixiviación en tanques, lodos del ánodo electrolítico: pueden ser depresiones naturales o artificiales, así como áreas con represas que pueden ser usadas para tratar, almacenar, o desechar residuos peligrosos. Los embalses pueden tener cualquier forma y tamaño.

Cúmulos de residuos de carbón activado gastado: son sitios de almacenamiento final de residuos sólidos peligrosos, aunque algunos se usan para almacenaje temporal hasta que el residuo es transferido a otro sitio de disposición final.

- Para el manejo de residuos de procesos pirometalúrgicos:

Vertedero de escorias finales: sitios en que se suelen almacenar las escorias con contenidos metálicos residuales, sulfatos y sulfuros producto de la calcinación en hornos en un vertedero único especialmente protegido.

Retroalimentación de polvos fugitivos: mediante filtros (ciclones y filtros textiles) para el enriquecimiento y recuperación del polvo del material de alimentación, polvo de metales volátiles como por ejemplo de plomo, zinc, arsénico, estaño, cadmio, mercurio, selenio y sus compuestos.

4.3.2. Criterios de peligrosidad de los residuos mineros

La industria minero-metalúrgica produce un gran volumen de residuos y debe formular los planes de manejo de los mismos acorde con lo señalado en la Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, que indica que hay que definir el tratamiento que conlleve a la implementación de prácticas que minimicen su generación y busquen su valorización cuando sea viable. Asimismo, esta norma indica que hay que caracterizar a los residuos para identificar su peligrosidad, de tal manera que en su manejo se considere cualquier elemento que pudiera generar un riesgo a la salud de las poblaciones aledañas, así como al ecosistema.

Los criterios para determinar si un residuo producto del minado y tratamiento de minerales es peligroso son:

- La toxicidad del residuo minero por su contenido de metales y metaloides. Los elementos normados como peligrosos son antimonio, arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo, mercurio, plata, plomo y selenio.
- El potencial del residuo para generar drenaje ácido

Para determinar la toxicidad del residuo se miden las concentraciones totales en base seca del residuo-sólido proveniente del minado y tratamiento de minerales. En el caso de que éstas sean mayores a los límites máximos permisibles señalados en la Tabla 1 se determinan las concentraciones extraíbles con agua en equilibrio con CO_2 (H_2O a $\text{pH} = 5.50$ ajustado con burbujeo de aire) para determinar su movilidad. Si las concentraciones extraíbles superan los valores de la Tabla 1, el residuo se clasifica como peligroso por su toxicidad.

Si el pH de la disolución del residuo en agua es <4 o >10 ; o cuando la relación entre el potencial de neutralización (PN) y el potencial de acidez (PN/PA) <3 se considera al residuo como peligroso por ser generador de acidez. El potencial de generación de drenaje ácido se lleva a cabo mediante la prueba modificada de balance ácido-base. Cuando algún residuo es considerado peligroso deberá de tener un control especial.

Tabla 1. Límites máximos permisibles (LMP) para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT y base seca

Contaminante	LMP (mg/L)	LMP (mg/kg)
	PECT	Base seca
Antimonio	0.53	10.60
Arsénico	5.00	100
Bario	100.0	2000
Berilio	1.22	24.4
Cadmio	1.00	20
Cromo	5.00	100
Mercurio	0.20	4.00
Plata	5.00	100
Plomo	5.00	100
Selenio	1.00	20

4.4. Formación y manejo del drenaje ácido

4.4.1. Formación de drenaje ácido

Como se comentó en párrafos anteriores, un residuo minero que genera drenaje ácido conocido como DAM es clasificado como peligroso. El DAM se produce cuando los yacimientos contienen sulfuros, especialmente sulfuro de hierro, compuestos de azufre en estados de oxidación bajos que solamente son estables bajo las condiciones reductoras que prevalecen en el subsuelo, pero al exponerse al aire y agua se oxidan formando ácido sulfúrico. Este proceso es catalizado por los microorganismos.

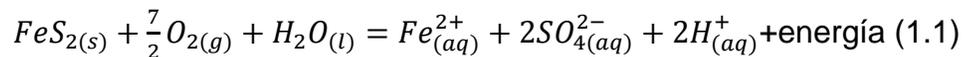
El DAM usualmente se forma en depósitos ricos en pirita (sulfuro de hierro) como son los de oro, cobre, níquel, zinc, plomo y carbón (Akcil & Koldas, 2006), ya que es uno de los minerales sulfurados de mayor abundancia en la corteza terrestre que fácilmente se oxida bajo las condiciones ambientales de la superficie (Ec. 1). No obstante, algunos otros sulfuros también pueden generar DAM como son calcopirita, covelina y arsenopirita (Skousen *et al.*, 1999).

Los procesos de oxidación de los sulfuros son (Lottermoser, 2010):

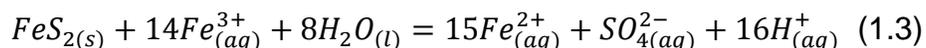
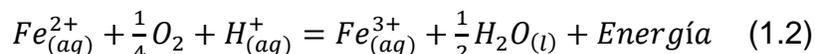
- Oxidación directa no catalizada por microorganismos
- Oxidación directa catalizada por microorganismos.
- Oxidación indirecta no catalizada por microorganismos en presencia de oxígeno y hierro.
- Oxidación indirecta catalizada por microorganismos en presencia de oxígeno y hierro.

El DAM, de acuerdo con la NOM 157 SEMARNAT-2009, presenta un pH <4 y contiene elementos químicos disueltos y en suspensión, entre ellos algunos clasificados como potencialmente tóxicos. Los cationes solubles más abundantes en el DAM son los metales alcalinos y algunos de transición, especialmente contiene hierro y aluminio. Los aniones más comunes son los sulfatos y los bicarbonatos, y los elementos tóxicos más comunes son cadmio (Cd), plomo (Pb) y arsénico (As) (Akcil & Koldas, 2006, Skousen *et al.*, 1999).

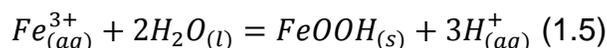
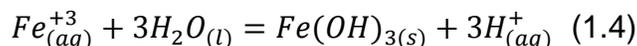
En zonas mineras ricas en materiales alcalinos naturales, el DAM puede ser neutralizado, pero, en otros ambientes geológicos se mantiene como solución ácida potencialmente tóxica. El ácido liberado al ambiente representa un alto riesgo para los cuerpos de agua y suelos de los alrededores (Aduvire, 2006). Hay numerosos reportes de contaminación de suelos y aguas superficiales con DAM, como ríos, lagos y acuíferos vulnerables. Además, en ambientes con alta insolación y bajas precipitaciones pluviales puede secarse en la superficie de los suelos, terreros, y jales, y ser dispersado por el viento (Akcil & Koldas, 2006, Behum *et al.*, 2011, Skousen *et al.*, 1999).



La reacción genera una disminución en el pH y un aumento en la concentración de iones disueltos en la solución. Asimismo, las condiciones oxidantes aumentan ocasionando que el Fe^{2+} pase a Fe^{3+} (Ec. 1.2) que al ser un agente oxidante de la pirita genera de nueva cuenta Fe^{2+} produciendo una reacción oxidante subsecuente hasta que el ion Fe^{3+} se agote (Ec 1.3).



La cantidad del ion Fe^{3+} esta delimitada por el pH puesto que a niveles mayores de 3 empieza su precipitación en forma de hidróxidos ($Fe(OH)_3$), oxi-hidróxidos ($FeOOH$) o hidroxisulfatos (H,K,Na) $Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (Ec. 1.4 y 1.5). Si bien al precipitar el hierro deja de estar en la solución, este a su vez libera iones H^+ con lo que aumenta de nuevo la acidez en la solución y reinicia el ciclo de la oxidación. Al proceso de liberación de iones H^+ mediante el contacto con agua se le llama hidrolisis.



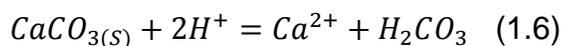
Otro posible escenario es cuando el pH no es mayor a 3 por lo que el ion Fe^{3+} no precipita, sino que se queda en la solución oxidando a otros minerales que estén distribuidos en el lugar, usualmente otros sulfuros como esfalerita (ZnS) o galena (PbS), pero también puede haber otros minerales tales como carbonatos, aluminosilicatos, óxidos u otros minerales que no tengan Fe. Con esto se enriquece la solución con iones de Zn^{+2} , Al^{+3} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Ag^+ , Mn^{+2} , Co^{+3} , Cu^{+2} , etc. (Lottermoser, 2010, Johnson & Hallberg 2005).

4.4.2. Métodos utilizados para el tratamiento de drenaje ácido.

Actualmente, hay muchos tratamientos que se pueden utilizar para mitigar el drenaje ácido, la mayoría de ellos se llevan a cabo mediante un proceso de neutralización. Para poder llevar a cabo el tratamiento del DAM es necesario la aplicación de métodos de tratamientos eficaces y probados. No obstante, en algunos casos, la neutralización del

efluente ácido se produce de manera natural gracias al contacto del drenaje con materiales cuyo pH son básicos generando condiciones alcalinas o neutras donde se logra la precipitación de algunos metales. Entre los materiales más comunes con capacidad de neutralización se encuentran los carbonatos como la calcita y dolomita, los hidróxidos y los silicatos ricos en metales alcalinos y alcalinotérreos. (Johnson & Hallberg, 2005). En la Tabla 2 se presentan los potenciales de neutralización de algunos minerales, su pH y su reactividad para el tratamiento del DAM. Los carbonatos, como la calcita, aragonita, dolomita y magnesita son los más reactivos y eficaces pues presentan el pH más alto, por lo que se consideran materiales útiles para remediar pasivos ambientales generados por el DAM. De estos minerales el considerado más competente es la calcita contenida en la roca caliza, ya que es muy abundante y se puede obtener fácilmente por lo que es el material más utilizado para el tratamiento del DAM. (Gobierno de Chile, 2002).

La calcita neutraliza la acidez y produce ácido carbónico (H_2CO_3) o el ion bicarbonato (HCO_3^-). El primero se genera cuando la solución es muy ácida (EC 1.6) y la concentración de iones H^+ es alta, mientras que cuando hay menos protones solamente se forman bicarbonatos (Ec 1.7) (Dold 2017, Lottermoser, 2010).



Durante la neutralización del DAM se remueven los metales como Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , o aniones del As, a través de procesos de precipitación y por sorción principalmente en los oxihidróxidos e hidroxisulfatos de hierro.

Tabla 2. *Minerales neutralizantes, pH, potencial de neutralización y reactividad. (Guía metodológica sobre drenaje ácido en la industria minera (Gobierno de Chile, 2002))*

Grupo	Minerales	pH	Potencial de neutralización*	Reactividad
Disolución rápida	Calcita, Aragonita, Dolomita, Magnetita	6-11	7-10	1
Meteorización rápida	Anortita, Olivino, wollastonita	5.5-11	3-6	0.6
Meteorización media	Epidota, Clorita, Actinolita, biotita	4.8.-7.3	1.5-5	0.4
Meteorización lenta	Albita, vermiculita, manganita, kaolinita, goethita	2.4.-5.1	0.5-3	0.02
Meteorización muy lenta	Muscovita, ferrihidrita	2.2-4.1	0.2-1	0.01
No reactivo	Cuarzo, rutilo	3.3-3.5	0.01	0.004

*Nota. El potencial de neutralización se mide considerando una escala de 0-10, donde 0 significa no es reactivo y 10 presenta la máxima reactividad (Gobierno de Chile, 2002)

En México la capacidad de los residuos para generar DAM se mide de acuerdo a los lineamientos de la prueba denominada “PM-ABA”, la cual se seleccionó porque es relativamente simple y de fácil interpretación. Además, produce mejores resultados que la ABA, ya que no sobreestima la cantidad de los minerales que producen ácido sulfúrico, ni los que pueden consumirlo. Sin embargo, esta prueba no indica que tipos de minerales son los que presentan carácter básico, Los datos del Gobierno de Chile (2002) permiten clasificar los diferentes minerales por su capacidad de neutralización, lo cual es muy útil para comprender a fondo el fenómeno del potencial de generación de DAM.

Los métodos de control del DAM se clasifican en sistemas activos y pasivos que a su vez se subdividen en abióticos y bióticos (biológicos). Los primeros se realizan básicamente por reacciones de oxidación química sin la intervención de microorganismos, mientras que, en los segundos la catálisis se realiza por la intervención de cepas que generan alcalinidad e inmovilizan metales como son las cepas de *Typha* y *Phragmites spp*, como se explica a detalle en los siguientes párrafos. En la Figura 2 se puede observar los distintos tipos de tratamiento que hay y su clasificación, cabe mencionar que dependiendo el autor la clasificación puede variar dependiendo el enfoque desde el cual se estudia, la elección del método a utilizar tiene que ver con las características del DAM, el pH, la geología de la zona y factores económicos (Johnson & Hallberg, 2005, Pamo, 2002).

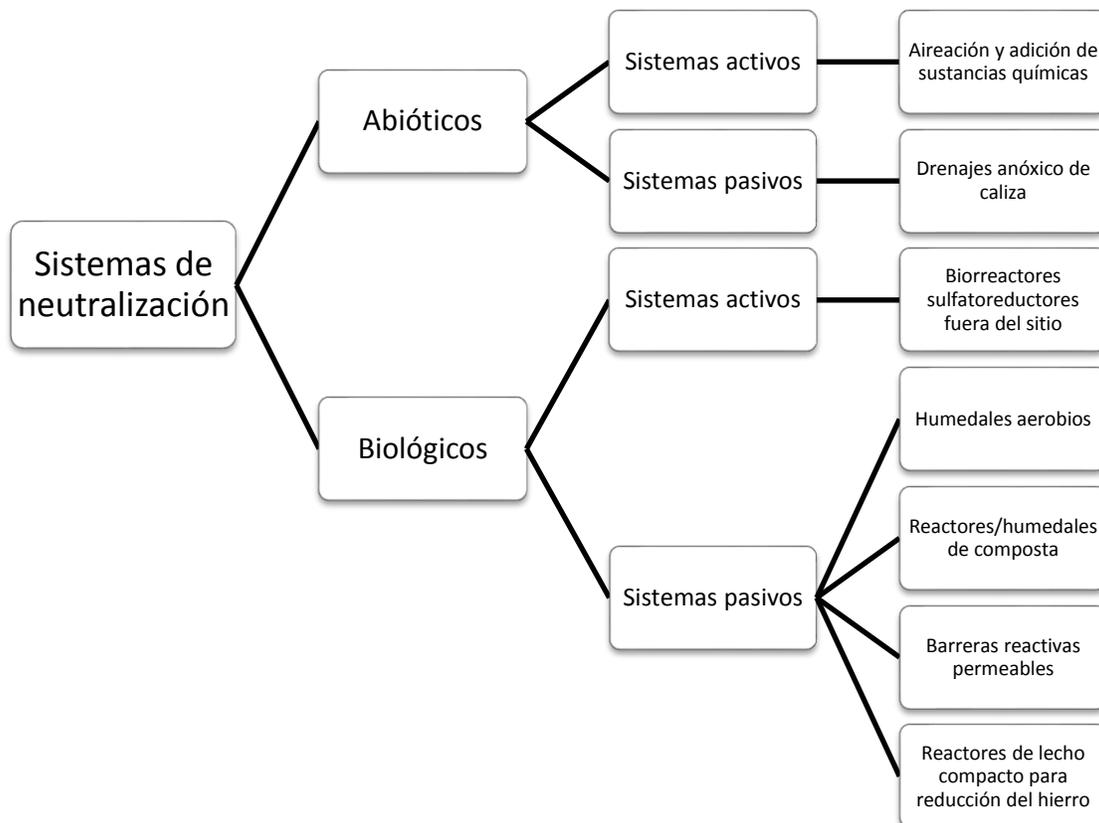


Figura 2. Sistemas de tratamiento de drenaje ácido (Johnson & Hallberg, 2005)

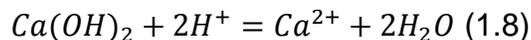
- *Tratamientos activos*

Estos métodos se refieren al constante mantenimiento del sistema mediante la adición de algún material alcalino que ayude a la neutralización del pH y causen la precipitación de metales o mediante la instalación de un sistema el cual a través de reacciones químicas reduzca la cantidad de EPT. Estos sistemas tienen la ventaja de un mejor control, un tiempo de remediación menor y son más selectivos, aunque se requiere de una mayor inversión debido a los costos de los equipos y materiales que se emplean (Johnson & Hallberg, 2005)

- *Adición de reactivos y aireación*

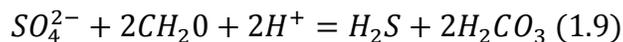
El proceso de aireación consiste en introducir aire al efluente para que la mezcla de oxígeno con los iones metálicos favorezca la oxidación con lo cual algunos iones precipitan a pH ácidos. Sin embargo, sólo 10 mg/L de O₂ puede ser disuelto en agua por lo que en la mayoría de los casos no es eficaz para poder tratar el DAM (Skousen, *et al*, 1998), pero este método resulta eficiente si se utilizan con reactivos. En este método se recolecta el DAM, se selecciona el material químico apropiado y se mezcla con la solución ácida para aumentar el pH, aireando o adicionando peróxido de hidrógeno u otro oxidante, con el fin de que el hierro ferroso se convierta en férrico y precipite al igual que otros metales disueltos en la solución, como hidróxidos o carbonatos. (Chowdhury, 2015, Lottermoser, 2010, Johnson & Hallberg, 2005).

La reacción consiste en la neutralización de la acidez del DAM mediante el consumo de protones H⁺ por la adición reactivos (Ec. 1.8). Aunque se utiliza comúnmente la calcita también pueden utilizarse otros, como hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, óxido de calcio, carbonato de sodio, hidróxido de magnesio y óxido de magnesio.



- *Biorreactores sulfato- reductores*

Este tipo de tratamiento consiste en la transformación de un ácido fuerte como el sulfúrico en un ácido relativamente débil como el sulfuro de hidrogeno mediante bacterias (Ec. 1.9), las cuales tienen la capacidad de reducir los sulfatos disueltos en el efluente a precipitados de sulfuros metálicos insolubles, removiendo elementos potencialmente tóxicos (Zn, Cu, Cd). Además, de la continua oxidación biológica de los iones ferrosos a férricos.



Los tratamientos biológicos activos tienen algunas ventajas sobre los pasivos como es el control para poder cambiar variables como el pH, la temperatura y la selectividad sobre los EPT para su recuperación en procesos posteriores. No obstante, es mucho más caro el costo de instalación, manejo y equipos. (Johnson & Hallberg, 2005; Ñancuqueo, 2014)

Se conocen dos tipos de biorreactores, el biosulfuro y el proceso *Thiopaq*. El sistema de biosulfuro tiene dos etapas, una biológica en la cual mediante bacterias en contacto con el DAM genera una reacción reductora que produce sulfuro de hidrógeno, y una etapa química en la cual mediante la adición de diversas sustancias y cambiando las variables como pH y concentración se puede separar los sulfuros metálicos formados.

El proceso *Thiopaq* solamente utiliza etapas biológicas, la primera consiste en la conversión de sulfato a sulfuro por las bacterias sulfato reductoras y la precipitación de los metales y la segunda etapa convierte el exceso de sulfuro de hidrógeno en azufre a través de bacterias sulfuro oxidantes (Chowdhury, 2015, Rowley, 1997 citado en Johnson & Hallberg, 2005).

Tratamientos pasivos

Los métodos de tratamiento pasivo se basan en los mismos procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en los humedales naturales (*wetlands*), en donde se modifican favorablemente ciertas características de las aguas contaminadas, consiguiendo la eliminación de metales y la neutralización del pH (Pamo *et al.*, 2002).

Estos métodos tienen la ventaja de ser considerablemente más económicos al no tener un mantenimiento constante por lo que pueden ser utilizados en sitios en donde la generación de DAM es continua. Sin embargo, los tiempos de remediación son muchos más largos que los tratamientos pasivos.

Humedales

Un humedal es una zona de la superficie terrestre que está temporal o permanentemente inundada, regulada por factores climáticos y en constante interrelación con los seres vivos que la habitan (Convenio de Ramsar, 2016).

Existen dos tipos de humedales, los aerobios y los anaerobios. En los primeros el proceso se basa en la presencia de plantas que liberan oxígeno favoreciendo la oxidación de los iones ferrosos a férricos que precipitan como hidróxidos y oxihidróxidos y remueven otros iones metálicos. La eficacia de las bacterias que intervienen está directamente relacionada con el pH y otras condiciones climáticas y nutricionales. El control de la acidez es el paso más importante para que este proceso se realice de manera eficaz (Lottermoser, 2010, Johnson & Hallberg 2005, Pamo *et al*, 2002). Es muy común que este método sea utilizado después de llevar a cabo una neutralización con roca caliza o alguna otra sustancia química, de manera que favorezca las condiciones para la sobrevivencia y reproducción de las bacterias.

Por otro lado, los humedales anaerobios son sistemas cerrados para que la cantidad de oxígeno sea limitada e inclusive puedan ser sistemas subterráneos (Figura 3). Estos sistemas operan en permanente inundación, fluyendo parte del agua horizontalmente a través del substrato orgánico, compuesto de material orgánico (reductor) mezclado con una capa de caliza que permite que se realice la neutralización y la remoción de los contaminantes.

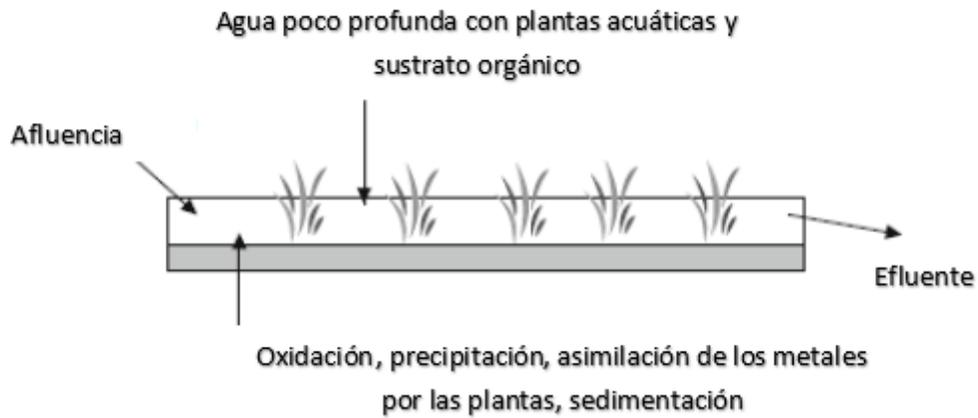


Figura 3. Esquema general de un humedal aerobio (Lottermoser, 2010)

En los humedales anaerobios se desarrollan bacterias sulfo-reductoras capaces de catalizar la reducción con materia orgánica de los sulfatos a sulfitos (Figura 4) (Walton-Day, 1999 citados en Lottermoser, 2010, Skousen *et al.*, 1998; Hedin, 1997)

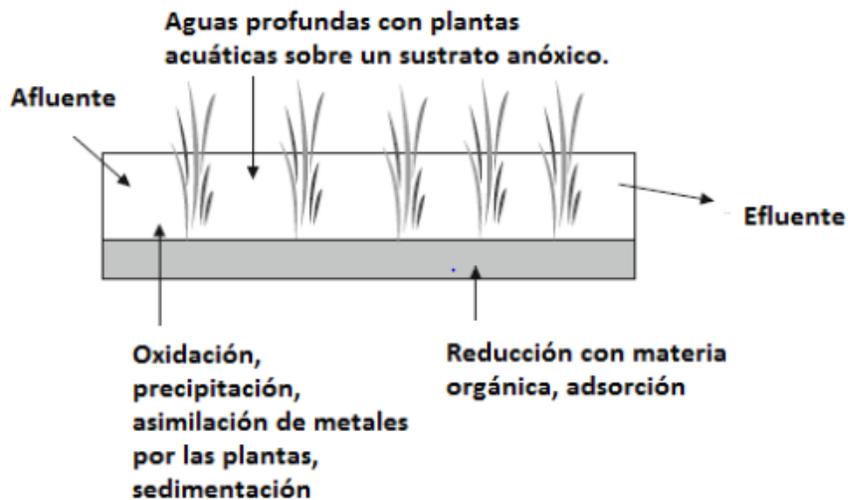


Figura 4. Esquema general de un humedal anaerobio (Lottermoser, 2010)

- *Barreras reactivas permeables*

Al igual que en el caso de los humedales, en este tratamiento es necesario llevar a cabo la excavación de una zanja donde se construye barreras permeables con material de composta y materiales reactivos (caliza, limadura de Fe) de tal manera que cuando el flujo pasa a través de la barrera se neutralice y se reduzca la cantidad de sólidos disueltos (sulfatos y metales). En la Figura 5 se puede apreciar la forma en la cual se debe construir la barrera de tal manera que los contaminantes vayan disminuyendo a través del paso del mismo por la materia orgánica y después en contacto con la roca caliza logren la neutralización. Al momento de la descarga el flujo de DAM queda libre de los contaminantes y con un pH cercano al neutro (Pamo *et al*/2002, Johnson & Hallberg 2005).

El dimensionamiento de los bloques de material orgánico y caliza se hace con base en el tiempo de residencia que resulta necesario para la remediación, las características de los contaminantes y el volumen del caudal. En general tienen un espesor de menos de 3 m.

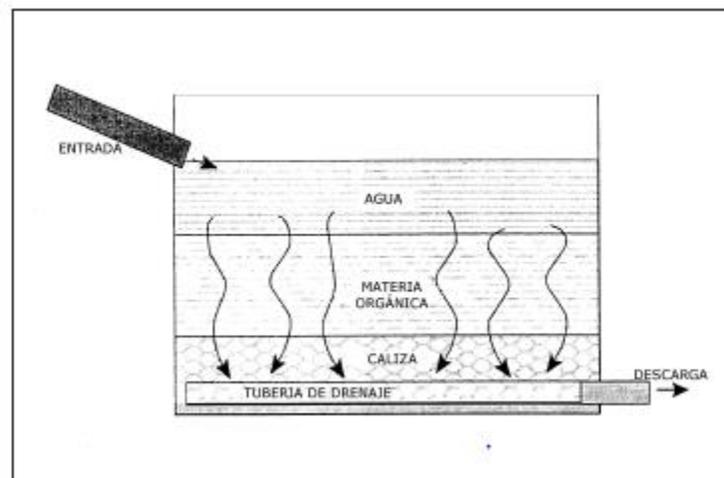


Figura 5. Esquema de la disposición de los sulfatos y dirección del flujo del agua. (Pamo *et al.*, 2002)

- *Sistemas anóxicos de caliza*

El sistema consiste en la excavación de una trinchera rellena con gravas de caliza u otro material calcáreo sellado a techo por una capa de tierra arcillosa y una geomembrana impermeable. La zanja se instala a 1 o 2 m de profundidad para mantenerlo bajo condiciones anóxicas, la retención de CO₂ en sistemas cerrados puede mejorar la disolución de la caliza y aumenta la alcalinidad. Las condiciones reductoras evitan la precipitación de óxidos e hidróxidos, por lo que el recubrimiento de grava caliza sigue manteniendo su eficacia como fuente de alcalinidad (Pamo *et al.*, 2002). Sin embargo, este tipo de sistemas no es efectivo para la disminución de metales ya que solo aumenta la alcalinidad. Generalmente el flujo pasa por otro sistema para la precipitación de hidróxidos u oxihidróxidos.

El sistema se diseña de acuerdo con el volumen que se necesita tratar, tiempo de residencia, pH del efluente y la alcalinidad esperada. La principal desventaja de este método son los límites de acidez y concentraciones a los cuales funciona de buena manera ya que a concentraciones muy altas el sistema disminuye el recubrimiento de roca por el sedimento precipitado y los poros por donde va pasando el efluente se pueden tapar por la formación de distintos compuestos (Chowhury, 2015, Johnson & Hallberg, 2005).

- *Canales abiertos de caliza*

Consiste en un sistema con rocas calizas expuestas al aire libre donde se construye mediante la mezcla de rocas calizas y material arcilloso con una pendiente de al menos 20%. Tienen que tener un tiempo de residencia mucho mayor para que reaccione todo el caudal con las rocas, aumente el pH y se formen los precipitados de hidróxidos y oxihidróxidos de los metales. Tiene la desventaja que las partículas de caliza en contacto con el aire se recubren con los precipitados formados perdiendo hasta un 45% la efectividad de neutralización, dependiendo del pH que originalmente presentaba el DAM. Sin embargo, la construcción de este sistema es mucho más sencilla que la de los otros, pues no necesita equipo especializado ni excavaciones. El sistema es recomendable para caudales de gran volumen y con altas concentraciones de hierro, en cuyo caso se

construye con una pendiente que permite que los precipitados de este elemento se arrastren y no afecten su operación (López, 2016, Lottermoser, 2010).

5. Descripción de las zonas de estudio y residuos estudiados.

5.1 . Zona minera de Taxco

5.1.1 Ubicación y climatología

Los residuos que generan el drenaje ácido corresponden a mineral tumbado que por el método de explotación utilizado quedo depositado en metaleras en una mina en el municipio de Taxco de Alarcón que pertenece a la región norte del estado de Guerrero; el cual se localiza al norte de Chilpancingo, entre las coordenadas 18°21' 28" y 18° 39' 11" de latitud norte, y los 99° 24' 55" y 99°46' 09" de longitud oeste (Figura 6). Colinda al norte con Tetipac, Pilcaya y el estado de Morelos; al sur con Iguala de la Independencia y Teloloapan, al este con el estado de Morelos y Buenavista de Cuéllar, y al oeste con Ixcateopan de Cuauhtémoc y Pedro Ascencio Alquisiras. Su cabecera municipal, del mismo nombre, se encuentra a 139 km de la capital del estado y tiene una altitud de 1778 msnm (Gobierno del estado de Guerrero, 2015)



Figura 6. Mapa del municipio de Taxco de Alarcón

Las precipitaciones medias anuales registradas van de 800-1500 mm, los meses con mayor índice de lluvias son de mayo a agosto. Las temperaturas medias anuales oscilan entre 12°C y 26°C sin riesgos de nevadas ni heladas. (CONAFOR, 2008)

5.1.2 Geología

El municipio de Taxco de Alarcón está localizado dentro la sierra madre del sur. Las edades de la roca donde se presenta la mineralización datan desde el cretácico temprano hasta el terciario. Todas estas rocas pertenecen a la secuencia volcánico-sedimentario de Taxco y Taxco el Viejo cubiertas discordantemente por las rocas cretácicas de la formación Morelos y Mezcala (Figura 7). Estas mismas rocas son cubiertas en discordancia angular por las rocas conglomeráticas con algunos flujos de lava intercalados del Grupo Balsas. (Farfan & Gonzalez-Partida, 2010)

La unidad minera de Taxco se encuentra localizado entre la formación Mezcala y la formación Morelos. La Formación Mezcala fue definida por Fries (1960) conteniendo un miembro basal de calizas bandeadas con lutitas finas, las cuales cambian gradualmente hacia la cima hasta formar una secuencia de lutitas y areniscas, con ocasionales bandas conglomeráticas. La litología de la Formación Morelos se compone de una sucesión sedimentaria como una interestratificación de caliza y dolomita con nódulos granos y fragmentos de pedernal, así como fósiles silicificados pertenecientes al cretácico inferior (Farfan & Gonzalez-Partida, 2010; Servicio Geológico Mexicano, 2008)

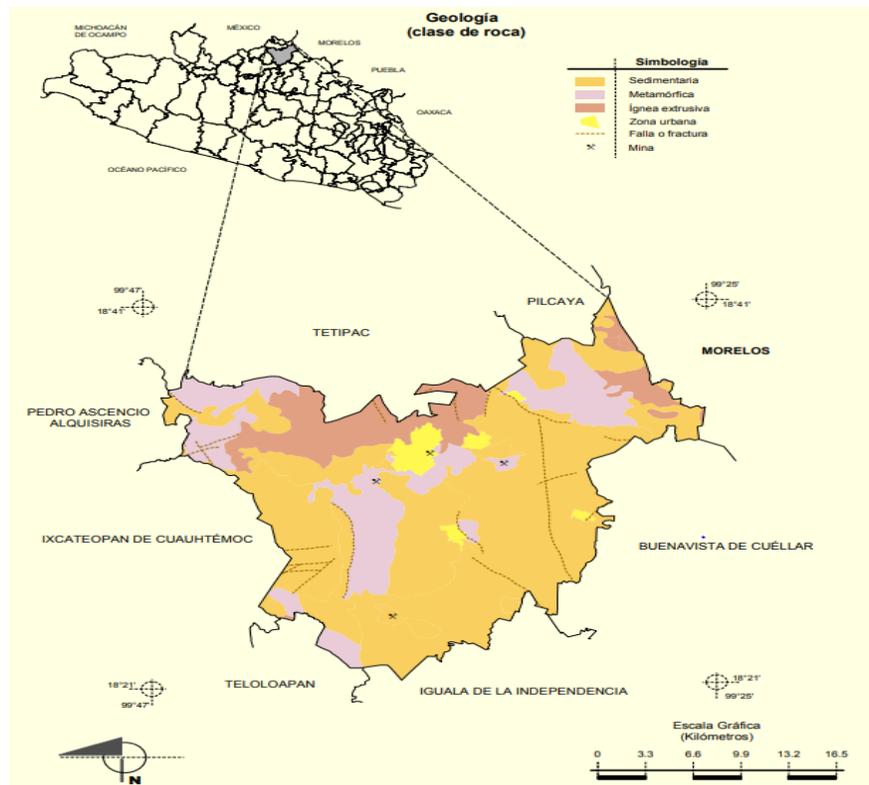


Figura 7. Geología de Taxco (INEGI, 2005)

5.1.3 Antecedentes de la minería en Taxco

Taxco es una zona minera que empezó a ser explorada después de la caída de Tenochtitlan en 1521. A partir de la década de 1530 se localizaron yacimientos de hierro y estaño, pero principalmente fue la plata el mineral más importante en esta zona, por estar cerca de la superficie y su facilidad de extracción. En la década de 1550 se empezaron a utilizar los primeros métodos de beneficio con mercurio y sal común para la separación de la plata (Armienta, 2003).

En las primeras décadas del siglo XVII hubo descubrimientos de algunas vetas que iniciaban en la superficie y continuaban a profundidad por lo que creación de nuevas minas fue necesario. Sin embargo, después de las primeras décadas hubo un periodo de crisis donde dejaron de producir grandes cantidades, pero continuó siendo un distrito minero de suma importancia hasta los inicios de los 1800.

A principios del siglo XX se introdujo el sistema de flotación para la producción de Pb y Zn lo que provocó que se extrajeran más de mil toneladas al día. Para la década de 1920, muchos artesanos se fueron a vivir a la localidad de Taxco para trabajar joyas y objetos de plata por lo que este distrito empezó a tener más relevancia y a su vez mayor producción de mineral (Romero *et al.*, 2004).

Para la explotación de la minería más reciente en Taxco se emplearon los métodos de explotación de tumble sobrecarga, corte y relleno, y cuartos y pilares que son métodos que no contaminan mucho y son relativamente seguros. Sin embargo, los residuos del proceso de flotación (jales) son peligrosos pues son generadores de drenaje ácido (Romero *et al.*, 2008)

5.1.4 Fuentes generadoras de drenaje ácido

Debido a la suspensión de operaciones en el año 2007 por una huelga de trabajadores, el mantenimiento de las unidades mineras y la planta de beneficio se redujo de manera significativa y el monitoreo de las presas de jales disminuyó. En consecuencia, aumentó la dispersión del DAM pues se redujo el personal disponible para prevenir los fenómenos de oxidación de los minerales sulfurados (Grupo México, 2015).

Esto propició que quedaran rocas y minerales en las metaleras de diferentes niveles de la mina, ya que este material no pudo ser transportado a la planta de beneficio. Entre estos minerales se encontraban pirita (FeS_2), esfalerita (ZnS) y galena (PbS) los cuales en contacto con el oxígeno y la humedad de la zona se oxidaron. Esto generó la liberación de metales disueltos en el agua enriquecidos con (SO_4^{2-}) por los procesos anteriormente descritos en el apartado 4.4.1.

El DAM de la mina de Taxco se genera principalmente en un socavón y el agua mezclada con drenaje ácido es transportada a la superficie mediante bombeo desde una pileta ubicada en el nivel profundo, el cual recibe efluentes de los diferentes niveles de las minas subterráneas, comunicadas entre sí (Rico, 2018).

5.1.5 Tratamiento actual de piletas *in situ* en la mina de Taxco

En el año 2016, se inició con la colaboración de investigadores del Instituto de Geología y la Facultad de Química de la UNAM (Grupo de Biogeoquímica Ambiental) el desarrollo de un sistema de tratamiento que se encuentra en la etapa piloto (Romero, 2016)

El método planteado consiste en la construcción de 9 piletas de distintos materiales básicos con capacidad de sorción y un humedal por donde se hace pasar el DAM, de manera que aumenta el pH para que se reduzca la acidez y precipiten los EPT (Figura 8). Para aumentar la eficiencia de la remoción del Zn se utilizó roca fosfórica, pero resulta de alto costo y presenta problemas de precipitación de otros elementos abundantes.

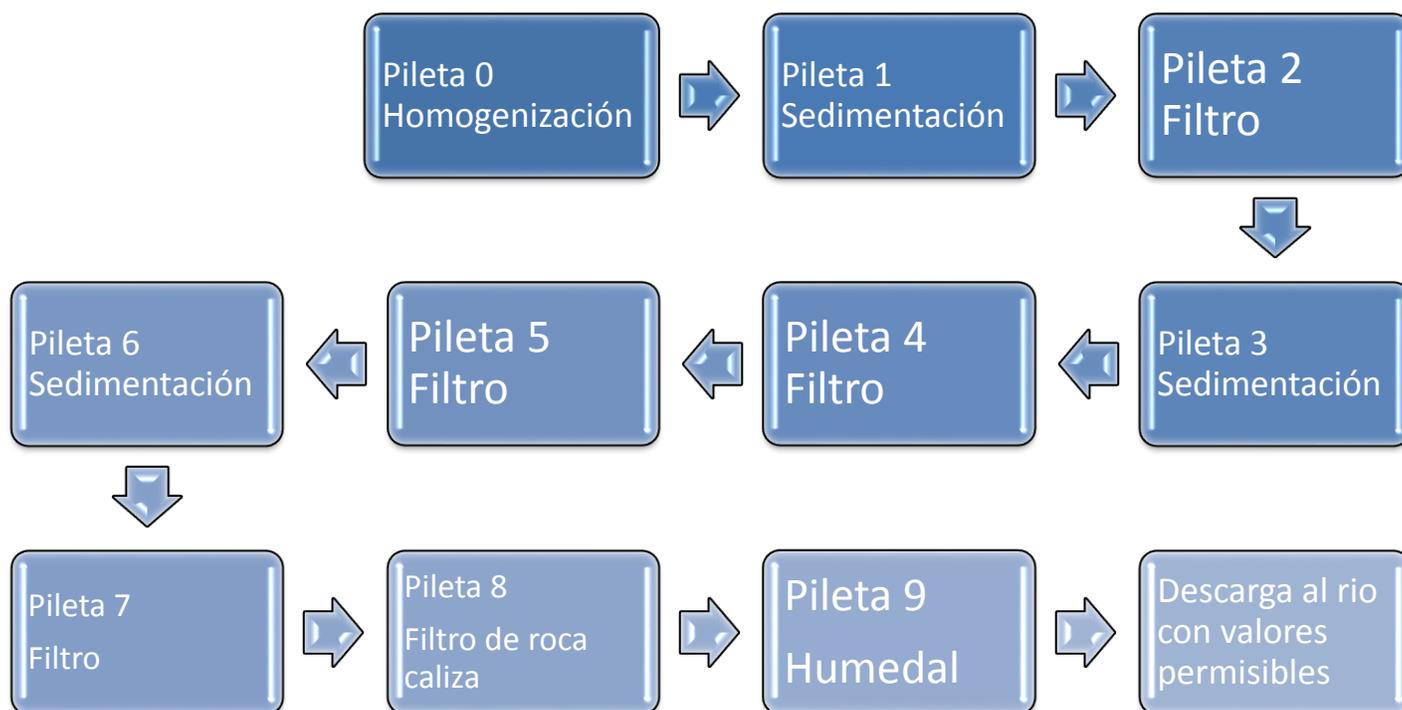


Figura 8. Esquema del tratamiento de piletas y su función

Las funciones de cada pileta se describen a continuación:

- **Homogenización:** Es la primera etapa del proceso, donde se recibe el DAM proveniente de la mina activa mediante bombeo. Este proceso provee la dilución del DAM a remediar.
- **Sedimentación:** Las piletas de este tipo (1,3,6,) están colocadas antes de cada filtro de roca caliza, para la remoción de la mayor cantidad de sólidos suspendidos por efecto del cambio de pH al contacto del DAM con la roca caliza lo que favorece la precipitación de especies como, oxihidróxidos, hidróxidos y oxihidrosulfatos.
- **Filtro de roca caliza:** La interacción del DAM con los filtros de roca caliza (2,4,5,7,8) promueve el aumento del pH lo que genera un proceso de neutralización y favorece la precipitación de metales. Cabe mencionar que para eliminar el Zn se están pruebas adicionando en a partir de la pileta 5 gravas y roca fosfórica.

- **Humedal:** Sirve para aumentar las condiciones anóxicas del sistema por la gran cantidad de material orgánico y ausencia de aire, lo que ayuda a los procesos de reducción para poder eliminar los iones metálicos aun presentes en la solución mediante precipitación.

Este proceso ha seguido monitoreándose desde el año 2016. (Rico, 2018)

5.2 Distrito manganesífero de Molango

5.2.1 Ubicación

De acuerdo con el Directorio del Sector Minero-Metalúrgico de la Secretaría de Economía, el distrito manganesífero de Molango se localiza al noreste del estado de Hidalgo, México en una región montañosa de la Sierra Madre Oriental a una altitud de 1350 msnm tal y como se muestra en la Figura 9 elaborada con el programa Arcmap. Las coordenadas geográficas del distrito manganesífero van de 98° 40´ a 99° 00´ de longitud oeste y 20° 45´ a 21° 00´ de latitud norte con respecto al meridiano de Greenwich.



Figura 9. Muestra la ubicación central de la Unidad Minera

El principal camino de acceso es desde la Cd. de Pachuca, Hidalgo, por la carretera federal No. 105, recorriéndose 167 km hacia el norte, pasando por las cabeceras municipales de: Real del Monte, Omitlán, Atotonilco El Grande, Molango, Lolotla y Tlanchinol. Otro acceso es por la carretera estatal No. 37, partiendo por la carretera federal No. 105, recorriendo en dirección norte 23.5 km hacia Metztlán (cabecera municipal), se continúa por 41.3 km hasta llegar a Eloxochitlán (cabecera municipal), de donde se accede a los municipios de: Juárez Hidalgo, Tlahuiltepa y Tepehuacán de Guerrero.

5.2.2 Geología

De acuerdo con la carta geológica, minera y geoquímica del estado de Hidalgo elaborada por el Servicio Geológico Mexicano, se tienen identificados 4 distritos mineros, uno de ellos es el Distrito Manganesífero de Molango, en donde existe el mayor yacimiento de manganeso en México, definido como de “Clase Mundial”, por su volumen, calidad y disponibilidad.

El yacimiento mineral se constituye por la “Formación Cahuasas” de edad Jurásica Media, misma que se compone de limolitas y areniscas de color rojizo, aflorando en pequeñas franjas al oriente centro y norte de Molango también conocida bajo el nombre de Tetzintla así como por las formaciones: “Tepéxic, Santiago, Chipoco y Pimienta”, conocidas en conjunto como Nonoalco y que se estiman son de edad Jurásica Tardía, que sobreyacen en contacto discordante a la formación Cahuasas aflorando en una franja que ocupa la parte central de Molango, de norte a sur, conformada por: calcarenitas, calizas arcillosas, calizas con bandas de pedernal y lutitas calcáreas, mismas que en su base conforman un importante yacimiento de lutitas y calizas manganesíferas en donde se identificaron 6 localidades con minerales de Mn las cuales tienen los nombres de Xicalango, Ayotetla, Naopa, Acoxcatlán, Acuaitla y Jalamelco (Azpetia Caballero, 2007), todas ellas concesionadas a la Compañía Minera

Actualmente en dichas localidades (Tabla 3) se encuentran en operación tres minas: Mina Nonoalco, Mina Naopa y Mina Molango de donde se explota y beneficia Mn, esta última cuenta con el único horno de nodulización en el mundo, en el que se producen los nódulos de manganeso, los cuales sirven para fabricar ferroaleaciones. Por otro lado, la unidad de Nonoalco es una mina de cielo abierto en donde se extrae bióxido de manganeso natural (MnO_2) principalmente. Dado que de la Unidad Minera de Naopa se extraen carbonatos en su mayoría, su mineral se envía tanto al horno de nodulización como a la industria siderúrgica, por lo que sus reservas resultan estratégicas para la producción total del distrito.

La calidad de Mn que se extrae en las minas es variable debido a la composición mineralógica del yacimiento, teniendo que el sur de Nonoalco está constituido en su mayoría por nsutita $[(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})\text{Mn}_5\text{O}_{10}]$, pirolusita (MnO_2), criptomelano $[\text{K}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}]$, hausmanita (Mn_3O_4), y birnesita, con arcillas, hematita y limonita; mientras que en Tetzintla, se tiene manganocalcita (MnCaCO_3), kutnahorita $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$, rodocrosita (MnCO_3) y calcita (CaCO_3) con minerales accesorios de arcilla, cuarzo, pirita, entre otros.

De acuerdo con lo anterior la utilidad que se le da al mineral extraído en cada una de ellas es diferente, teniendo de esta manera que los principales productos fabricados en las plantas de Molango son nódulos de óxido de manganeso (II) y carbonatos de manganeso, dióxido de manganeso grado batería, dióxido de manganeso grado cerámico y óxido manganoso (Andrade Salaverría, 2016).

Tabla 3. Muestra las características geológicas de los afloramientos ricos en Mn que son beneficiados por la Compañía Minera Autlán

Localidad	Descripción
<i>Ayotetla</i>	Las rocas que afloran corresponden a calizas de la Fm. Santiago, en la parte basal, lutitas manganesíferas de la Fm. Chipoco (mena de manganeso) y calizas plegadas de la Fm. Pimienta, que sobreyacen a toda la secuencia. Las lutitas y calizas manganesíferas presentan color negro a café oscuro, de estratificación delgada (0.2 a 0.5 cm) a masivas, intensamente plegadas, fracturadas y deleznales.
<i>Naopa</i>	Las rocas presentes en la mina son en su parte superior; areniscas y calizas de la Fm. Pimienta (con espesores de hasta 30 m) duras, consistentes y fracturadas, que sobreyacen a las lutitas, calizas y calcilutitas manganesíferas de la Fm. Chipoco, las cuales presentan estratificación delgada, color negro, poco consistentes y deleznales. El afloramiento es extenso, 1,000 m de largo, 200 m de ancho y 60 m de alto. La mina se llama Naopa y actualmente se compone de dos tajos a cielo abierto de carbonatos, en donde se tienen de 30 a 40 m de descapote con un espesor del manto de Mn de 8 a 12 m. El tajo mayor mide 700 m de largo, 180 m de ancho y 40 m de alto. El tajo menor tiene 450 m de largo, 200 m de ancho y 30 m de alto.

Continuación tabla 3. Muestra las características geológicas de los afloramientos ricos en Mn que son beneficiados por la Compañía Minera Autlán

Localidad	Descripción
<i>Acoxcatlan</i>	En esta localidad afloran lutitas manganesíferas de la Fm. Chipoco, con estratificación muy delgada (0.5 a 0.3 m de espesor), con rumbo N45°W e inclinación de 25°SW. El afloramiento es extenso, con 200 m de longitud, 35 m de ancho y 4 m de alto, se le puede medir a lo largo de una loma. En estas lutitas manganesíferas se desarrolló un socavón, de aproximadamente 1,000 m de longitud que atraviesa transversalmente el cerro en la cota 1,130 msnm.
<i>Acuatitla</i>	Las rocas consisten de lutitas y calcilutitas manganesíferas de la Fm. Chipoco, de estratificación delgada, de color negro a café oscuro, intensamente fracturadas y cizalladas, con bajo grado de metamorfismo. La superficie de la concesión abarca 228 hectáreas. El afloramiento de lutitas manganesíferas tiene las dimensiones siguientes: 1,400 m de largo, 320 m de ancho y 10 m de alto, con un volumen potencial estimado es de 4,480,000 m ³ .

5.2.3 Antecedentes de la minería

En 1960 se inició la exploración geológica del lugar por parte de una compañía minera mexicana, donde actualmente la producción de Mn en esta región representa el 98% de la producción nacional. En 1962 comenzó la explotación de óxidos de manganeso, cerca del poblado de Chipoco, al norte del distrito minero, y en 1964 se inició el desarrollo del proyecto Molango; pero fue hasta 1968 que comenzó la explotación a cielo abierto del tajo Tetzintla y en 1974 la explotación de la mina subterránea Acaxochitlán, ubicadas en el extremo norte del distrito. En 1964 se inició la explotación por bióxido de manganeso en

la unidad Nonoalco ubicada en el extremo sur del distrito. En 1968, instaló un horno rotatorio de nodulización de manganeso en el paraje conocido como Ayotetla en el municipio de Lolotla (Otongo). Cabe mencionar que es el único horno en su tipo a nivel mundial que produce nódulos de manganeso, que directamente o como complemento de minerales naturales de manganeso de alta ley, son utilizados para fabricar ferroaleaciones. En este mismo sitio, en 1985, la empresa implementó una planta de secado, molido y envasado (Riojas Rodríguez, 2012)

En 1998, se empezó a explotar el tajo Naopa ubicado en la porción central del distrito manganesífero, que se encuentran al norte y sur de las plantas de Otongo y Nonoalco, lo cual es una ubicación conveniente para el transporte del mineral a ambos sitios. En la década de 1990, en la planta de Nonoalco se inició la fabricación de MnO_2 natural grado cerámico, utilizado como pigmento para la industria cerámica y la fabricación de óxido manganeso (MnO), utilizado internacionalmente por empresas de fertilizantes y alimentos de ganado.

5.2.4 Generación de residuos sólidos de manganeso

Durante el proceso de extracción y beneficio metalúrgico para la producción de nódulos de manganeso, bióxido de manganeso grado batería y carbonatos de manganeso, se generan emisiones de residuos de este mineral (EPA, 1984). Los residuos de la extracción están constituidos en su mayor parte por los mismos minerales del yacimiento, aunque en muy diferente concentración, ya que disminuye la concentración de los carbonatos de manganeso (rodocrosita, manganocalcita, kutnahorita), óxidos de manganeso (pirolusita, hausmanita, criptomelano) y aumenta el material de ganga (arcillas, calizas, pirita y limonita principalmente). Los residuos del proceso metalúrgico contienen también los minerales de manganeso y vestigios de los polvos emitidos por la chimenea del horno de nodulización.

Actualmente el tratamiento de los residuos de Mn no está sujeto a las leyes y regulaciones estatales y federales vigentes para la protección del medio ambiente por lo que los residuos son depositados al aire libre. El cumplir con las regulaciones referentes a su

manejo, disposición y almacenamiento permitirá evitar la contaminación del agua, del aire y de suelo, asegurando la inmovilidad del residuo mediante un depósito que le brinde estabilidad física, química e hidráulica ante la presencia de diversos factores ambientales que haga los residuos se oxiden o dispersen de manera eólica e hídrica. La Procuraduría Federal de Protección al Medio Ambiente (PROFEPA) monitorea las actividades realizadas con la finalidad de garantizar el cumplimiento y la aplicación de las leyes ambientales pudiendo ejercer actos administrativos y penales en el caso de que esta viole las leyes ambientales.

6 Etapa experimental

6.1. Muestreo

6.1.1. Obtención de drenaje ácido procedente del sistema de piletas de Taxco

Con el fin de evaluar la calidad del efluente procedente de mina, el personal del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental llevó a cabo un muestreo en el sistema de piletas, en el mes de septiembre del 2018. En cada pileta se colectó aproximadamente 2 L de drenaje ácido tratado, utilizando botellas plástico de alta densidad con tapas herméticas. Las muestras se transportaron al Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental.

En cada pileta de muestreo se midieron *in situ* el pH y la conductividad eléctrica, utilizando un equipo *Eutech Instrument Oakton* el cual se calibró con soluciones amortiguadoras *Orion* de pH 4.01, 7 y 10.01, seleccionando el intervalo adecuado al valor esperado Para la conductividad eléctrica se calibra punto al aire y una solución amortiguadora de KCl a 12.88 mS/cm. En cada una de las piletas se anotaron observaciones del aspecto del líquido, especialmente el color y cantidad de partículas disueltas. En la Tabla 4 se muestran los valores obtenidos.

Tabla 4. Resultados de pH y C.E en piletas *in situ*

Muestra	Clave	Matriz	pH	C.E. (mS/cm)
Pileta 0	P0	Residuo	3.1	3.20
Pileta 1	P1	Residuo	3.9	3.99
Pileta 2	P2	Residuo	5.3	3.58
Pileta 3	P3	Residuo	5.4	3.44
Pileta 4	P4	Residuo	6.3	1.67
Pileta 5	P5	Residuo	5.1	1.95
Pileta 6	P6	Residuo	6.4	2.43
Pileta 7	P7	Residuo	6.6	1.83
Pileta 8	P8	Residuo	6.6	2.03
Pileta 9	P9	Residuo	7	1.84

Los resultados de pH (Figura 10) muestran que este parámetro aumenta durante el trayecto del efluente por las diferentes piletas, desde un valor de 3.1 (inicial) hasta un valor de 7 (neutro). Se observa un aumento importante entre la primera pileta y la cuarta que ya presenta un valor de 6, posteriormente, el aumento es menor marcado, inclusive en la pileta 5 se observa una disminución.

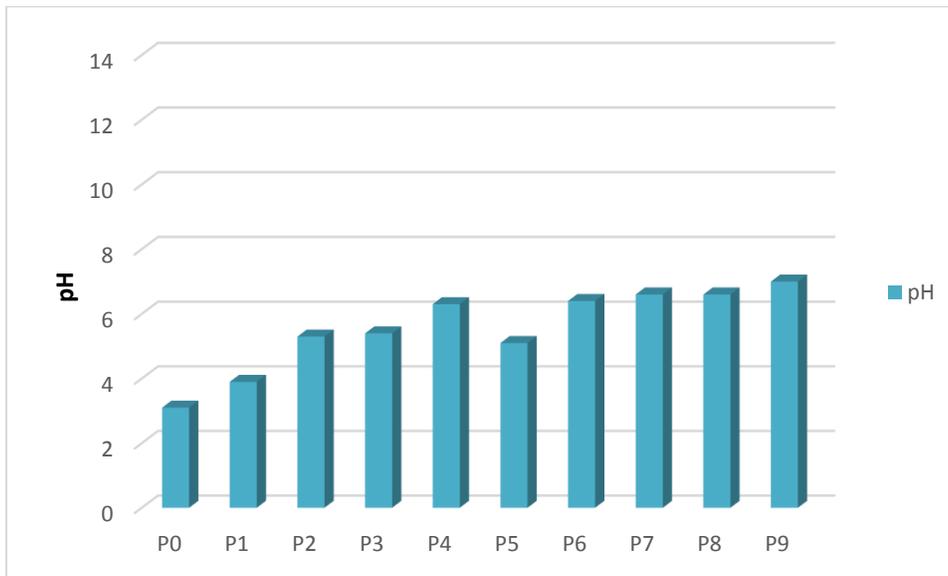


Figura 10. Gráfica de pH de las piletas in situ

6.1.2. Obtención de residuos de la planta nodulizadora de Molango

Las muestras que se tomaron para la realización de los experimentos fueron seis productos denominados R1, R2, R3, R4, R5, R6 los cuales se obtuvieron a lo largo del proceso de nodulización (Tabla 5). Cada una de las muestras peso aproximadamente 1 kg con una granulometría menor de 200 mallas. El muestreo se realizó por parte del personal de la Unidad Minera. En la Figura 11 se muestra de manera simplificada el proceso de nodulización y el lugar donde se tomaron las muestras. El material beneficiado es procesado utilizando un horno

Tabla 5. Origen de los residuos de Mn

Muestra	Clave	Proceso	Toma de muestra
<i>Polvos colectores húmedos</i>	R1	Polvos resultados de la descarbonatación del $MnCO_3$ a MnO en el horno rotatorio	Patios de almacenamiento
<i>Polvo del colector</i>	R2	Polvo de los gases de combustión del interior del horno captado en el colector principal	Rastras del colector de polvo
<i>Polvo del VX-1</i>	R3	Polvo del aire caliente del enfriador de nódulos captado en el colector del Enfriador	Cajón de almacenamiento
CO_3Naopa	R4	Carbonato ($MnCO_3$) de procedencia de la mina a cielo abierto "NAOPA"	Patios de almacenamiento para alimentación al horno
<i>Óxidos de Mn</i>	R5	Óxidos de Mn procedentes de la mina subterránea "COYOLES"	Patios de almacenamiento para alimentación al horno
<i>Polvos finos del colector seco en el cribado.</i>	R6	Subproducto del proceso de nódulos de Mn con granulometría menor a 1/4"	Transportador de banda TBF-3



Figura 11. Esquema del proceso de nodulización.

6.2. Caracterización de drenaje ácido de Taxco

6.2.1. Determinación de pH y conductividad eléctrica en laboratorio

La caracterización del efluente en las nueve piletas de Taxco en el laboratorio comenzó con la determinación del pH y la conductividad eléctrica. Los resultados se presentan en la Tabla 6. Para la preparación de la muestra, la calibración del instrumento (3 puntos), los controles de calidad utilizados y finalmente la determinación se siguió el método EPA 9045D. el equipo utilizado fue un potenciómetro marca *Thermo*, modelo 720, a una temperatura de 25°C. Para la conductividad se utilizó un conductímetro *Corning 441*, en el Apéndice 1 se describe el procedimiento analítico a detalle.

Tabla 6. pH y C.E. de las piletas medido en laboratorio.

Clave	Matriz	pH	C.E. (mS/cm)
P0	Residuo	2.99	3.03
P1	Residuo	2.8	3.35
P2	Residuo	4.49	2.95
P3	Residuo	4.22	2.84
P4	Residuo	4.94	2.75
P5	Residuo	4.83	2.67
P6	Residuo	5.25	2.53
P7	Residuo	5.34	2.39
P8	Residuo	5.89	2.42
P9	Residuo	6.31	2.36

Los resultados muestran la eficiencia de las piletas para neutralizar el DAM, las cuales como ya se comentó contienen roca calcárea. El aumento del pH sigue la misma tendencia observada en las mediciones realizadas en campo (Figura 12).

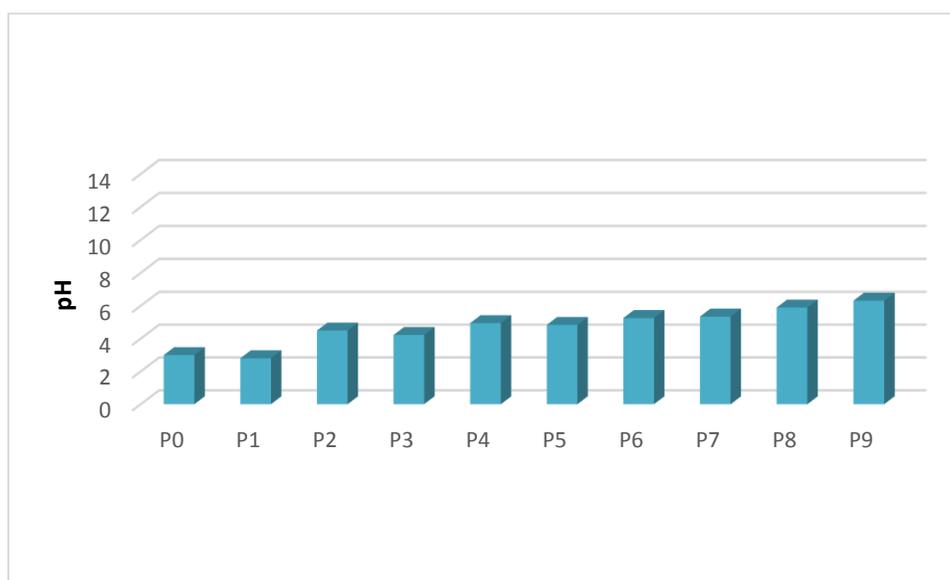


Figura 12. pH piletas medido en LABQA

6.2.2. Determinación en el DAM tratado de metales por espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La determinación de la concentración de elementos contenidos en el efluente de las nueve piletas se realizó conforme a lo señalado en el apartado B4 de la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004. Las muestras fueron filtradas previo a la digestión utilizando jeringas de comerciales (*Swinnex Filter Holder of Polypropylene*), con membranas *Millipore* de tamaño de poro de 0.45 μm . El líquido filtrado contiene a iones solubles y partículas finas que pueden viajar a través de los poros del material del suelo y subsuelo. Después se llevó a cabo la digestión de acuerdo al EPA 3015A para muestras líquidas con 3mL de HNO_3 Y 7 mL de muestra de DAM, al no formarse sólidos no fue necesario volver a filtrar. El horno de Microondas utilizado fue un *Milestone*, modelo: *Ethos Easy*, con una potencia de 1800 kW y rotor PRO-24. El tiempo de calentamiento fue de 10 min hasta alcanzar 175° centígrados, temperatura que se mantuvo por 4 minutos y 30 segundos.

La cuantificación de los elementos en la solución digerida se llevó a cabo en un espectrómetro óptico de emisión atómica acoplado a un plasma de inducción (ICP-OES), marca *Agilent Technologies 5100*. Es una técnica multielemental capaz de analizar elementos en niveles de 1-10 mg/L e inclusive más bajos. La muestra se ioniza en el plasma y los iones emiten luz a diferentes longitudes de onda características de cada elemento que se miden y comparan con estándares. (Arminio Ravelo, 2015). Las condiciones de trabajo establecidas en el laboratorio para la medición de estas muestras fueron: flujo del plasma: 12 L/min; flujo del nebulizador: 0.7 L/min; potencia de RF: 1.2 kW; el nebulizador fue concéntrico y la velocidad de la bomba de 12 rpm. El procedimiento analítico a detalle se describe en el Apéndice 1.

Los resultados de la cuantificación de elementos inorgánicos presentes en las muestras de las piletas se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Concentración total de los elementos mg/L (ICP-OES) de piletas

Clave Campo	Al	As	Cr	Fe	Mn	Cd	Zn
LD (mg/L)	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
LMP(NOM 001-ECOL1996)	NA	0.1	1.0	NA	NA	0.1	10
P0	445	<LD	<LD	263	364	2.82	4,830
P1	534	<LD	<LD	277	417	2.92	5,250
P2	133	<LD	<LD	0.17	401	2.71	4,650
P3	210	<LD	<LD	0.39	380	2.74	4,710
P4	0.32	<LD	<LD	<LD	337	2.54	3,640
P5	4.62	<LD	<LD	0.19	347	2.47	3,600
P6	0.2	<LD	<LD	<LD	324	2.25	5,680
P7	<LD	<LD	<LD	<LD	312	2.05	2,970
P8	<LD	<LD	<LD	<LD	311	1.37	2,310
P9	<LD	<LD	<LD	<LD	279	0.39	1,110

L.D.= límite de detección.

L.M.P. = Límites Máximos Permisibles de acuerdo con la NOM 001 ECOL 1996.

Los resultados indican que las concentraciones de Al y Fe se reducen con el aumento de pH por precipitación. En el caso del Cd, Mn y Zn también se observa una disminución, pero menor que para los otros cationes (Tabla 7 y Figura 13). La concentración residual del Zn (1,110 mg/L) es mayor que el valor permisible por la normatividad para cuerpos de agua (10 mg/L) por lo que el proceso de tratamiento del DAM debe de complementarse con un procedimiento para lograr bajar la concentración de este elemento (Figura 14).

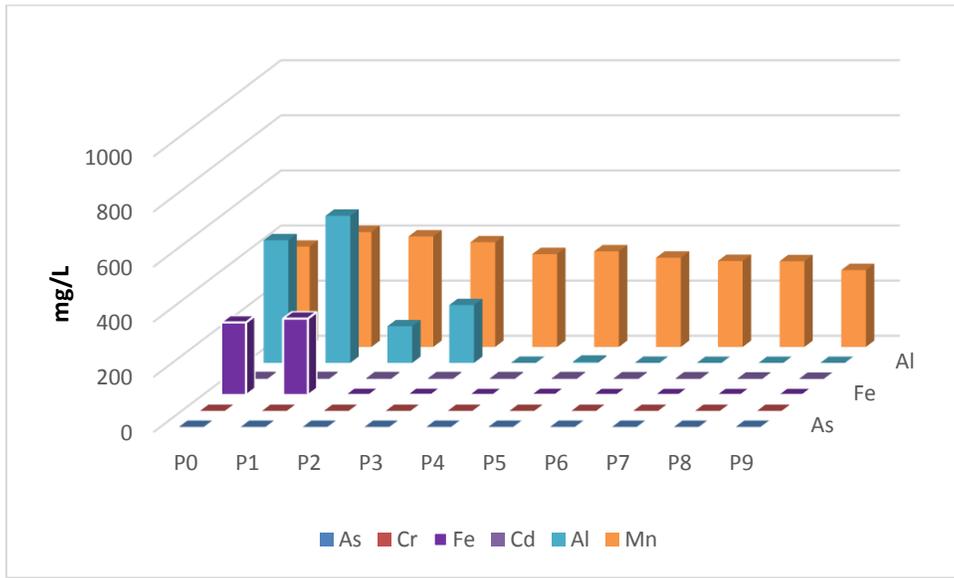


Figura 13. Concentración total(mg/L) de elementos en P0-P9

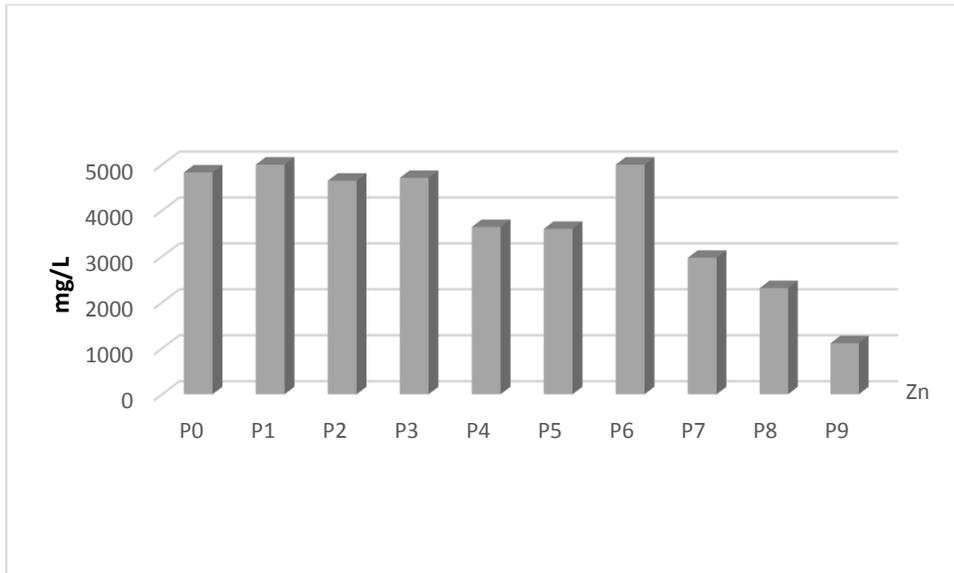


Figura 14. Concentración total (mg/L) de Zn en P0-P9

6.3. Caracterización de los residuos de la mina de Naopa, Coyoles y de la planta nodulizadora

6.3.1. Determinación de pH y conductividad eléctrica

Se midió el pH y la conductividad eléctrica de los residuos provenientes de la mina y de la planta nodulizadora (Tabla 8). Los residuos (20 g) se mezclaron con 20 mL agua desionizada y se mantuvieron en agitación durante 5 minutos (método EPA 9045D) y se midieron el pH y de la conductividad eléctrica. El primer parámetro se leyó en un potenciómetro marca *Thermo*, a una temperatura de 25° (Figura 15); y la conductividad eléctrica se determinó en un equipo *Corning 441* (Figura 16). El procedimiento a detalle se presenta en el Apéndice 1.

Tabla 8. Resultados de pH y conductividad eléctrica de los materiales y residuos

Descripción	Clave	pH	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Polvos colector húmedos (residuo)	R1	5.86	4760
Polvos del colector (residuo)	R2	11.86	6,330
Polvo del VX-1(residuo)	R3	10.55	263
CO3 Naopa (materia prima)	R4	9.9	647
Óxidos de Mn Coyoles (materia prima)	R5	11.88	2250
<i>Polvos Finos del colector seco del nodulizador (residuo)</i>	R6	8.65	7810

En este estudio no se utilizaron los materiales R4 y R5 por ser materia prima. Los materiales que se tomaron para la realización de la experimentación fueron dos muestras a lo largo del proceso de nodulización, una de ellas corresponde a los polvos almacenados en el colector y que se generan durante el proceso pirometalúrgico que se denomina como R3 mientras que los otros son tomados de la clasificación del mineral y que corresponden a polvos producidos por el desgaste de nódulos por fricción que conforman materia prima no recuperada que se le denomina R6.

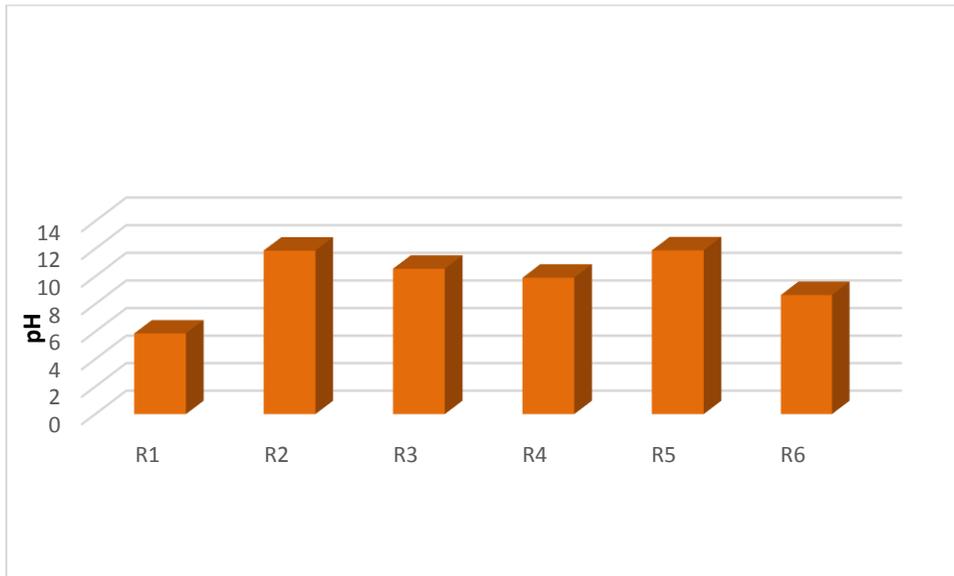


Figura 15. pH de los residuos

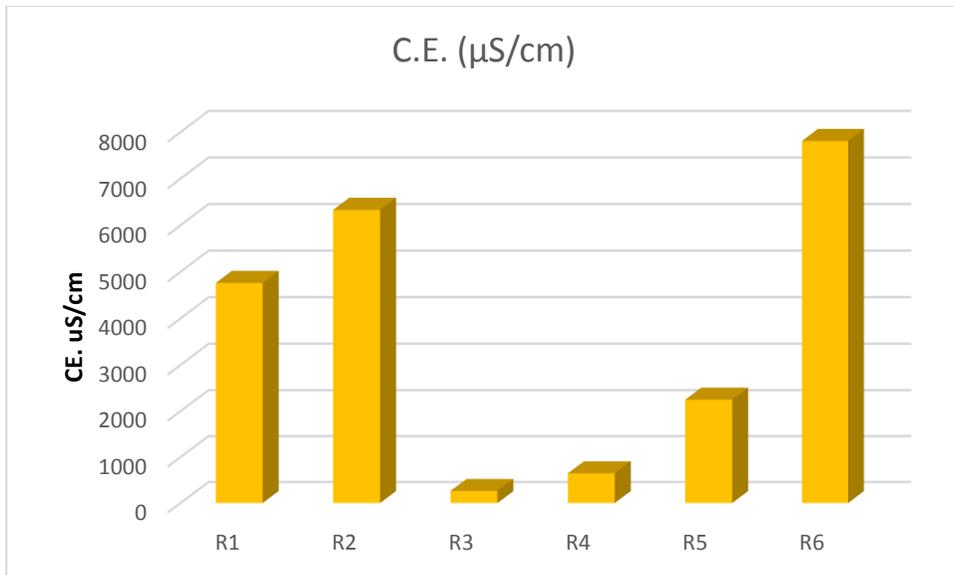


Figura 16. Conductividad eléctrica de los residuos

6.3.2. Cuantificación de elementos inorgánicos en los residuos de Molango por ICP-OES

Para la cuantificación se siguió el método señalado por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 que establece los procedimientos para determinar concentraciones de elementos en suelos contaminados, y la digestión se realizó basándose en el EPA 3052 (*Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*). Se tamizaron las muestras utilizando la malla número 200 (0.074 mm). Se homogenizaron y se pesaron 0.5 g de cada una, utilizando una balanza analítica, OHAUS con una sensibilidad de ± 0.0001 g. Posteriormente, se llevó a cabo la digestión en una parrilla de calentamiento en frascos de teflón adicionando 3 mL de ácido nítrico (HNO_3), 2 mL de ácido clorhídrico (HCl) y 5 mL de ácido fluorhídrico (HF).

Posteriormente, se filtraron las muestras con papel filtro *Whatman* punto 42 y se aforaron a un volumen de 25 mL con agua acidificada al 2%. Las muestras se leyeron en un espectrofotómetro óptico de emisión atómica acoplado a un plasma de inducción (ICP-OES), marca *Agilent Technologies 5100* (ver en el Apéndice 1 el procedimiento a detalle).

Los resultados de la determinación total de elementos en los residuos se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Concentración total de los elementos mg/kg (ICP-OES) en residuos.

Clave	Al	As	Fe	Mn	Pb	Zn
LD	3	3	3	4	4	3
R1	4,306	104756	75,432	379159	94.9	385
R2	11,148	<LD	48,776	330978	59.7	84.6
R3	3,142	<LD	40214	310296	54.6	89.4
R4	3,420	19.9	49860	79981	<LD	110
R5	1,499	29.8	67037	417122	<LD	134
R6	1,729	49.8	57815	335427	<LD	204

Las concentraciones totales de Mn en los residuos son altas y es importante determinar la concentración final de este elemento en el drenaje tratado ya que es un elemento controlado (Figura 17).

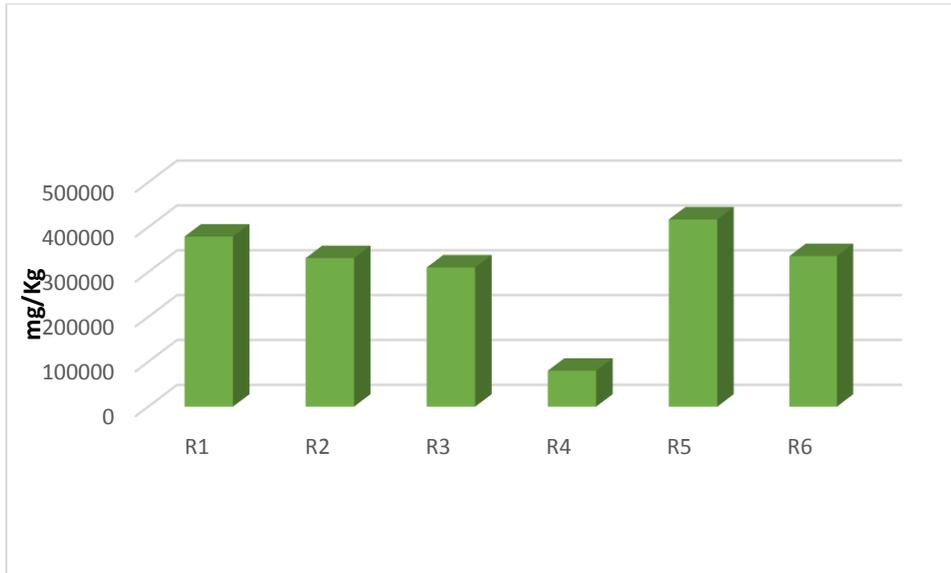


Figura 17. Concentración total (mg/Kg) de Mn en residuos por ICP-OES

Los residuos contienen Al, Fe y Zn, pero en concentraciones menores al manganeso (Figura 18). No obstante, al igual que en el caso del Mn se debe controlar su concentración en el DAM tratado con los residuos.

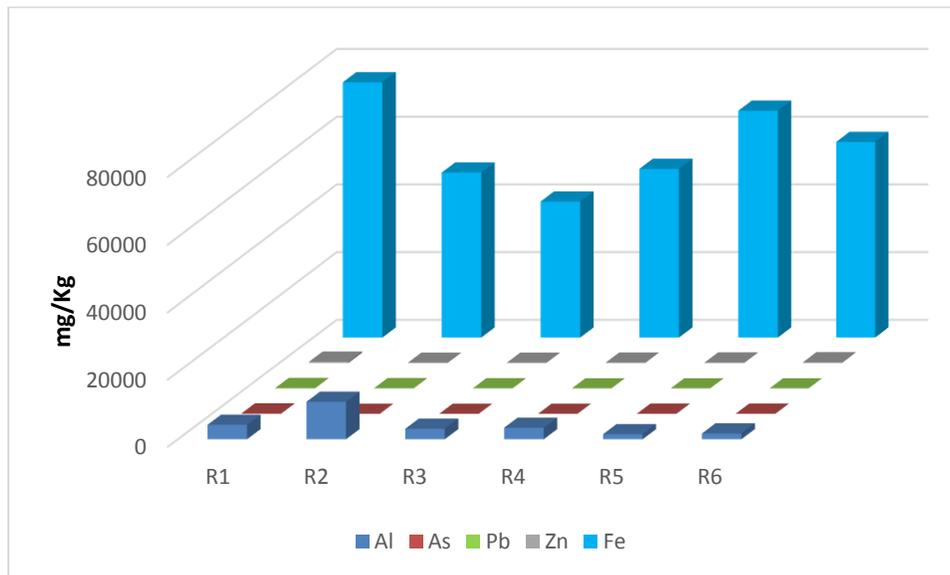


Figura 18, Concentraciones totales de elementos (mg/Kg) en residuos por ICP-OES

6.3.3. Determinación de elementos totales por Fluorescencia de Rayos X

Se determinaron las concentraciones totales utilizando la técnica de fluorescencia de Rayos X. Es un método rápido, preciso y no destructivo. Además, la preparación de la muestra es sencilla y sólo se requiere una pequeña cantidad de la misma para realizar la medición (Beckhoff, B. 2006).

Esta técnica se basa en la cuantificación de la energía de la radiación liberada durante las transiciones de los electrones en los átomos. Dependiendo del tipo de equipo se puede trabajar con dispersión de longitud de onda, WDXRF, o con dispersión de energía, EDXRF, por sus siglas en inglés. El equipo utilizado fue el Analizador portátil de rayos X *Olympus DP6000* mediante el procedimiento de la EPA 6200, los fundamentos completos de este método, se presenta en el Apéndice 1.

Los resultados se presentan en la Tabla 10 y Figura 19. En este caso las concentraciones de los elementos determinadas por FRX son similares estadísticamente a las de ICP-OES con excepción del Fe que no paso las pruebas estadísticas y el Al el cual no se puede leer con precisión en analizar de FRX. (Ver Apéndice 3 para pruebas estadísticas)

Tabla 10. Resultados totales de FRX mg/kg en residuos

Etiqueta	As	Fe	Mn	Pb	Zn
LD	9	5-20	13	10	1-3
R1	131	152,850	257,380	79.6	307
R2	44.3	220,612	366,962	44.3	146
R3	<LD	171,010	374,913	25.6	33.7
R4	13.6	113,538	302,799	15.6	41.3
R5	<LD	272,313	436,532	37.6	86.3
R6	115	163,144	273, 328	69.0	333

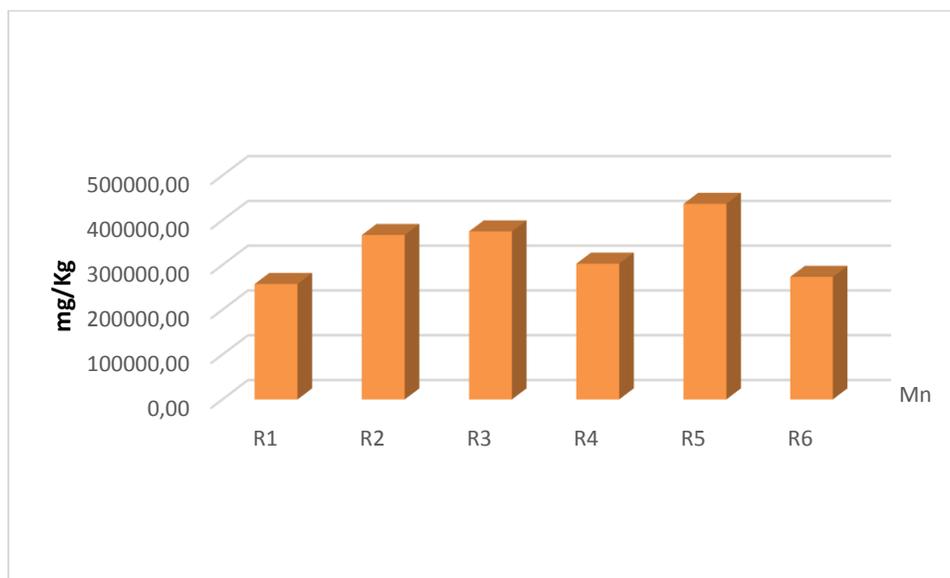


Figura 19. Resultados totales de FRX mg/kg de residuos

6.3.4. Determinación de especies minerales por Difracción Rayos X

La caracterización de los minerales presentes en los residuos y productos se llevó a cabo utilizando la técnica de difracción de Rayos X, que es un método no destructivo y aplicable a una amplia gama de materiales sólidos: metales, minerales, polímeros, etc. No obstante, solamente puede identificar minerales con una estructura cristalográfica definida, pues la información se basa en la difracción producida por un conjunto de átomos en un arreglo ordenado que es típica de cada compuesto (Bijvoet JM, 1972).

La difracción de Rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de Rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Brindley 1980). Los Rayos X tienen longitudes de onda muy pequeños que se miden en picómetros, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas y que son típicos del cristal y, por lo tanto, del compuesto mineralógico (Brindley 1980).

La determinación de la mineralogía se realizó en un analizador portátil *XRD-XRF TERRA, Olympus* en el instituto de Geología en el laboratorio de Geoquímica-ambiental, UNAM. 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 el *software X-Powder*.

Se caracterizaron los 6 residuos de Mn para determinar sus especies minerales ya que cada uno tuvo un diferente pretratamiento en la industria. Los resultados se presentan las Tablas 11 a la 16.

Tabla 11. Difracción de rayos X de la muestra R1

Clave de muestra	Fases minerales identificadas	Fórmula	%Relativo en fase cristalina	Observaciones
R1	Pirita	FeS ₂	4.2	Alto contenido de minerales poco cristalinos.
	Goethita	α -Fe ³⁺ O(OH)	4	
	Rodocrosita	MnCO ₃	17.6	
	Kutnohorita magnésiana	CaMn ²⁺ (CO ₃) ₂	4.2	
	Hausmannite	Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ O ₄	13.1	
	Anhidrita	CaSO ₄	3.9	
	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O	16.7	
	Calcita magnésiana	(Ca,Mg)CO ₃	6.3	
	Cuarzo	SiO ₂	10	
	Serpentinas (Lizardita)	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	14.1	
	Filosilicatos (illita-montmorillonita)	K _{0.65} Al _{2.0} [Al _{0.65} Si _{3.35} O ₁₀](OH) ₂	5.9	

Tabla 12. Difracción de rayos X de la muestra R2

Clave de muestra	Fases minerales identificadas	Fórmula	%Relativo en fase cristalina	Observaciones
R2	Óxido de manganeso	Mn ₂ O ₃	32.3	Alto contenido de minerales poco cristalinos.
	Hausmannite	Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ O ₄	4	
	Ramsdelita	Mn ⁴⁺ O ₂	4.4	
	Piroxenos (Clinoferrosilita)	Fe ²⁺ SiO ₃	11.9	
	Fosfato de manganeso	Mn ₃ (PO ₄) ₂	20.1	
	Alleghanyita	Mn ²⁺ ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂	17	
	Tusionita	Mn ²⁺ Sn ⁴⁺ [BO ₃] ₂	10.3	

Tabla 13. Difracción de rayos X muestra R3 utilizada en experimento preliminar y experimento final.

Clave de muestra	Fases minerales identificadas	Fórmula	%Relativo en fase cristalina	Observaciones
R3	Rodocrosita	MnCO ₃	60.9	Alto contenido de minerales poco cristalinos.
	Calcita	CaCO ₃	2.9	
	Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	11.3	
	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O	5.9	
	Pirita	FeS ₂	3.4	
	Tridymita	SiO ₂	3.8	
	Cuarzo	SiO ₂	11.7	

Tabla 14. Difracción de rayos X de la muestra R4

Clave de muestra	Fases minerales identificadas	Fórmula	%Relativo en fase cristalina	Observaciones
R4	Rodocrosita	MnCO ₃	45.8	Alto contenido de minerales poco cristalinos.
	Hausmannite	Mn ²⁺ Mn ³⁺ 2O ₄	6.3	
	Todorokita	(Na,Ca,K,Ba,Sr) _{1-x} (Mn,Mg,Al) ₆ O ₁₂ · 3-4H ₂ O	3.5	
	Serpentinas (Lizardita)	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	18.4	
	Cuarzo	SiO ₂	14.8	
	Calcita magnesiana	(Ca,Mg)CO ₃	11.2	

Tabla 15. Difracción de rayos X de la muestra R5

Clave de muestra	Fases minerales identificadas	Fórmula	%Relativo en fase cristalina	Observaciones
R5	Óxido de manganeso	Mn ₂ O ₃	19.8	Alto contenido de minerales poco cristalinos.
	Monticellite	CaMgSiO ₄	45.2	
	Serpentinas (Lizardita)	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	26.1	
	Cuarzo	SiO ₂	8.9	

Tabla 16. Difracción de rayos X muestra R6 utilizada en experimento final.

Clave de muestra	Fases minerales identificadas	Fórmula	%Relativo en fase cristalina	Observaciones
R6	Rodocrosita	MnCO ₃	15.3	Alto contenido de minerales poco cristalinos.
	Todorokita	(Na,Ca,K,Ba,Sr) _{1-x} (Mn,Mg,Al) ₆ O ₁₂ · 3-4H ₂ O	2.2	
	Pirolusita	Mn ⁴⁺ O ₂	2.2	
	Hausmannite	Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ O ₄	6.3	
	Manganita	Mn ³⁺ O(OH)	12.2	
	Serpentinas (Lizardita)	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	10.8	
	Cuarzo	SiO ₂	14.5	
	Calcita magnesiana	(Ca,Mg)CO ₃	7.3	
	Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	7.4	
	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O	8.7	
	Anhidrita	CaSO ₄	13	

El mineral más importante de Mn²⁺ es la rodocrosita, la cual se tiene presente en mayor cantidad en la muestra R3, también se encuentran Alleghanyita, Tusionita y Hausmanita. Por otro lado, hay más minerales presentes en muestras especialmente en el residuo R6 de Mn³⁺ y Mn⁴⁺ como Oxido de manganeso, Hausmannita, Ramsdelita, Manganita.

6.4. Experimento preliminar

6.4.1. Establecimiento de las condiciones del experimento preliminar

En primer término, se establecieron condiciones a probar experimentalmente en relación:

a) selección de los residuos a utilizar para la remoción de contaminantes en el DAM, b) selección de las muestras de DAM que sean representativas del proceso actual de tratamiento, c) relación sólido/líquido (residuo: DAM), d) tiempo de contacto (residuo-DAM) y e) determinar el efecto la agitación. Ver apéndice 2 para el procedimiento completo.

6.4.2. Condiciones generales

Se seleccionó para los experimentos preliminares el residuo R3, que está formado por polvos almacenados en el colector y la empresa denomina “Polvo del VX-1” ya que es el que tiene mayor cantidad de Mn como carbonato (% de rodocrosita 60.9%, Tabla 13). En segundo término, se seleccionaron las muestras de DAM de 3 piletas (P0, P5 y P9) de las 9 disponibles pues sus pH’s varían del original (ácido) al final (neutro). Se propusieron las siguientes condiciones para las variables en estudio:

- a) Relaciones sólido /líquido (s/l): 1.5 g/25 mL, 2.5g/25 mL y 3g/25mL
- b) Tiempos de contacto: 20 (con agitación), 60 (con agitación) y 1,080 minutos (sin agitación)
- c) Efecto de la agitación: en reposo (1080 minutos) y con agitación rotatoria axial 20 y 60 minutos

Se llevaron a cabo 27 pruebas (3 piletas x 3 relaciones sólido/líquido x 3 tiempos (2 con agitación y uno sin agitación). Las mezclas se prepararon en botellas de plástico de alta densidad de 60 mL y una vez terminada las pruebas, se filtraron a 45 micras utilizando jeringas de filtración comerciales y membranas *millipore* (Tabla 17). En el líquido se determinaron el pH y se cuantificaron Al, Fe, Zn, Mn, As, Cd, Pb, Cr, Cu y Zn mediante la aplicación de la técnica del ICP descrita en forma general en la sección 5.3 y a detalle en el apéndice 1.

Tabla 17. Claves de muestras para su identificación experimental

Clave		
P0-T1-C1	P0-T1-C1	P0-T1-C1
P0-T1-C2	P0-T1-C2	P0-T1-C2
P0-T1-C3	P0-T1-C3	P0-T1-C3
P5-T2-C1	P5-T2-C1	P5-T2-C1
P5-T2-C2	P5-T2-C2	P5-T2-C2
P5-T2-C3	P5-T2-C3	P5-T2-C3
P9-T3-C1	P9-T3-C1	P9-T3-C1
P9-T3-C2	P9-T3-C2	P9-T3-C2
P9-T3-C3	P9-T3-C3	P9-T3-C3
P0 Se refiere a que la pileta utilizada fue la numero 0 P5 Se refiere a que la pileta utilizada fue la numero 5 P9 Se refiere a que la pileta utilizada fue la numero 9 T1 Tiempo de agitación de 1 horas T2 Tiempo de agitación de 20 minutos T3 Indica que el residuo tuvo tiempo de contacto de 18 horas C1 Cantidad de solido adicionado es de 1.5 g de residuo. C2 Cantidad de solido de 2.5 g de residuo C3 Cantidad de 3 g de residuo		

6.4.3. Determinación de los valores de pH

Se midieron el pH inicial y el final una vez terminado el experimento. Los resultados se presentan en la Tabla 18 y en la Figura 21. En todas las muestras de DAM de todas las piletas el pH final se encuentra en el intervalo de 5.87- 7.49. El aumento más importante se observa en la primera pileta del tratamiento (P0), cuyo pH inicial es el que presenta el DAM sin tratar y, por lo tanto, es valor más bajo (3.03) pero cuando se añadió el residuo alcanzó un pH de 6.79. Cabe mencionar que el aumento se debe a la reacción de neutralización de los carbonatos alcalinos de Ca, Mg y especialmente de Mn que contiene el residuo R3.

Tabla 18. Resultados de pH inicial y final del DA tratado bajo diferentes condiciones con R3

Prueba	pH inicial	pH Final
P0-T1-C1	3.03	6.45
P0-T1-C2	3.03	6.51
P0-T1-C3	3.03	6.8
P0-T2-C1	3.03	6.11
P0-T2-C2	3.03	6.56
P0-T2-C3	3.03	6.79
P0-T3-C1	3.03	5.87
P0-T3-C2	3.03	6.63
P0-T3-C3	3.03	6.65
P5-T1-C1	4.98	6.57
P5-T1-C2	4.98	6.78
P5-T1-C3	4.98	6.95
P5-T2-C1	4.98	6.45
P5-T2-C2	4.98	6.58
P5-T2-C3	4.98	6.85
P5-T3-C1	4.98	6.42
P5-T3-C2	4.98	6.65
P5-T3-C3	4.98	6.81
P9-T1-C1	6.74	6.72
P9-T1-C2	6.74	7.37
P9-T1-C3	6.74	7.48
P9-T2-C1	6.74	6.43
P9-T2-C2	6.74	6.76
P9-T2-C3	6.74	7.49
P9-T3-C1	6.74	7.05
P9-T3-C2	6.74	6.59
P9-T3-C3	6.74	7.04

En la Figura 21 se presentan los cambios del pH en las tres piletas y se puede observar que, sin importar el pH inicial, los valores finales en todos los casos tienden hacia la neutralidad (5.87-7.49). Sin embargo, los valores más altos de pH corresponden a las pruebas en que se adicionó mayor cantidad de residuo respecto al volumen de DAM. La agitación que se esperaba fuera muy importante, no resultó un factor determinante para el

proceso de neutralización como se puede observar ya que con o sin agitación se llegó a valores a valores neutros como se puede ver en la Figura 20, en la cual cada piletta se encuentra separada por una línea y los valores más altos de pH para cada caso, señalados con flechas.

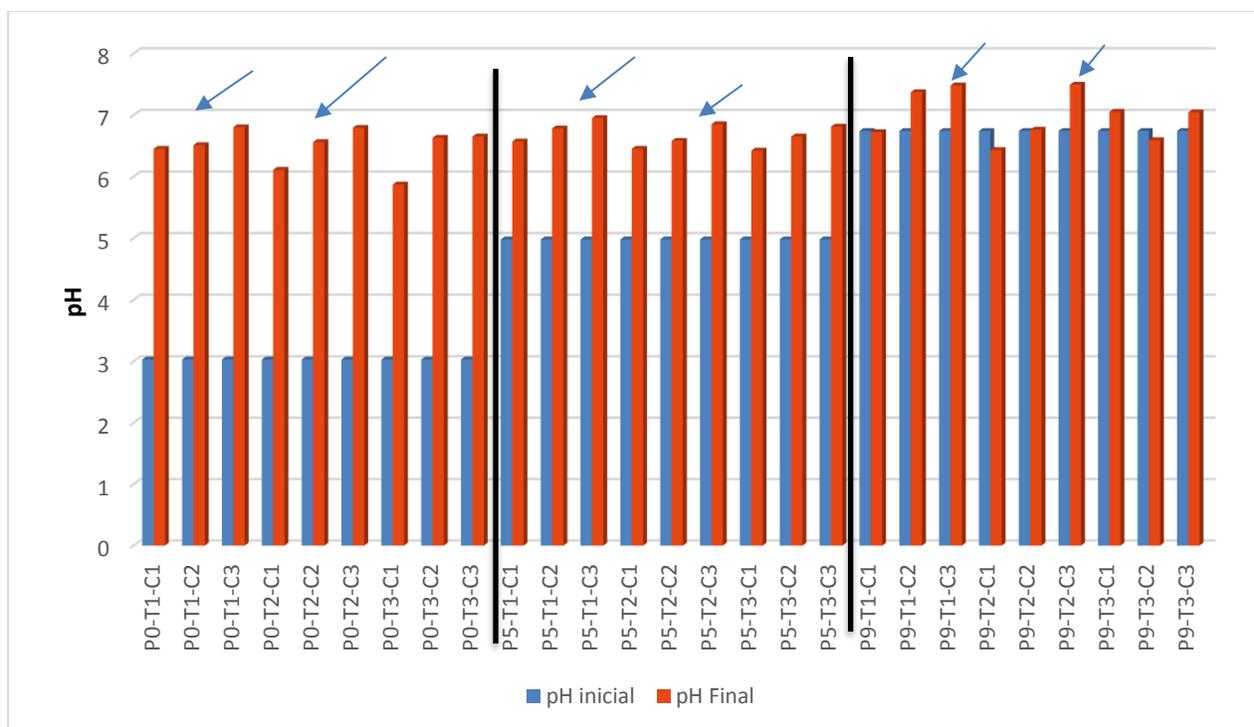


Figura 20. Resultados pH inicial y final de P9 en contacto con R3

6.4.4. Determinación de elementos en la fracción líquida de las pruebas, por ICP-OES

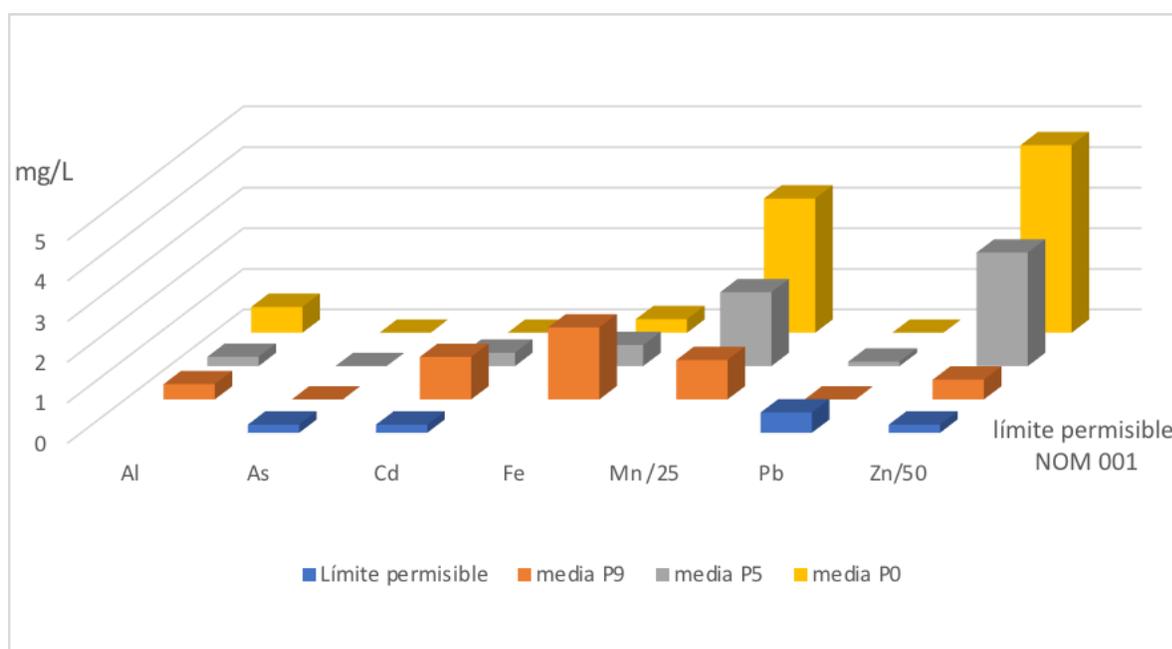
Se determinaron los elementos presentes en el DAM tratado de las piletas P0, P5 y P9 por ICP-OES, la preparación de la muestra involucra filtrar las muestras previo a la digestión utilizando jeringas de filtración comerciales (*Swinnex Filter Holder of Polypropylene*), con membranas Millipore de tamaño de poro de 0.45 μm de y una digestión siguiendo el método de la EPA 3015A para muestras líquidas. Para evaluar el porcentaje de remoción de Al, As, Cd, Fe, Mn, Pb y Zn. Como se puede ver en la Tabla 19 y en la Figura 21 hay una disminución importante en la concentración de los elementos en relación al aumento

del pH, pero se presentan variaciones que posiblemente se deben a que las partículas muy finas de los sólidos formados, generalmente amorfos pueden pasar por el filtro de 0.45 micras y aumentan la concentración considerada soluble.

Tabla 19. Concentraciones de los elementos en el DAM tratado con el residuo de Mn (R3), en las piletas P0, P5 y P9

Clave LD (mg/L)	Al	As		Cd		Fe	Mn	Pb		Zn	
	0.2	0.1		0.1	0.1	0.1	0.2	0.2		0.1	
Límite permisible NOM-001	NR	PD 0.2	PM 0.4	PD 0.2	PM 0.4	PD NR	PD NR	PD 0.5	PM 1	PD 10	PM 20
P0-T1-C1	1.5	<LD		2.29		1.55	78.2	<LD		330	
P0-T1-C2	0.44	<LD		1.34		1.05	79.1	<LD		283	
P0-T1-C3	0.51	<LD		0.8		1.95	82.1	<LD		95	
P0-T2-C1	2.01	<LD		2.43		7.59	89.6	<LD		334	
P0-T2-C2	0.24	<LD		1.44		0.11	79.9	<LD		107	
P0-T2-C3	0.23	<LD		0.7		0.37	83.4	<LD		251	
P0-T3-C1	0.71	<LD		2.4		2.29	84.0	<LD		334	
P0-T3-C2	0.23	<LD		1.22		1.04	82.7	<LD		106	
P0-T3-C3	<LD	<LD		0.55		0	85.1	<LD		239	
P5-T1-C1	0.8	<LD		1.22		3.56	53.1	<LD		238	
P5-T1-C2	0.21	<LD		0.47		0.42	50.2	<LD		84.7	
P5-T1-C3	<LD	<LD		0.22		<LD	52.1	<LD		65.3	
P5-T2-C1	0.23	<LD		1.74		0.38	35.3	<LD		262.68	
P5-T2-C2	0.21	<LD		0.89		<LD	41.0	<LD		94.4	
P5-T2-C3	0.22	<LD		0.42		<LD	46.5	<LD		85.4	
P5-T3-C1	<LD	<LD		1.62		<LD	36.3	1		256.65	
P5-T3-C2	<LD	<LD		0.66		<LD	43.8	<LD		92.4	
P5-T3-C3	<LD	<LD		0.26		0.3	50.9	<LD		79.7	
P9-T1-C1	<LD	<LD		<LD		0.11	24.1	<LD		34.5	
P9-T1-C2	<LD	<LD		<LD		<LD	23.2	<LD		14.9	
P9-T1-C3	<LD	<LD		<LD		<LD	18.5	<LD		3.75	
P9-T2-C1	0.24	<LD		<LD		0.16	21.7	<LD		44.4	
P9-T2-C2	0.23	<LD		<LD		0.57	26.1	<LD		35.4	
P9-T2-C3	<LD	<LD		<LD		0.12	23.7	<LD		9.70	
P9-T3-C1	0.25	<LD		<LD		0.88	26.3	<LD		43.5	
P9-T3-C2	0.34	<LD		<LD		1.17	29.2	<LD		25.8	
P9-T3-C3	<LD	<LD		<LD		<LD	25.8	<LD		7.22	

El factor de correlación entre las concentraciones de todos los elementos medidos y el pH es de 0.75. En el caso del Fe y Al los factores de correlación del pH vs su concentración es de -0.6 y para el Zn de -0.87. Las disminuciones de las concentraciones iniciales con la adición del residuo R3, más notorias corresponden al Mn y Zn, que están presentes en el DAM sin tratar en cantidades muy importantes. Los valores más bajos de Zn y Mn se presentan en la pileta 9 (Figura 21). El resto de los elementos presentan valores bajos después de la primera pileta.



*Nota El valor del Mn en la gráfica está dividido entre 25 y el del Zn entre 50.

Figura 21. Comparación de los valores promedio de la concentración de elementos en el DAM tratado con el residuo R3

En el caso del Zn los valores individuales que son menores al límite permisible para descargas en ríos (NOM-001), corresponden a los experimentos P9-T1-C3, P9-T2-C2 y P9-T3-C3 (Figura 22). Este resultado por un lado permite inferir que el tiempo de reacción no es el factor determinante, pero si lo es el pH y la cantidad de residuo (R3) en relación al volumen de DAM. Es importante hacer notar que la pileta 9 presenta casi dos unidades más altas del pH inicial que la P5 y casi 4 que la P0. Asimismo, es importante considerar

que el residuo R3 no libera el Cd, As y Pb que contiene durante el proceso de remoción de contaminantes del DAM.

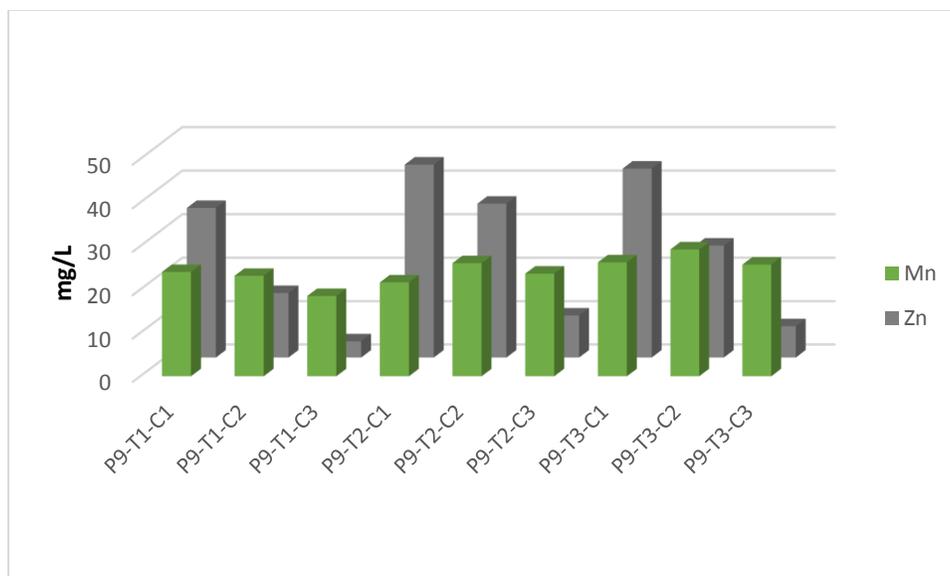


Figura 22. Concentración de Mn y Zn de P9 después del contacto con R3

En los resultados del experimento preliminar quedó en evidencia que el pH final lo determinan los carbonatos de manganeso. En todas las pruebas los valores de pH caen en un intervalo cercano a la neutralidad, no importando el valor de acidez inicial del DAM (Figura 21). Por lo tanto, el pH es una de las variables que se tomaran en cuenta para la siguiente fase de los experimentos, así como la cantidad adicionada de residuo (R3). Es importante considerar que el R3 cuando reacciona con el drenaje no libera elementos presentes en su matriz, inclusive, la cantidad de Mn final es menor que la inicial en el DAM. Respecto al Zn, se encontró que en la pileta P0 logró un porcentaje de remoción entre 93-95% que son valores muy altos. La P5 tiene un porcentaje de remoción entre 93-98% y en la P9 se logran valores de 96-99.66%. En esta pileta es donde se alcanzan los valores más bajos a concentraciones por debajo de las 10 ppm correspondiendo a la relación s/l de 3 g/25 mL, lo que es constante en todas las piletas (Figura 23).

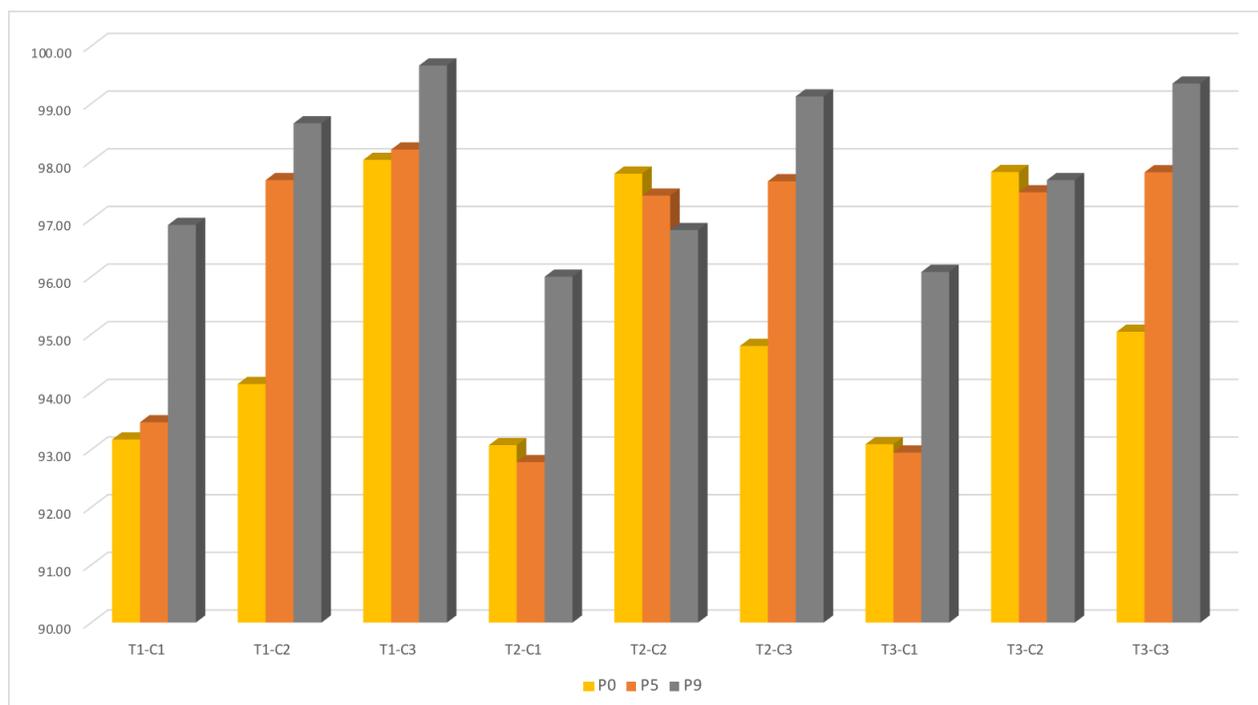


Figura 23. Porcentaje de remoción de Zn en piletas después del contacto con R3

Estos resultados indican que el pH neutro de la piletta 9 favorece la disminución de Zn, el factor más importante para la remoción del Zn en esta piletta es la relación sólido/líquido (residuo:DAM), lo cual implica que entre más la cantidad de residuo R3 se adicione el proceso es más eficiente, como se muestra en las Figuras 22 y 23.

El pH neutro favorece la disminución del Zn, ya que el carbonato de manganeso no se consume al reaccionar con los protones como en el caso de las piletas ácidas y queda disponible para las reacciones de remoción, especialmente las que ocurren por fenómenos de sorción.

Además, parece que el tiempo de contacto y la agitación no parecen ser factores importantes, al menos en estos experimentos preliminares, la disminución de la concentración en medio neutro aporta evidencias de que la remoción posiblemente se lleva a cabo mediante reacciones de sorción, pero también por precipitación. Sin embargo, el proceso de oxidación de los sulfatos y la consecuente precipitación de los metales como sulfuros no se pudo confirmar, ya que el aumento de los sulfatos fue limitado (Tabla 20).

En conclusión, las pruebas preliminares indican que la remoción se puede lograr con un tiempo de contacto de 18 horas sin agitación, lo cual es importante pues es una condición posible de aplicar en campo en las piletas de tratamiento. Respecto a que la remoción aumenta si se utiliza mayor cantidad de residuo, es explicable, pero dados los costos de transporte del mismo hasta la zona de generación de DAM, deben hacerse un mayor número de pruebas para reducir el consumo de residuo sólido.

6.4.5. Determinación de sulfatos en la solución después del contacto

Dado que se consideró que el proceso de remoción del Zn podría deberse a la reducción de los sulfatos muy abundantes en el DAM y la precipitación de sulfuros de este elemento, se decidió dar seguimiento a la concentración de los sulfatos durante el experimento preliminar en la pileta 9.

No obstante, la posibilidad de que los sulfatos se reduzcan es remota pues los potenciales normales no son favorables. Sin embargo, considerando que las condiciones del DAM son muy diferentes en acidez y concentración bajo las cuales se determinan los potenciales, se decidió medir los sulfatos antes y después del tratamiento. Se utilizó el método turbidimétrico EPA 9038, el cual es aplicable a aguas residuales y desechos industriales. Los detalles del método se presentan en el Anexo 1.

Los experimentos se realizaron utilizando las muestras P9-T1-C3, P9-T2-C3 y P9-T3-C3 que presentaron el mayor porcentaje de remoción de Zn con concentraciones finales <10 ppm, límite establecido en la NOM-001-1996-ECOL

Se determinó una disminución de sulfatos en porcentajes de 40-50% (Tabla 20, Figura 24), por lo que se envió las muestras a DRX para identificar la presencia de sulfuros, pero aún no se cuenta con los resultados. No obstante, considerando que los potenciales de reducción de los sulfatos a sulfuros no son favorables, y que los materiales residuales presentan alta capacidad de sorción, y que al adicionar los carbonatos de manganeso se aumenta el pH es probable que la disminución de los sulfatos se deba a su precipitación con otros metales que no cuantificados pero abundantes en el DAM como calcio y

magnesio. Por lo tanto, en resumen, no se consideró viable la formación de sulfuros de zinc y en cambio sí se propone la sorción de zinc en el residuo, por las siguientes razones: a) los potenciales de reducción de los sulfatos no son favorables, b) la remoción se realiza preferentemente en medio neutro a alcalino, y no ácido, y c) el material residual presenta una alta capacidad de sorción.

Tabla 20. Resultados de las concentraciones iniciales y finales de sulfatos en P9

Clave	Concentración inicial mg/L	Concentración final mg/L
P9-T1-C3	1700	865
P9-T2-C3	1700	930
P9-T3-C3	1700	1050

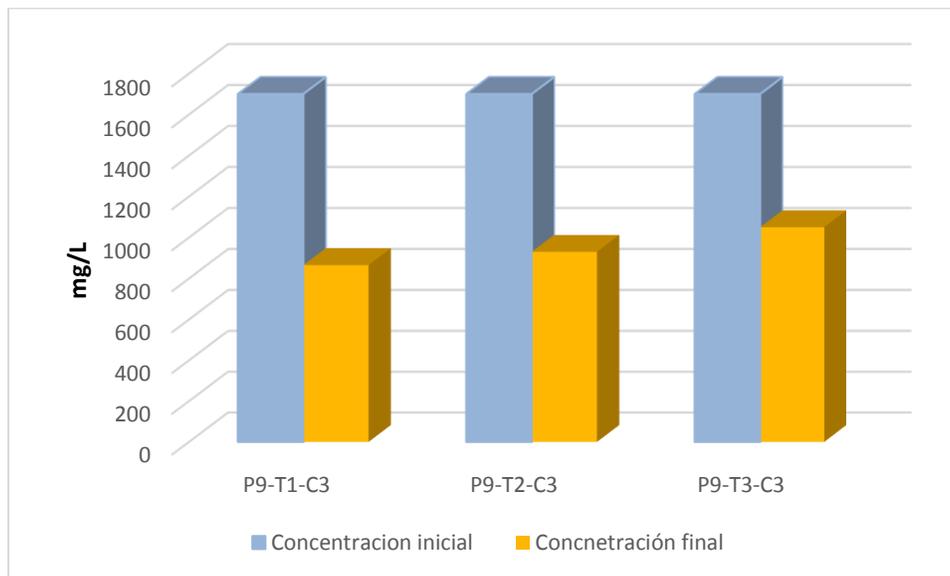


Figura 24. Resultados de las concentraciones iniciales y finales de sulfatos en P9

6.4.6. Determinación de la estabilidad química del residuo precipitado mediante extracciones secuenciales.

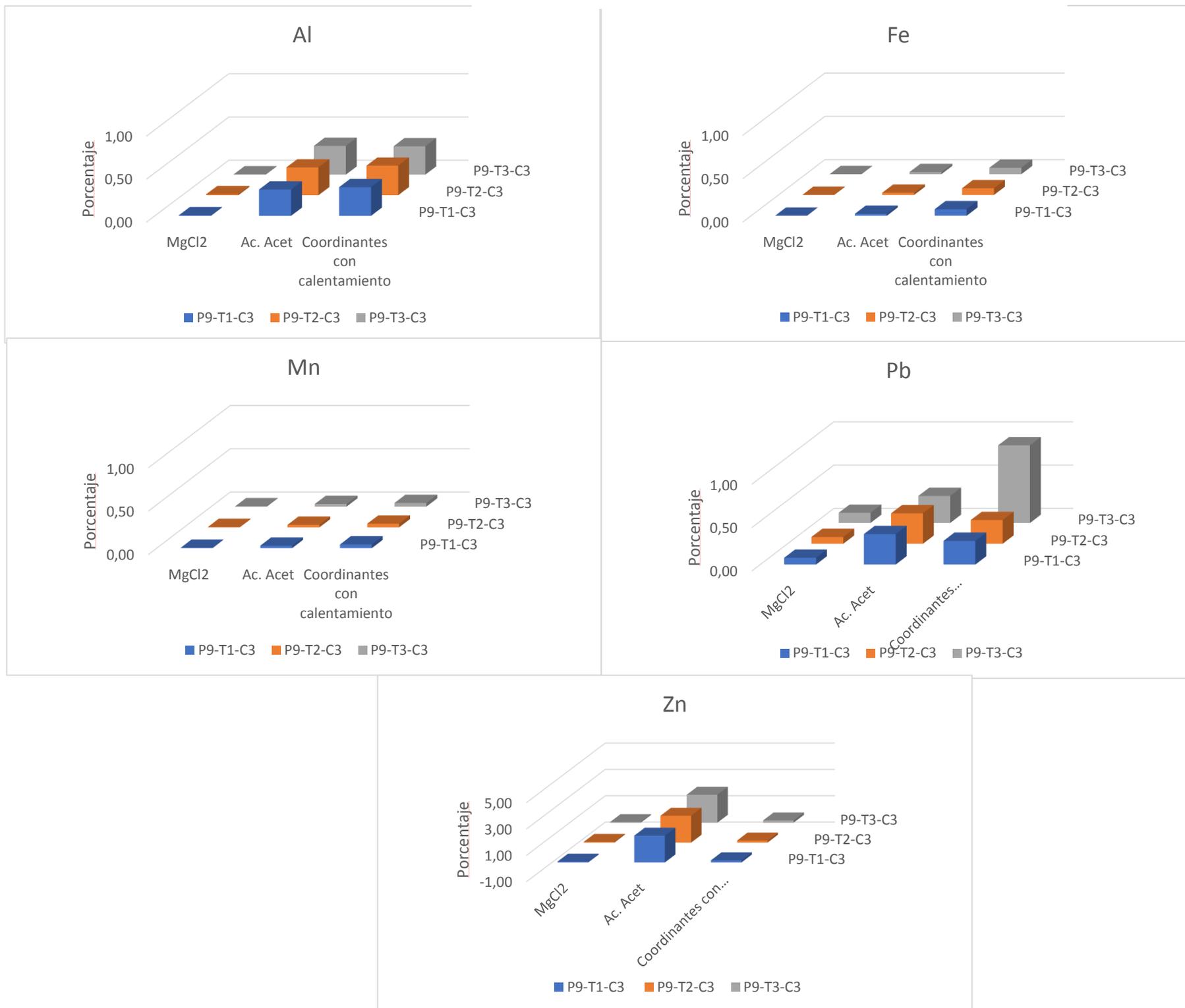
Los elementos removidos por el residuo sólido utilizado, ya sea mediante procesos de sorción y/o precipitación pueden liberarse cuando las condiciones originales cambian. Un método muy utilizado para evaluar la estabilidad de los enlaces formados por estos elementos con el residuo sólido es el denominado extracciones secuenciales. En general, para estudios ambientales se utilizan extractantes que simulan algunas de las condiciones ambientales de interés (López & Mandado, 2002). En este caso se utilizó una modificación del procedimiento propuesto por Tessier en 1979 para sedimentos que se describe en el Apéndice 1. Se probaron 3 etapas, la primera con $MgCl_2$ 1M, la segunda con acetato de sodio 1M y la tercera fue una mezcla de agentes coordinantes (ditionito de sodio 0.3M + citrato sódico 0.175 M y ácido cítrico 0.025 M) a una temperatura de 96 °C. Los resultados se presentan en la Tabla 21 y en la Figura 26. Cabe mencionar que se buscó simular el contacto de los residuos después del tratamiento, con basura o sedimentos ríos, etc. De acuerdo a Tessier et al. 1979, la primera extracción corresponde a los iones intercambiables, o sea al proceso en que iones como Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc. pueden liberar al Zn o al resto de los elementos retenidos en el residuo. La siguiente fase se refiere a los elementos liberados que están unidos a carbonatos y la última a los óxidos de Fe y Mn. En la Tabla 21 (mg/L) y la Figura 25 (%) se puede observar que el grado de liberación es muy baja en todos los casos ya que no fue mayor al 1% con excepción de Zn que llega a valores de alrededor del 3% en la fracción que corresponde a carbonatos. Sin embargo, son valores muy bajos que indican que la retención es fuerte.

Tabla 21. Resultados de las extracciones secuenciales de P9

Clave	Al	As	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
LD (mg/L)	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1
P9-T1-C3/ E1	0.39	0.03	0.02	<LD	0.72	14.1	0.02	0.72
P9-T2-C3/ E1	0.68	0.04	0.03	0.01	1.62	16.3	0.02	0.67
P9-T3-C3/ E1	0.21	0.06	0.02	<LD	0.33	11.	0.03	0.6
P9-T1-C3/ E2	16.8	0.18	0.07	0.04	38.2	107	0.09	23.2
P9-T2-C3/ E2	17.7	0.21	0.07	0.05	43.2	111	0.09	23.3
P9-T3-C3/ E2	18.3	0.2	0.08	0.03	41.4	111	0.08	24.3
P9-T1-C3/ E3	18.3	0.11	0.03	0.1	128.	157	0.07	1.86
P9-T2-C3/ E3	18.9	0.12	0.03	0.08	132	156	0.07	1.77
P9-T3-C3/ E3	18.1	0.14	0.03	0.08	126	156	0.23	2.03

E1: Primera extracción llevada con 8 mL cloruro de magnesio
E2: Segunda extracción llevada con 8 mL ácido acético a pH 5
E3: Tercera extracción llevada a cabo con ditionito de sodio, citrato de sodio, ácido cítrico

Figura 25. Extracciones secuenciales



6.5. Experimento final

6.5.1. Diseño de experimentos utilizando el software Minitab.

6.5.1.1. Condiciones generales

Con base en el experimento preliminar se determinaron que las variables a controlar fueran la relación sólida/líquido y tiempo de contacto (sin agitación) para exponerlo a tiempos de contacto distintos. No se incluyó la agitación de las muestras, considerando que los resultados preliminares indicaron que se obtenían mejores resultados en reposo, lo cual facilita la posible aplicación de esta técnica a escala proyecto piloto ya que reduce los costos de gasto de energía.

Para este experimento se decidió utilizar dos residuos para tratar el líquido de la pileta P9, que fueron las muestras R3 y R6 (materia prima fina de los nódulos no recuperable). La primera por tener la más alta concentración de $MnCO_3$ de todos los residuos colectados de los procesos minero-metalúrgicos y por haber resultado eficiente en las pruebas preliminares; y la muestra R6 ya que contiene óxidos de Mn (II, III, IV) además de los carbonatos de Mn (II) y se genera en gran cantidad. Ver apéndice 2.

El diseño del experimento se limitó a la remoción del Zn en la pileta P9, ya que es el elemento que no se pudo remover bajo las condiciones originales del proceso de tratamiento del DAM a valores menores al límite permisible de la norma oficial mexicana (NOM-001-ECOL-1996).

6.5.1.2. Estadística aplicada en el diseño experimental.

El diseño estadístico es la forma más precisa de hacer pruebas de manera ordenada y con un propósito. El diseño consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera, para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder las interrogantes planteadas y de esa manera clarificar los aspectos inciertos del proceso, resolver un problema o lograr mejoras (Gutiérrez & de la Vara, 2003).

Se utilizó un software estadístico para llevar a cabo el diseño y análisis del experimento, con la finalidad de obtener resultados estadísticamente significativos y observar la manera en la que influye cada variable de manera aislada y en conjunto mediante la evaluación cuantitativa de datos, lo que da lugar a tener una retroalimentación del planteamiento original incluyendo la hipótesis de investigación, a desarrollar modelos predictivos, estimar parámetros y modelar experimentos (Salas, 2008). El orden impuesto por el software en la realización de las pruebas influye para que las variables como la temperatura ambiental o el error del analista sean aleatorios.

El software MiniTab tiene diferentes módulos de diseño de experimento, el que se utilizó fue el de “superficie central compuesto de respuesta” (SCCR), que es utilizado cuando ya se han seleccionado las variables que afectan al proceso, con el fin de refinar el modelo y modelar la curvatura de respuesta en la variable de interés, que en este caso es el Zn.

El módulo SCCR es un diseño factorial con puntos centrales ampliado con un grupo de puntos axiales que generan una superficie, para obtener los valores de las distancias entre los puntos. El algoritmo del software genera iteraciones reduciendo la suma de los cuadrados del error residual entre los puntos hasta que converge en la mínima suma de los cuadrados del error residual. Si el algoritmo no converge, se puede volver a probar con diferentes valores iniciales y/o aplicar otro algoritmo (MiniTab, 2018). El *software* crea un diseño, en el que se señala el número de experimentos, el orden de realización de estos y los valores en las variables seleccionadas.

6.5.2. Descripción del experimento

Se utilizó el mismo material y equipo que en el experimento preliminar, pero se redujo el volumen que inicialmente se había utilizado de 25 mL por prueba, a 15 mL para hacer más eficiente el uso del DAM. El programa MiniTab se alimentó con los valores extremos de tiempo de contacto (máximo =120 h y mínimo =24h) y los valores de las relaciones sólido/líquido (máximo 2g/15mL y mínimo 0.5g/15mL), establecidos en el experimento preliminar.

El programa utilizando estos datos ajustó los intervalos de la relación sólido/líquido de 0.189 g/15 mL a 2.31 g/ 15 mL y el tiempo mínimo de 4.12 h y un máximo de 139.88 h. El *software* del programa MiniTab calculó 13 experimentos para cada residuo (R3 y R6), algunos de los cuales repiten las condiciones de tiempo y de relación sólido/líquido. Además, también señaló el hacer duplicados de cada uno de los experimentos, por lo que finalmente se realizaron 26 pruebas con DAM de la pileta 9 para cada residuo, los cuales se describen en las tablas 22 y 23. Las condiciones de cada experimento son:

- A) Tiempo en horas $T_1= 4.12$, $T_2=24$, $T_3 =72$, $T_4= 120$, $T_5 = 139.88$
- B) Relación en g/mL $C_1=0.189/15$, $C_2=0.5/15$, $C_3 1.25/15$, $C_4=2/15$ y $C_5=2.31/15$

Los experimentos con iguales condiciones de tiempo y relación sólido/líquido se señalan con un número final y los duplicados se les añade DUP al final.

Tabla 22. Diseño de experimento de P9-R3 en el software MiniTab

Clave de la prueba	Orden de realización acorde al MiniTab	Tiempo de contacto (horas)	Relación sólido/líquido) Cantidad de residuo en gramos/ 25 mL de solución
P9-R3-T4C2	1	120	0.5
P9-R3-T3C1	2	72	0.189
P9-R3-T4C4	3	120	2
P9-R3-T4C4 DUP	4	120	2
P9-R3-T3C3-1	5	72	1.25
P9-R3-T5C3	6	139.88	1.25
P9-R3-T3C3-2	7	72	1.25
P9-R3-T1C3	8	4.12	1.25
P9-R3-T3C3-3	9	72	1.25
P9-R3-T2C2	10	24	0.5
P9-R3-T3C3-4	11	72	1.25
P9-R3-T2C4	12	24	2
P9-R3-T3C3-5	13	72	1.25
P9-R3-T5C3 DUP	14	139.88	1.25
P9-R3-T1C3 DUP	15	4.12	1.25
P9-R3-T3C3-5 DUP	16	72	1.25
P9-R3-T3C3-1 DUP	17	72	1.25
P9-R3-T3C5	18	72	2.31
P9-R3-T2C4 DUP	19	24	2
P9-R3-T2C2 DUP	20	24	0.5
P9-R3-T3C5 DUP	21	72	2.31
P9-R3-T4C2 DUP	22	120	0.5
P9-R3-T3C1 DUP	23	72	0.189
P9-R3-T3C3-3 DUP	24	72	1.25
P9-R3-T3C3-4 DUP	25	72	1.25
P9-R3-T3C3-2 DUP	26	72	1.25

Tabla 23. Diseño de experimento de P9-R6 en el software Mini Tab

Clave	Orden de realización acorde al MiniTab	Tiempo de contacto (horas)	Relación sólido/líquido) Cantidad de residuo en gramos/ 25 mL de solución
P9-R6-T4C2	1	120	0.5
P9-R6-T3C1	2	72	0.189
P9-R6-T4C4	3	120	2
P9-R6-T4C4 DUP	4	120	2
P9-R6-T3C3-1	5	72	1.25
P9-R6-T5C3	6	139.88	1.25
P9-R6-T3C3-2	7	72	1.25
P9-R6-T1C3	8	4.12	1.25
P9-R6-T3C3-3	9	72	1.25
P9-R6-T2C2	10	24	0.5
P9-R6-T3C3-4	11	72	1.25
P9-R6-T2C4	12	24	2
P9-R6-T3C3-5	13	72	1.25
P9-R6-T5C3 DUP	14	139.88	1.25
P9-R6-T1C3 DUP	15	4.12	1.25
P9-R6-T3C3-5 DUP	16	72	1.25
P9-R6-T3C3-1 DUP	17	72	1.25
P9-R6-T3C5	18	72	2.31
P9-R6-T2C4 DUP	19	24	2
P9-R6-T2C2 DUP	20	24	0.5
P9-R6-T3C5 DUP	21	72	2.31
P9-R6-T4C2 DUP	22	120	0.5
P9-R6-T3C1 DUP	23	72	0.189
P9-R6-T3C3-3 DUP	24	72	1.25
P9-R6-T3C3-4 DUP	25	72	1.25
P9-R6-T3C3-2 DUP	26	72	1.25

Para cada prueba, se mezclaron las cantidades de residuos (R3 y R6) con los volúmenes correspondientes de DAM de la pileta, se dejaron el tiempo de contacto correspondiente y posteriormente se filtraron cada mezcla. En la fase soluble se analizaron las concentraciones de Al, As, Cd, Fe, Mn, Pb y Zn por ICP-OES.

6.5.3. Resultados y discusión

6.5.3.1. Determinación de pH

Se realizó una medición del pH de las piletas justo antes de iniciar las pruebas y al término de las mismas haciéndose un promedio con los duplicados. En la Tabla 24 se observa que en todos los casos el cambio en el pH no es importante, ya que la variación fue de ± 0.5 unidades de pH, independientemente de la relación sólido/líquido, tiempo de contacto y residuo utilizado (Figura 26). En todos los casos se mantuvo en valores cercanos a la neutralidad.

Tabla 24. Resultados de pH inicial y final de P9-R3

Clave	pH inicial	pH Final
P9-R3-T3C1	6.74	6.81
P9-R3-T2C2	6.74	6.67
P9-R3-T4C2	6.74	6.71
P9-R3-T1C3	6.74	6.72
P9-R3-T3C3-5	6.74	6.50
P9-R3-T3C3-1	6.74	7.01
P9-R3-T3C3-3	6.74	6.83

Continuación Tabla 24. Resultados de pH inicial y final de P9-R3

Clave	pH inicial	pH Final
P9-R3-T3C3-4	6.74	6.85
P9-R3-T3C3-2	6.74	6.9
P9-R3-T5C3	6.74	7.1
P9-R3-T2C4	6.74	6.7
P9-R3-T4C4	6.74	6.89
P9-R3-T3C5	6.74	6.8

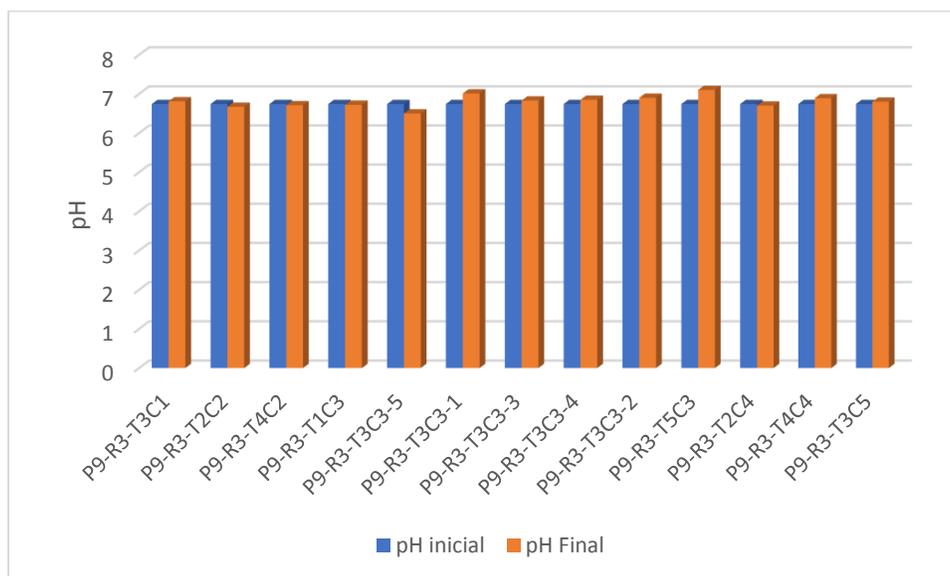


Figura 26. Resultados de pH inicial y final de P9 en contacto con R3

De igual manera cuando se utiliza el R6 (promedio de los duplicados) para tratar la P9 no hay cambios de suma importancia (Tabla 25). Si bien hay mayores variaciones que con el R3 se puede decir que los resultados están cerca de la neutralidad con valores cercanos al 7. Algunos valores como P9-R3-T2C2 disminuyó en 0.6 unidades de pH por lo que se encontrarían fuera del rango de ± 0.5 unidades de pH, pero en todas las demás muestras se mantiene la tendencia de estar en un rango muy corto de variación (Figura 27)

Tabla 25. Resultados de pH inicial y final de P9-R6

Clave	pH inicial	pH Final
P9-R6-T3C1	6.74	6.67
P9-R6-T2C2	6.74	6.12
P9-R6-T4C2	6.74	6.91
P9-R6-T1C3	6.74	6.89
P9-R6-T3C3-5	6.74	7.1
P9-R6-T3C3-1	6.74	6.8
P9-R6-T3C3-3	6.74	7.11
P9-R6-T3C3-4	6.74	7.05
P9-R6-T3C3-2	6.74	6.78
P9-R6-T5C3	6.74	7.03
P9-R6-T2C4	6.74	6.36
P9-R6-T4C4	6.74	6.76
P9-R6-T3C5	6.74	6.89

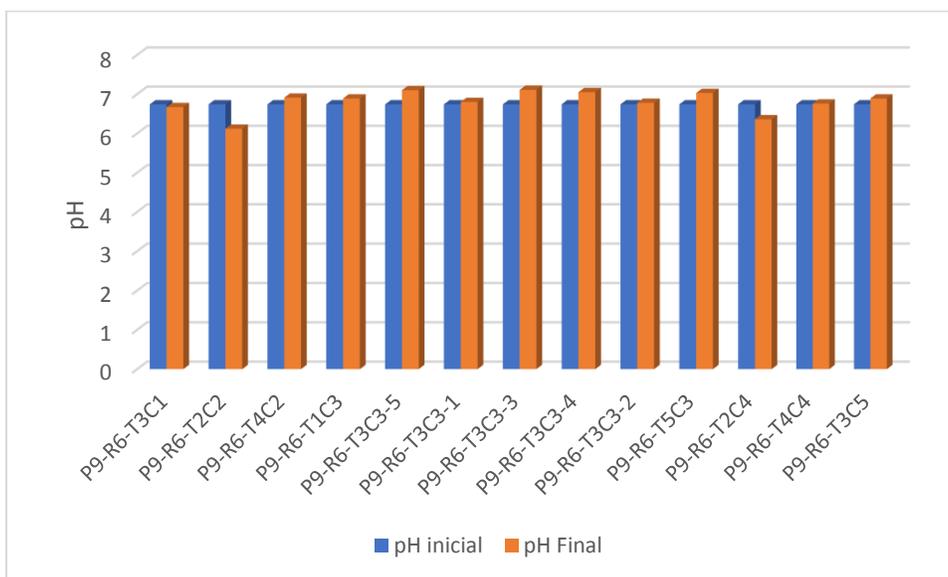


Figura 27. Resultados de pH inicial y final de P9 en contacto con R6

6.5.3.2. Análisis de elementos solubles en el DAM tratado por ICP-OES

Previo al análisis de ICP se llevó a cabo una filtración previa a la digestión utilizando jeringas de filtración comerciales (Swinnex Filter Holder of Polypropylene), con membranas Millipore de tamaño de poro de 0.45 μm . Consecutivamente, una digestión siguiendo el método de la EPA 3015A para muestras líquidas, con 3mL de HNO_3 Y 7mL del efluente en contacto con los residuos.

En todos los experimentos realizados se observó una importante disminución de la concentración de los elementos medidos al adicionar el residuo R3 (Tabla 26). No se detectaron cantidades por arriba de los límites de detección de Al, As, Cd y Pb. Las concentraciones finales de Mn y Zn en el DAM tratado fueron mayores a los LD de ambos elementos. Por lo tanto, fueron las reducciones menos significativas de todos los elementos medidos. Sin embargo, en valores absolutos fueron muy importantes pues la disminución del Mn en el DAM varió entre el 66.6 y el 90.7 %, y en el caso del zinc del 96.94 al 99.9 % (Figura28) .

El Mn no está normado y en el caso del Zn, la mayor parte de las muestras (76.92%) presentaron concentraciones menores de 10 mg/L, límite establecido en la NOM-001-

ECOL-1996 para descargas en cuerpos de agua superficiales. Los experimentos indican que la eficiencia de remoción del residuo aumenta en proporción a su cantidad y al tiempo de contacto.

Tabla 26. Concentraciones totales de los elementos de P9-R3 después del contacto (promedio duplicados).

Clave	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)
LD (mg/L)	0.1	0.2	0.1
P9-R3-T3C1	<LD	34	27.0
P9-R3-T2C2	<LD	24	27.4
P9-R3-T4C2	<LD	4	22.5
P9-R3-T1C3-1	0.8	27	30.6
P9-R3-T3C3-2	1	5	33.4
P9-R3-T3C3-3	<LD	2	17.2
P9-R3-T3C3-4	<LD	2	15.7
P9-R3-T3C3-5	<LD	2	17.1
P9-R3-T3C3	<LD	4	19.5
P9-R3-T2C4	<LD	4	9.78
P9-R3-T4C4	<LD	1	9.29
P9-R3-T3C5	<LD	1	10.6
P9-R3-T5C3	<LD	1	12.4

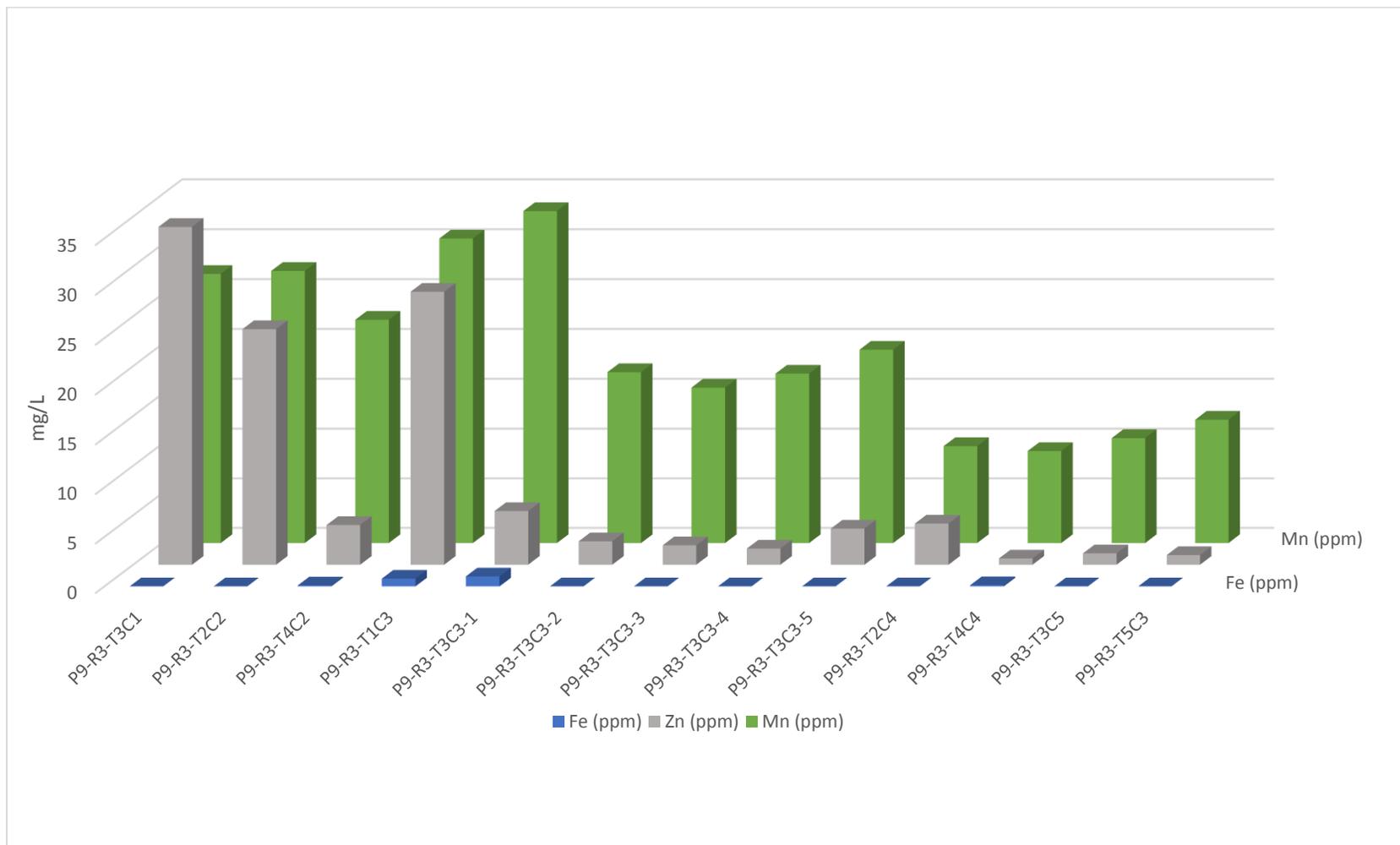


Figura 28. Resultados de la concentración total ICP-OES mg/L P9-R3

Nota:

T1: 4.11 hrs	C1: 0.189 g
T2: 24 hrs	C2: 0.5 g
T3: 72 hrs	C3: 1.25 g
T4: 120 hrs	C4: 2 g
T5: 138.88 hrs	C5: 2.31 g

Para el caso del R6, los resultados se presentan en la Tabla 27. No se incluyeron los valores de As, Cd y Pb ya que son menores a sus límites de detección. En el caso del Al, solamente la concentración en dos muestras es mayor del LD (0.2 mg/L). El Fe es otro elemento que se encuentra en concentraciones menores al LD (0.1 mg/L) pero dos muestras presentan concentraciones de 1 ppm valor menor al límite establecido en la NOM-001-ECOL-1996.

Las concentraciones de Mn finales son menores que las originales en el DAM pero más altas que cuando el R3 (Tabla 26). Cabe recordar que es un elemento no normado (NOM-001-ECOL-1996), por lo que su presencia no evita que el efluente tratado de DAM pueda descargarse al río. En cambio, los valores de Zn obtenidos en todos los experimentos realizados disminuyeron a valores menores a 10 mg/L con excepción de un caso en que fue de 10.67 mg/L. El % de remoción varió entre 99 y 99.9%. Cuando se emplearon los mayores tiempos de contacto (T3-T5) y las relaciones más altas de sólido/líquido (C3-C5), todas las concentraciones de Zn fueron menores al límite de detección (LD=0.1 mg/L) o muy cercanas a él (Figura 29).

Tabla 27. Concentraciones totales de los elementos de P9-R6 después del contacto

Clave	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)
LD (mg/L)	0.2	0.1	0.2	0.1
P9-R6-T3C1	<LD	<LD	5.18	35.4
P9-R6-T2C2	<LD	<LD	10.7	50.7
P9-R6-T4C2	<LD	0.21	1.36	22.9
P9-R6-T1C3-1	<LD	0.57	3.6	79.3
P9-R6-T3C3-2	<LD	0.39	0.32	11.9
P9-R6-T3C3-3	0.34	0.19	0.61	13.4
P9-R6-T3C3-4	<LD	0.17	0.27	16.3
P9-R6-T3C3-5	<LD	0.11	1.09	29.7
P9-R6-T3C3	<LD	0.48	0.63	17.15
P9-R6-T2C4	0.37	0.76	0.75	103
P9-R6-T4C4	<LD	0.13	<LD	0.75
P9-R6-T3C5	<LD	0.11	<LD	21.9
P9-R6-T5C3	<LD	0.11	<LD	10.9

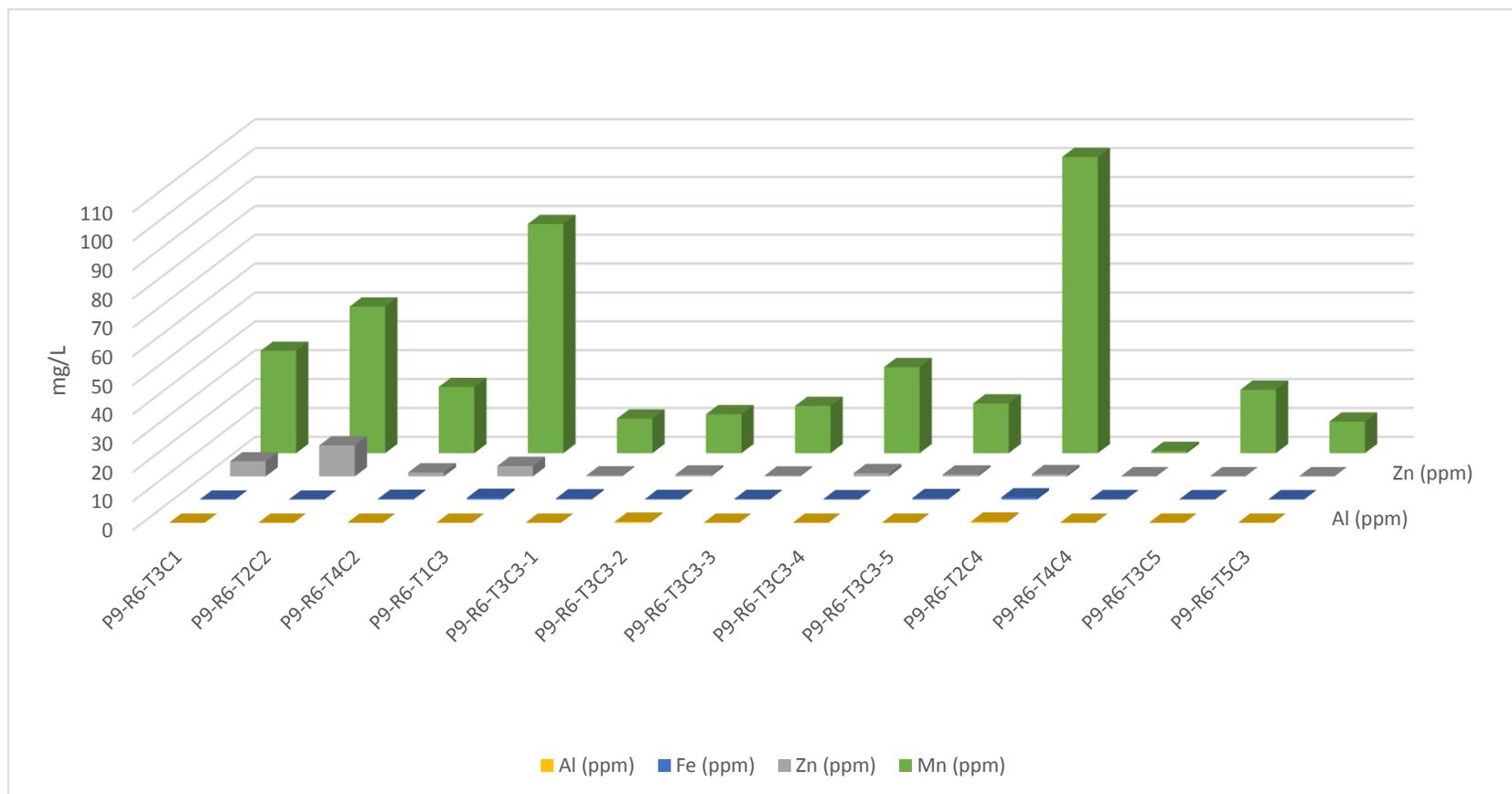


Figura 29. Resultados de la concentración total ICP-OES mg/L P9-R6

Nota:

T1: 4.11 hrs	C1: 0.189 g
T2: 24 hrs	C2: 0.5 g
T3: 72 hrs	C3: 1.25 g
T4: 120 hrs	C4: 2 g
T5: 138.88 hrs	C5: 2.31 g

Los datos obtenidos del análisis de Zn en la fase líquida del DAM conforman una población normal como lo indica los resultados del software MiniTab que se muestran en la Figura 30. El coeficiente de correlación lineal de 0.8387 mayor al valor 0.70 que de acuerdo con las especificaciones del software Minitab, es el valor límite para determinar si un grupo de datos tienen un comportamiento normal. Estos resultados permiten asegurar la confiabilidad de las extrapolaciones realizadas con estos datos analíticos que se presentan en secciones posteriores.

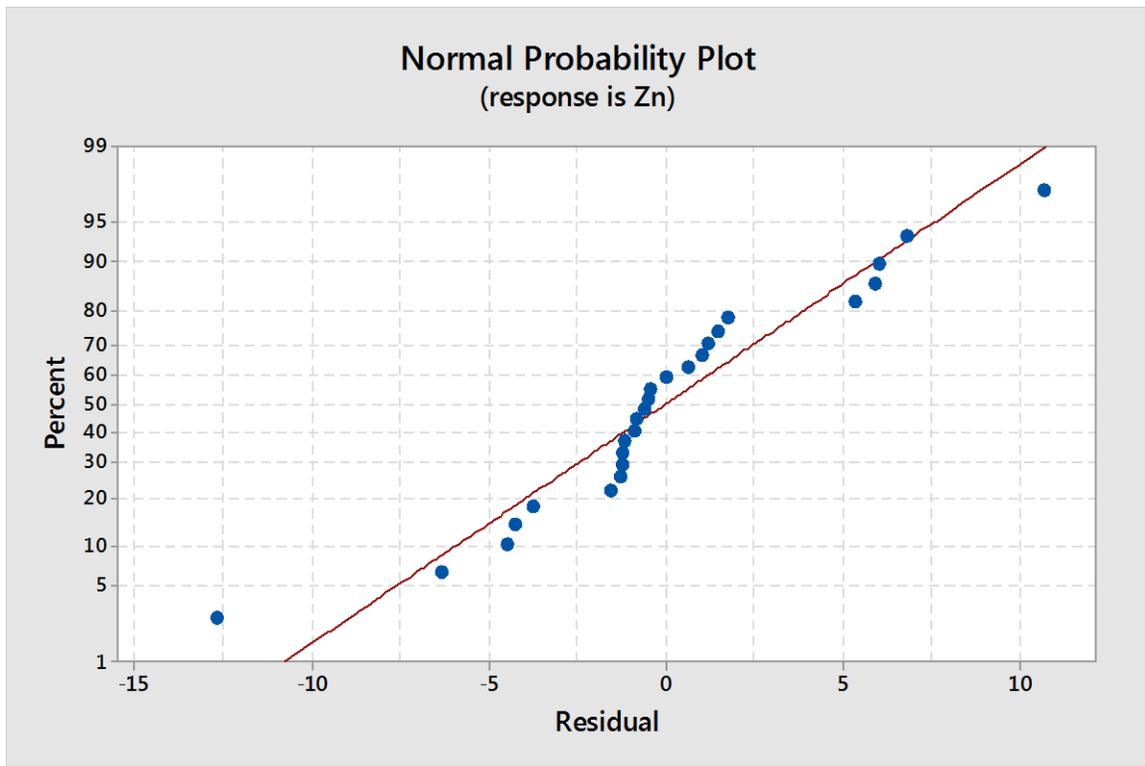


Figura 30. Población normal generados por el software Minitab

6.5.4. Determinación del punto Isoeléctrico y del potencial electrocinético de los residuos en función del pH.

Se realizó la determinación del potencial electrocinético o potencial Z de los dos residuos utilizados (R3 y R6). Este parámetro es un importante indicador de la carga superficial y su medición proporciona información para entender los fenómenos de retención de iones positivos o negativos en puntos de carga superficiales. Por ejemplo, si al pH de la prueba predominan cargas positivas en la superficie de un sólido, ésta podrá retener principalmente aniones, y en el caso contrario, cationes. La prueba se llevó a cabo mediante la preparación de una suspensión de 1 g de material sólido (R3 o R6) en 500 mL de agua desionizada, tomando 8 alícuotas de 50 mL c/u y ajustando el pH de cada alícuota a un valor determinado en el intervalo 3-10 y mantener en agitación hasta alcanzar el equilibrio, esto para poder obtener el valor de potencial electrocinético en función del pH y determinar el punto de carga Z.

El ajuste de pH se hizo con HCl y NaOH. Una vez ajustado el pH deseado de cada suspensión, y que ésta haya alcanzado el equilibrio, se procede a hacer la determinación de potencial Z en el equipo Zeta-meter modelo 3.0⁺. La medición consiste en imponer una diferencia de potencial entre los dos electrodos (ánodo y cátodo) de la celda del equipo. Si las partículas suspendidas poseen una carga superficial, la diferencia de potencial impuesta produce un movimiento de éstas, ya sea en dirección hacia el ánodo o hacia el cátodo, en función de su carga superficial predominante, este movimiento se observa con ayuda de un microscopio y se determina la dirección y la velocidad promedio de las partículas y el equipo reporta el resultado como valor de potencial Z en mV. La determinación se hace sobre un cierto número de partículas suspendidas y se reporta el valor promedio.

Se determinó el potencial Z para los residuos R3 y R6, antes y después de que se pusieran en contacto con el DAM, en el intervalo de pH 3 a 10 y se graficaron los valores (Figuras 31 y 32). En estas gráficas se observa, para ambos residuos, a pH más bajos un valor de potencial Z positivo y éste va disminuyendo, pasa por cero y va siendo más negativo

conforme aumenta el pH de la suspensión hasta aproximadamente pH 6, y para valores de pH más elevados, éste se mantiene prácticamente constante. De las gráficas se puede obtener el pH al cual cada uno de los residuos analizados no presentan carga y que se denomina punto de carga cero (ZPC, por sus siglas en inglés). Los valores de ZPC para los residuos son de alrededor de 5 para el residuo R3 y cercano a 3.5 para R6. Esto implica que a pH menores a estos valores (5 y 3.5, dependiendo del residuo), la superficie del residuo tendría una carga positiva y podría presentar interacciones electrostáticas con aniones y a pH's mayores a estos valores, predominaría una carga negativa y podría interactuar electrostáticamente con especies catiónicas. En el tratamiento del DAM, el pH de la pileta 9 es alrededor de 7, por lo que para ambos residuos la carga predominante es negativa, alrededor -53 mV para el R3 y -55 mV para R6, y por lo tanto, los dos sólidos pueden adsorber cationes (Stumm y Morgan, 1996).

Posteriormente, se determinó el potencial Z de los dos residuos después de que estuvieron en contacto con el DAM a valores de pH cercanos a la neutralidad, en diferentes condiciones, variando tiempos de contacto, relación sólido líquido, pero en todos los casos, valores de pH cercanos a 7 (Tabla 26 y 27) a) T4C2, b) T5C3, c) T1C3 y d) T2C4

Los resultados de potencial Z para R3 varían de -45.9 mV a -28.8 mV. Para el residuo R6 varían de -34.1 mV a -15.8 mV. Como se puede observar, el valor original de potencial Z antes del contacto de ambos residuos fue negativo, y en ambos casos después del contacto con cationes se volvió menos negativo. El cambio en los valores de potencial Z es más notorio en el residuo R6, este residuo presenta mayores rendimientos de eliminación de Zn^{2+} .

Ambos residuos a los valores de pH trabajados presentan valores de potencial zeta negativos y podrían interactuar con los cationes. En caso de adsorber cationes, éstos neutralizarían la carga negativa del residuo y esta carga sería menos negativa, neutra o inclusive podría llegar a ser positiva. Cabe remarcar que el residuo que neutralizó más su carga es el R6 y es el que presenta mayores rendimientos de adsorción de Zn^{2+} . Esto podría estar indicando que el residuo está reteniendo al Zn por interacción electrostática.

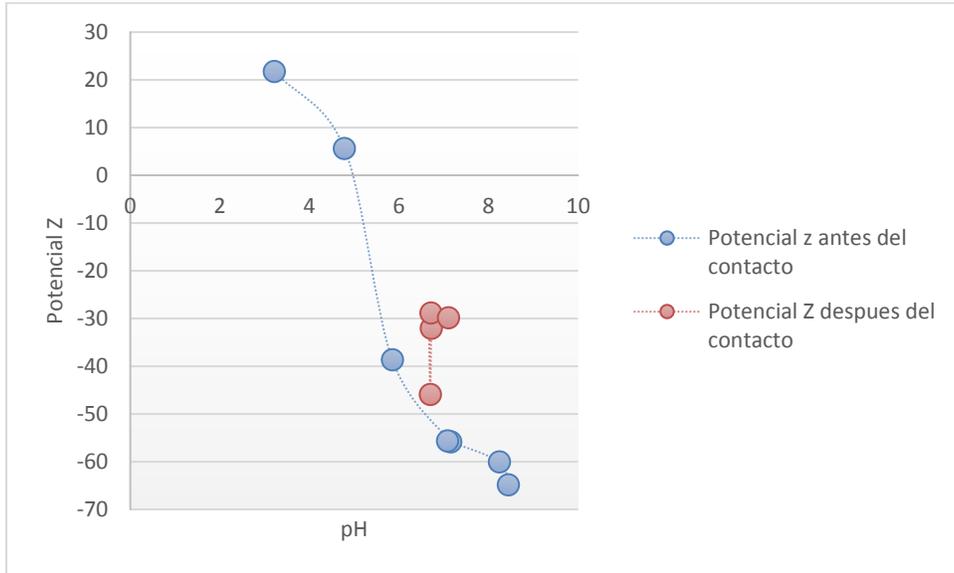


Figura 31. Potencial Z de R3 antes y después del tratamiento

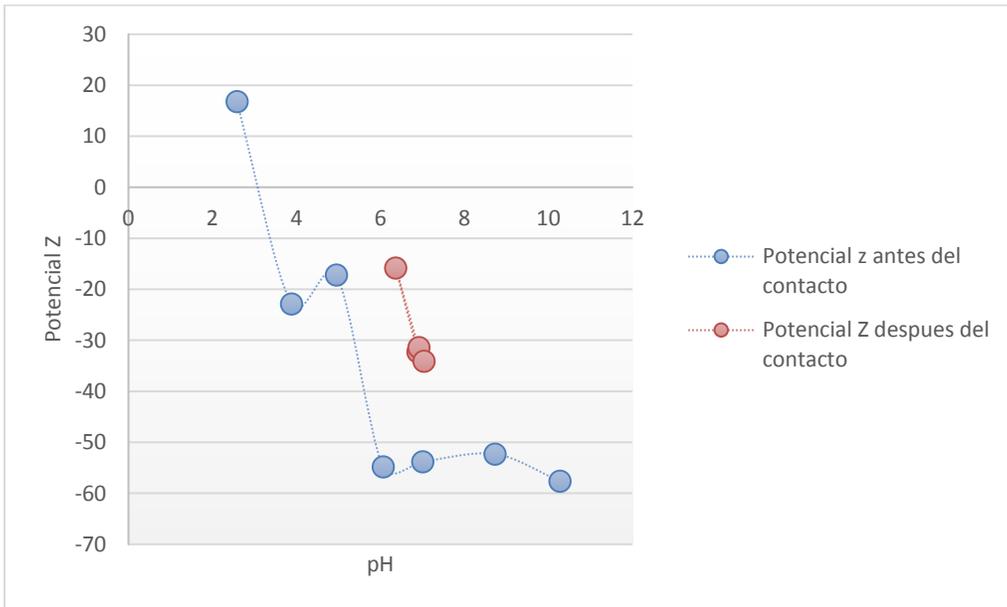


Figura 32. Potencial Z de R6 antes y después del tratamiento

6.5.5. Condiciones óptimas para realizar la remediación del DAM empleando el software MiniTab

Los resultados de la experimentación con ambos residuos (R3 y R6) lograron ser eficientes en la remoción del Zn y con nula liberación de otros elementos en concentraciones que pueden resultar tóxicas.

Los resultados de concentraciones obtenidas para cada una de las pruebas establecidas por el software MiniTab se capturan en la herramienta del programa llamada “superficie de repuesta”. Ésta permite “jugar” independientemente con las variables estudiadas para establecer el menor tiempo de reacción y cantidad de residuo que permiten obtener concentraciones finales de Zn inferiores a 10 mg/L, dentro de los límites establecidos inicialmente con los que se alimentaron al programa.

En las Figuras 33 a la 37 se presentan las condiciones a las cuales se obtiene una concentración de Zn inferior a 10 mg/L adicionando residuo R3 al DAM de la pileta 9.

En la Figura 33, se presentan la gráfica en la que se estableció preliminarmente una relación sólida/líquido de 0.4994g/15mL (aprox. 0.5) y concentración final de Zn²⁺ de 9.9096 mg/L. El tiempo de contacto necesario resultó de 111.685 h.

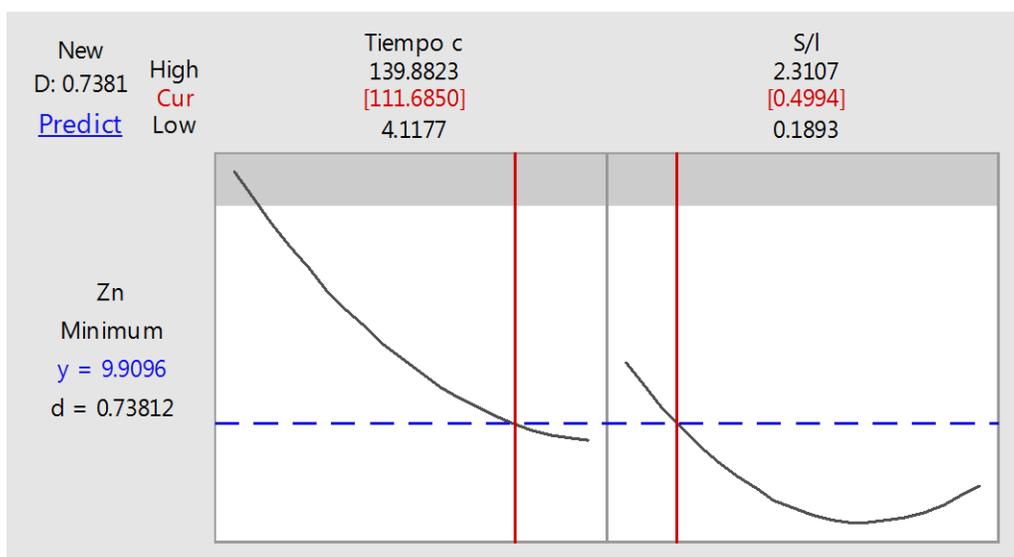


Figura 33. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R3

En la Figura 34 se presentan los resultados obtenidos cuando se establece una relación sólido/líquido de 2.0079 g/15 mL (aprox. 2.0) y una concentración final de Zn^{2+} de 9.9484 mg/L. El tiempo de contacto necesario de acuerdo al programa es de 11.428 h.

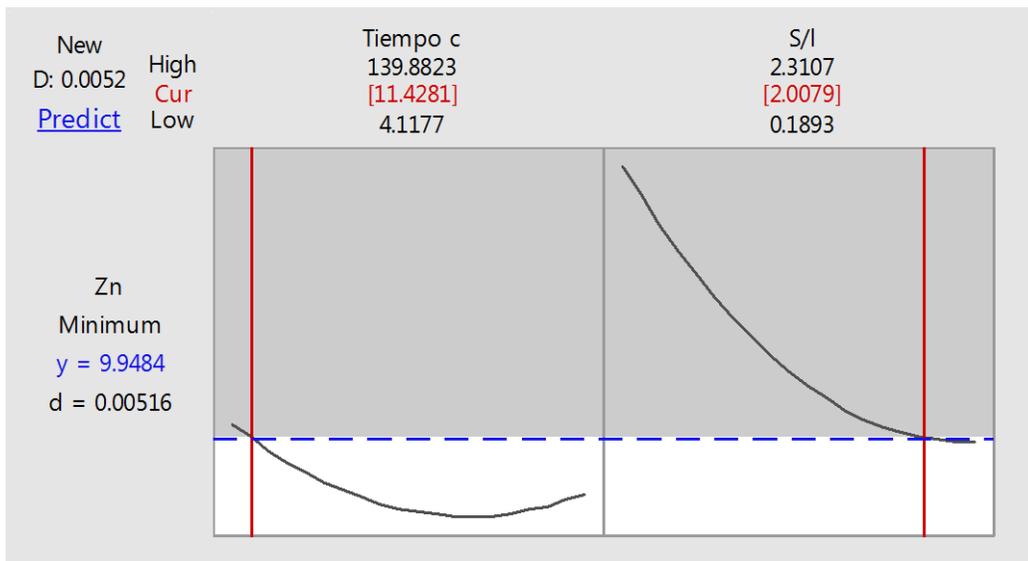


Figura 34. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P0 con R3

Por otro lado, al establecer el tiempo de contacto mínimo con el que se alimentó al programa (4.11 h), no se obtuvo una relación de sólido/líquido que permitiera obtener valores menores a 10 mg/L (Figura 35). El mejor valor fue una relación sólido/líquido de 2.31 g/15mL que permitió predecir una concentración final de Zn^{2+} de 11.39 mg/L. Este resultado indica que se requieren experimentos complementarios para alimentar al modelo con valores extremos más amplios, que permitan al programa calcular las condiciones para alcanzar concentraciones de Zn^{2+} finales menores de 10 mg/L.

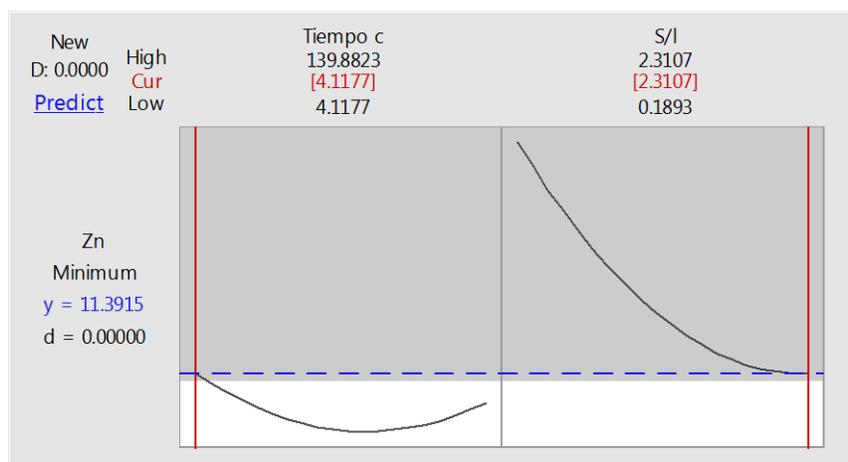


Figura 35. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R3

Por último, respecto al residuo R3, se estableció el tiempo de contacto de 120 h y el programa indicó que se requiere una relación sólido/líquido de 0.456 g/15 mL para obtener una concentración final de Zn^{2+} 9.957 mg/L (Figura 36). Si se aumenta el tiempo al máximo posible con los datos alimentados al programa, que es de 139.88 h, se requieren 26.46 g por litro de DAM.

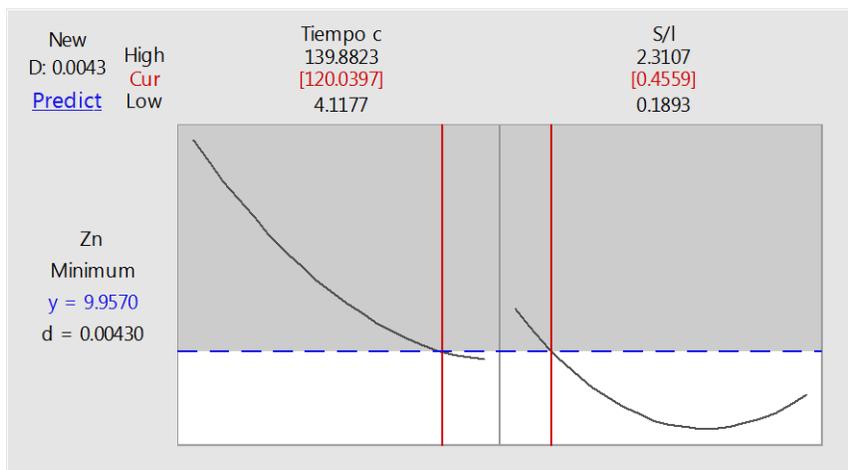


Figura 36. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R3

Por otra parte, se puede observar que en el caso del R6 presenta una mayor capacidad de remoción, si se establece una relación sólido/líquido de 0.5g/15mL, se requieren 17 horas de contacto (Figura 37). Si se aumenta la relación a 2g/15mL el tiempo de contacto necesario es << 4.117 horas (Figura 38).

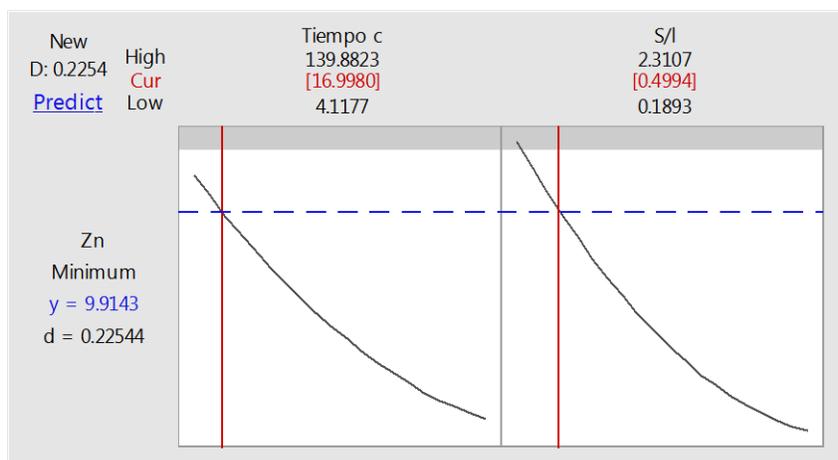


Figura 37. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R6

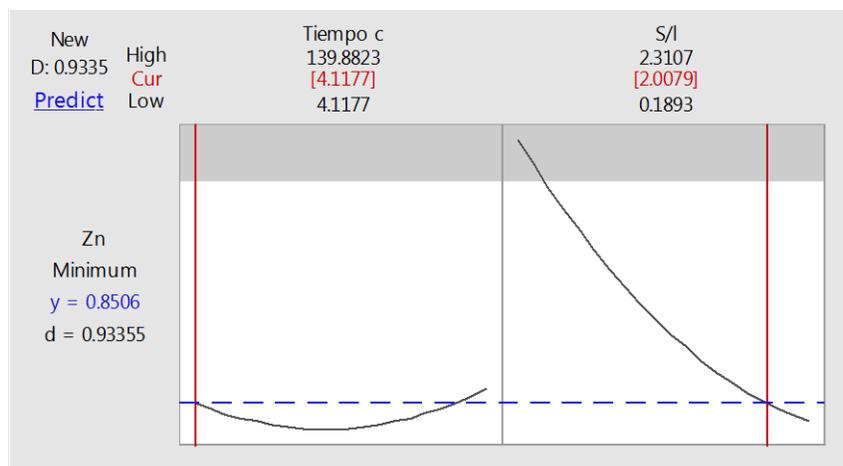


Figura 38. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R6

Así mismo si se establece un tiempo de contacto a 4.11 horas se necesita de una relación de 0.658 g/15mL para que la concentración de Zn^{2+} sea <10 mg/L (Figura 39). Si se aumenta el tiempo de contacto a 120 horas se requiere una relación de 0.189 g /15 mL (Figura 40), lo que equivale 12.6 g/L de DAM.

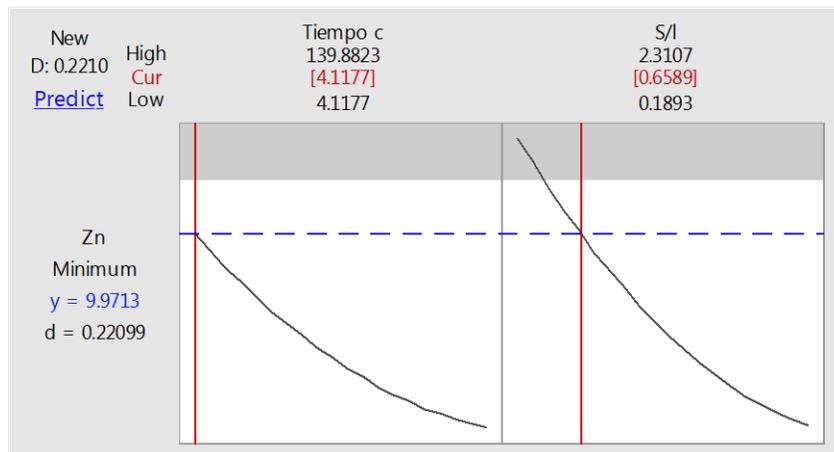


Figura 39. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R6

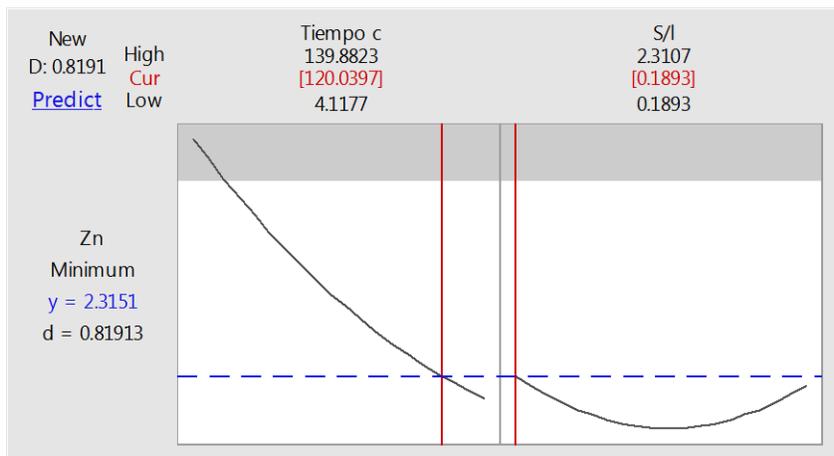


Figura 40. Consideraciones para obtener 10 ppm de Zn en P9 con R6

Se observa que aumentando el tiempo disminuye la cantidad de residuo necesario. Sin embargo, se quiere realizar experimentos complementarios para: a) aumentar el intervalo de valores con el que se alimenta el modelo, b) verificar que no se saturan los sitios negativos de la superficie del mineral bajo las condiciones que establezca el modelo, c) que no ocurren precipitaciones que cubran a la superficie activa de las partículas de residuo. E inclusive una vez que se obtengan las condiciones óptimas habría que valorar si el residuo puede presentar mayor capacidad de sorción si el proceso de contacto con el DAM se lleva a cabo en pasos sucesivos y no en uno solo.

En la Figura 41 donde se muestran resultados de P9R3, la zona azul marcada con la letra "A" corresponde a las condiciones necesarias de tiempo y relación sólido/líquido para alcanzar concentraciones de $Zn^{2+} < 10$ mg/L.

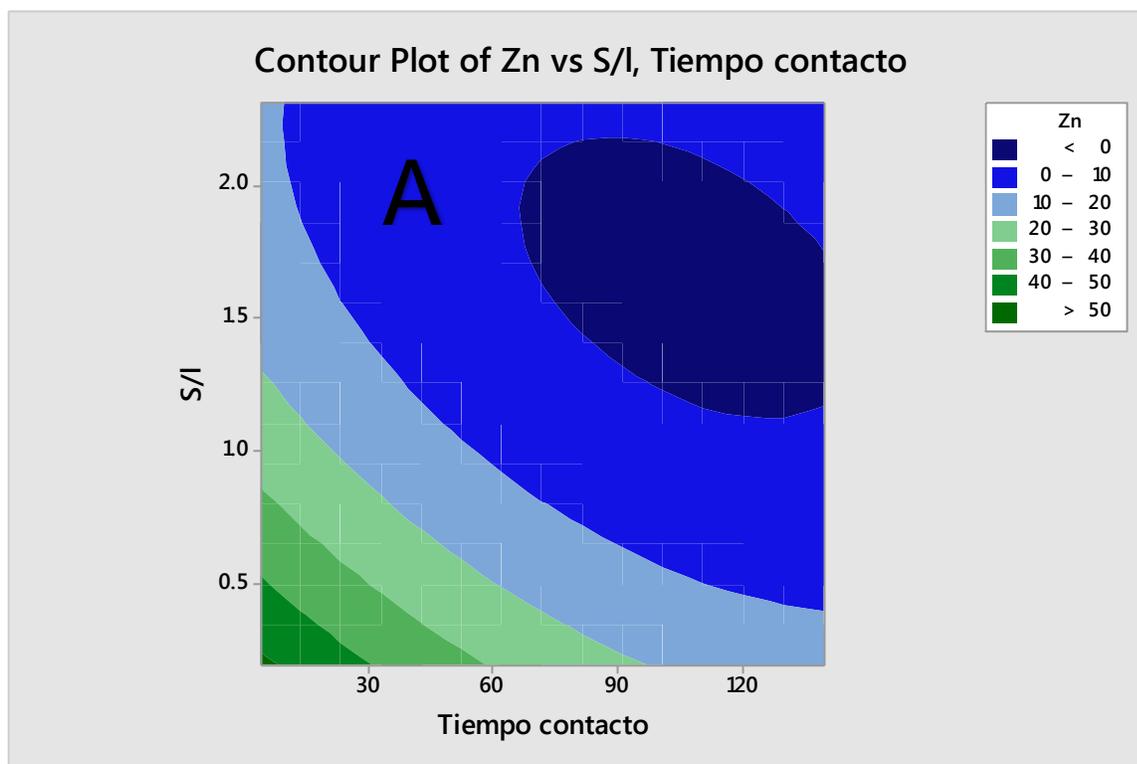


Figura 41. Condiciones R3 a las cuales se llegan a concentraciones de 10 ppm en P9

En la figura 42 se muestra los resultados obtenidos con R6 utilizando el programa MiniTab. El área señalada con la letra "B", corresponde a condiciones que permiten lograr concentraciones de $Zn^{2+} < 10$ mg/L.

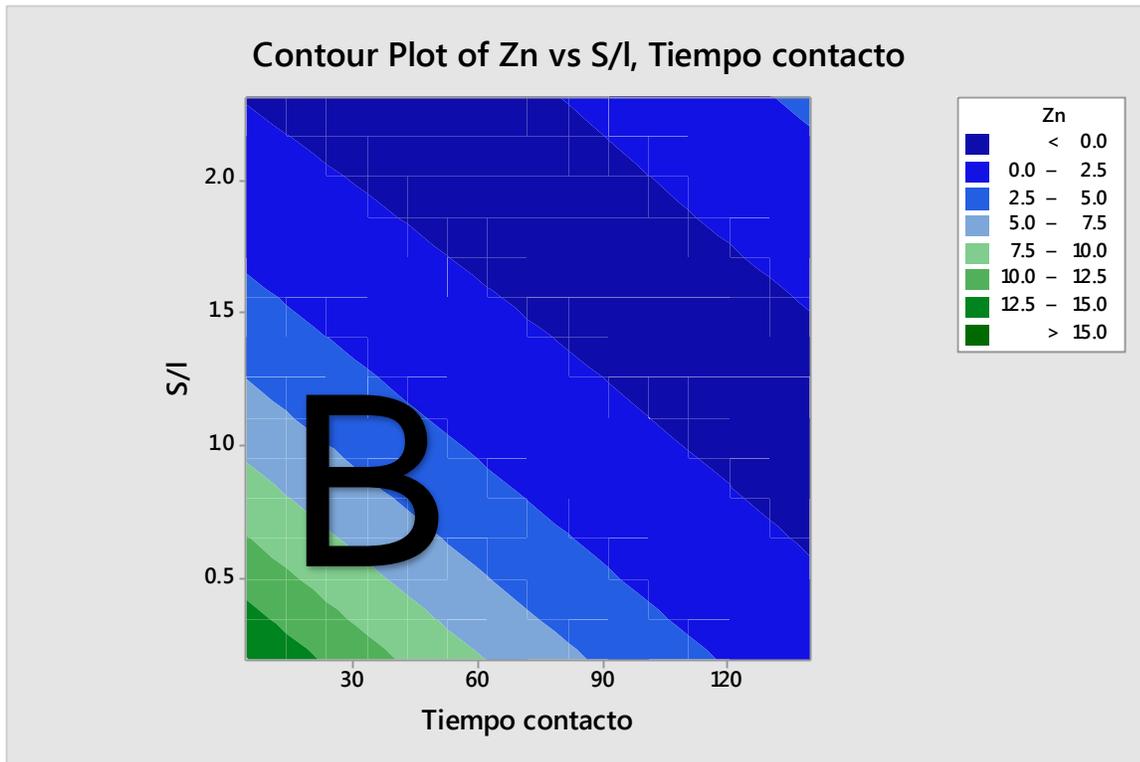


Figura 42 Condiciones de R6 a las cuales se llegan a concentraciones de 10 ppm en P9

A continuación, se presenta un escenario hipotético en el cual las concentraciones de Zn^{2+} finales son < 10 mg/L y la relación es s/l es la menor posible dentro de las condiciones del programa (0.189 g/15 mL). Bajo estos supuestos, el tiempo de contacto es de 41.13 horas. (Figura 43).

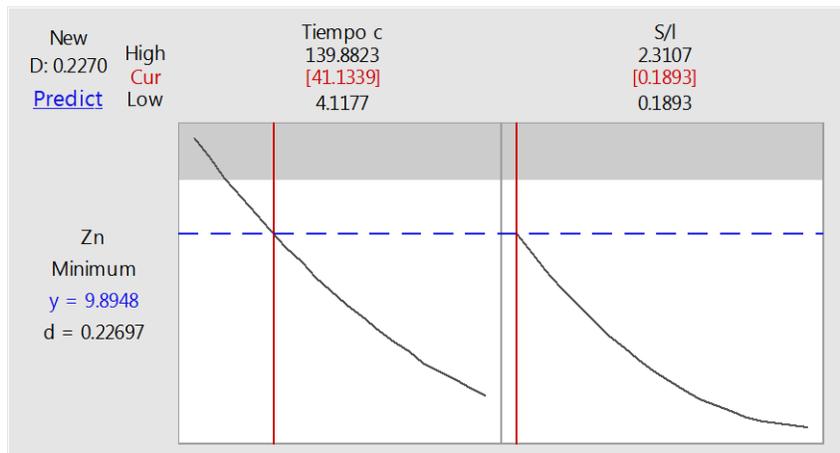


Figura 43. Escenario propuesto para la remediación de DAM.

7. Cálculos de costos asociados a un escenario hipotético de tratamiento del DAM con R6

Se llevó a cabo el cálculo de los costos asociados al tratamiento final del DAM con R6 en la pileta 9, considerando el mejor escenario supuesto dentro de los límites del programa establecidos por los resultados experimentales que es: relación s/l = 0.189 g/15 mL y tiempo de contacto de 41.13 horas (Figura 44).

De acuerdo a la información obtenida de la empresa minera de Taxco, diariamente se bombean 800 galones min de DAM del socavón de la mina a las piletas de tratamiento durante 4 horas. Como muestran los siguientes cálculos, al día se debe tratar un volumen de 726.8 m³

$$\left(800 \frac{\text{Galones}}{\text{min}}\right) * (4 \text{ horas}) * \left(\frac{3.78541 \text{ L}}{1 \text{ galón}}\right) * \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hora}}\right) = 726,798.72 \text{ L} = 726.8 \text{ m}^3$$

Considerando las condiciones del escenario hipotético, se tiene adicionar 0.189 g de R6 por cada 15 ml de DAM, por lo que, para el volumen diario, se requieren 9.158 ton de R6

$$\begin{aligned} \text{Cantidad de residuo necesario} &= \frac{(0.000189 \text{ Kg})(726798.72 \text{ L})}{0.015 \text{ L}} = 9157.65 \text{ kg} \\ &= 9.158 \text{ ton} \end{aligned}$$

Para calcular el costo del transporte se consideró:

a) utilizar la Carretera Federal Pachuca-México en dirección a la carretera Iguala-Cuernavaca y su posterior incorporación por la Iguala-Taxco. Siguiendo esta ruta la distancia total de la Unidad Minera Molango a Taxco de Alarcón es de 451 km.



Figura 44. Distancia de acarreo del residuo de la Unidad Minera Molango a Taxco de Alarcón

b) Utilizar una pala hidráulica de capacidad de 3 m³ y un camión mediano de volteo con capacidad de 7 m³ y carga máxima de 10 ton, el cual de acuerdo con el reglamento sobre el peso, dimensiones y capacidad de los vehículos de autotransporte que transitan en los caminos y puentes de jurisdicción federal publicada en el Diario Oficial de la Federación año 2014 se encuentra dentro de los límites permisibles.

Esta selección se basa en que la capacidad nominal utilizando el camión de volteo con las características especificadas anteriormente es de 6.79 m³ debido a que la granulometría del residuo es muy fina (Figura 45).

$$\begin{aligned} \text{Capacidad nominal camión} &= \text{Volumen [m}^3\text{]} \times \text{factor de llenado [\%]} = 7 \text{ m}^3 \times 95\% \\ &= 6.79 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Capacidad nominal pala hidraulica} &= \text{Volumen [m}^3\text{]} \times \text{factor de llenado [\%]} = 3 \text{ m}^3 \times 95\% \\ &= 2.85 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Material suelto	Factor de llenado
Agregados húmedos mezclados	95-100%
Agregados uniformes hasta 3mm (1/8")	95-100%
De 3 a 9mm (1/8 a 3/8")	90-95%
De 12 a 19mm (1/2 a 3/4")	85-90%
De 25mm (1") y más grandes	58-90%
Roca de voladura	Factor de llenado
Bien fragmentada	80-95%
De fragmentación mediana	75-90%
Mal fragmentada	60-75%
Varios	Factor de llenado
Mezcla de tierra y roca	100-120%
Limo húmedo	100-110%
Suelo, piedras, raíces	80-100%
Materiales cementados	85-95%

Figura 45. Factor de llenado promedio de acuerdo al material transportado.

En la ficha técnica de la mayoría de camiones que tienen esa capacidad se establece que la velocidad máxima es de 80 km/hora, sin embargo, considerando la configuración de las carreteras y el desgaste que tienen los equipos de acarreo el cual influye directamente en su rendimiento, se determinó que los camiones cargados viajen a una velocidad promedio de 60 km/hora. Considerando lo anterior se tiene que el tiempo de transporte de material sería de 7 horas y media diarias.

$$\text{Tiempo de transporte} = \frac{\text{Distancia (km)}}{\text{Velocidad} \left(\frac{\text{km}}{\text{hora}} \right)} = \frac{(451 \text{ km})}{\left(60 \frac{\text{km}}{\text{hora}} \right)} = 7.5 \text{ horas}$$

De igual manera se considera el tiempo promedio de maniobra de una pala hidráulica en óptimas condiciones, el cual de acuerdo con fichas técnicas de equipos consultados de varios fabricantes que tienen la capacidad mencionada anteriormente en promedio el tiempo de una pasada es de 55 segundos.

En general, el tiempo de ciclo de cargado por una pala hidráulica está dado por:

$$T_p = T_c + T_d + T_g + D = 20 \text{ s} + 10 \text{ s} + 18 \text{ s} + 12 \text{ s} = 55 \text{ segundos}$$

Dónde:

T_c =Tiempo de cargado del cucharón

T_d =Tiempo de descarga

T_g = Tiempo de giro

D = Demora*

*Valores estimados del tiempo necesario consultados en catálogos provistos por el fabricante, la demora incluye el tiempo por retraso de las maniobras relacionadas con las habilidades y experiencia del operador.

El tiempo total del ciclo de maniobras para llenar el camión de volteo de acuerdo a los equipos seleccionados es de 2.45 minutos, considerando que la relación de carga entre la pala y el camión es de 3:1 es decir que se requiere de 3 pasadas para llenar el camión

$$\begin{aligned} \text{No. de pasadas} &= \frac{C_c}{C_m} = \frac{\text{Capacidad nominal del equipo de transporte}}{\text{Capacidad del cucharón del equipo de cargado}} = \frac{6.79}{2.85} = 2.45 \\ &\approx 3 \end{aligned}$$

$$T_c = \text{No. de pasadas} \times \text{tiempo de ciclo de cargado} = 3 \times 55 = 2.45 \text{ min}$$

De acuerdo con lo anterior el tiempo total de viaje para el transporte de los residuos considerando el tiempo de acarreo y maniobras es de 7 horas con 35 minutos.

Costos estimados

Los costos estimados se realizaron conforme a las actividades descritas anteriormente como se puede observar en la Tabla 28.

Tabla 28. Costos promedio estimados con base en el Catálogo de costos directos 2018 de la Cámara Mexicana de la Industria de la Construcción (CMIC, 2014).

Renta de maquinaria a utilizar.	Personal necesario	Costo horario
1 pala hidráulica de 3m ³	1 operador de pala hidráulica	\$ 2,850.45
1 camión de volteo de 7m ³	1 operador de camión de volteo	\$ 420.99

En la renta de equipos pertenecientes a la industria pesada, se incluye el costo del operador, el cual es considerado como “chofer de 1^a”. Se tomó como referencia una jornada laboral de 8 horas, con 7 horas efectivas para el caso del operador de volteo, mientras que el costo de la pala hidráulica será de una hora diaria.

De acuerdo con lo anterior los costos totales diarios serán de \$12,954.21MXN (Tabla 29)

Tabla 29. Costos totales por día

Concepto	Costo total diario
Pala hidráulica	\$2,850.45
Camión de volteo	\$10,103.76
Total	\$12,954.21

8. Conclusiones y recomendaciones

- Los resultados de este estudio indicaron que los residuos denominados R3 y R6, generados durante el beneficio metalúrgico del manganeso, conforman una materia prima excelente para la remoción de los elementos presentes del drenaje ácido de minas (DAM). Los dos mecanismos involucrados son: a) la neutralización del ácido por la presencia de carbonatos en los residuos, lo que favorece la precipitación y b) la remoción de los iones inorgánicos por reacciones rápidas de sorción.
- La valorización de los residuos mineros mediante su uso para el tratamiento del DAM cumple con el objetivo principal de la Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009 cuyo objetivo, entre otros, es la prevención de la generación y la valorización de los residuos.
- El residuo R6 permite eliminar el Zn residual en altas concentraciones del drenaje ácido pre-tratado con materiales básicos de la zona hasta las concentraciones exigidas por la NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua y bienes nacionales.
- El R6 resultó un residuo más eficiente que el R3 para remover iones del DAM, pues con menores cantidades y tiempo, logra la remoción de Zn hasta la concentración exigida por la normatividad ambiental
- La hipótesis inicial de que los residuos de la minería de manganeso podrían ser utilizados para eliminar iones de elementos potencialmente tóxicos en el drenaje ácido de minas, mediante la reducción del azufre de los sulfatos y la precipitación de sulfuros de zinc, entre otros elementos, no se confirmó. No obstante, se demostró la sorción del Zn, mediante la determinación del potencial Z en los residuos antes y después de la remoción Mn.
- Los resultados de la extracción secuencial por el método de Tessier indicaron que la retención de los elementos en el sólido mineral es fuerte, por lo que bajo las

condiciones que se pueden presentar en el ambiente no puede ocurrir la desorción del Zn

- Las variables que determinan la eficiencia del proceso son el tiempo de contacto del residuo con el drenaje ácido y la relación del mismo respecto al volumen de la fase líquida.
- El programa estadístico MiniTab fue adecuado para llevar a cabo el diseño del experimento, el tratamiento de los datos y para extrapolar, dentro de los límites de las condiciones experimentales, los periodos de tiempo de la reacción y la relación sólido: líquido
- Se realizó el cálculo de los costos asociados al uso del residuo para el tratamiento final del drenaje ácido de Taxco, considerando el mejor conjunto de variables del proceso, calculado con el programa Minitab. El transporte resultó el factor determinante para el costo del tratamiento.

8.1. Recomendaciones

- Es importante complementar los resultados de este estudio llevando a cabo experimentos en los que se establezcan intervalos más amplios de los valores de las variables del proceso; con el fin de poder optimizar los costos, realizando cálculos considerando periodos más largos de contacto del residuo con el DAM y menores volúmenes.
- Los resultados de esta tesis pueden ser utilizados como punto de partida para llevar a cabo experimentos a nivel piloto, bajo condiciones ambientales
- Es importante realizar experimentos complementarios para:
 - a. Demostrar o desechar la reducción de los sulfatos en contacto con los residuos de la minería del manganeso a sulfuros, que precipitan a los elementos potencialmente tóxicos del drenaje ácido.

- b. Determinar las causas de que el residuo R6 sea más eficiente que el R3, lo cual puede estar relacionado a que el primero contiene Mn en tres estados de oxidación, pero también a que su estructura puede ser diferente ya que estuvo sujeto a mayores temperaturas en el proceso pirometalúrgico de nodulización de Mn.
- c. Llevar a cabo pruebas a nivel piloto, una vez seleccionada la mejor opción para el tratamiento del drenaje ácido a nivel laboratorio, considerando mayores intervalos de valores de las variables, se deben.
- d. Diseñar la pileta de tratamiento de manera que permita optimizar el contacto entre los iones presentes en el drenaje ácido y el mineral.
- e. Evaluar la posibilidad de utilizar el residuo después del tratamiento del drenaje ácido para producir tecnosuelos.
- f. Determinar si se puede utilizar el residuo mineral en sistemas de humedales y/o regenerar.
- g. Analizar el uso del residuo para el tratamiento de aguas industriales, de servicio y domésticas.

9. Referencias

- Aduvire, O. (2006). Drenaje ácido de mina generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente.
- Álvarez Huguez Matías Ignacio (2016), "Interacción agua/roca y controles fisicoquímicos sobre el procesamiento de minerales en las celdas de flotación: efecto de iones aluminio, calcio y magnesio", Universidad de Chile, 4-15
- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*, 14(12-13), 1139-1145.
- Andrade Salaverría, Juan C.: "*Manganeso y sus aleaciones, Departamento de estudios Económicos*". 7 de julio 2016.
- Armienta, M. A., Talavera, O., Morton, O., & Barrera, M. (2003). Geochemistry of metals from mine tailings in Taxco, Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 71(2).
- Arminio Ravelo, J.A: "*Validación del método de espectrometría óptica de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente en la determinación de Ag, As, Ba, Be, Ni, Pb, Se Ti y V en suelos.*" UNAM 2015
- Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, 2006
- Behum, P. T., Lefticariu, L., Bender, K. S., Segid, Y. T., Burns, A. S., & Pugh, C. W. (2011). Remediation of coal-mine drainage by a sulfate-reducing bioreactor:

a case study from the Illinois coal basin, USA. *Applied geochemistry*, 26, S162-S166.

- Bijvoet JM, Burgers WG, Hägg G: *“Early Papers on Diffraction of X-rays by Crystals. II. Utrecht: published for the International Union of Crystallography by A”*. Oosthoek's Uitgeversmaatschappij N.V. (1972)
- Brindley, George W. y Brown, George, ed. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society
- Compañía Minera S.A.B. de C.V. Desempeño ambiental y Responsabilidad Social, Mexico (2014).
- Conafor, estudio regional forestal UMAFOR norte de Guerrero, 2008.
- Con venido de Ramsar (2016), Introducción a la convención sobre los humedales 5 edición.
- Cortez-Lugo M., Rodríguez-Dozal S., Rosas-Pérez I., Alamo-Hernández U., Riojas-Rodríguez H. (2015). Modeling and estimating manganese concentrations in rural households in the mining district of Molango, Mexico. *Environ. Monit. Assess.* 187: 752. DOI 10.1007/s10661-015-4982-8
- Diario Oficial de las Comunidades Europeas, Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre la Gestión de los Residuos de Industrias Extractivas, 15 de marzo de 2006.
- Dold, B. (2017). Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 120-132.

- EPA, 1984, Policy for the Administration of Environmental Programs on Indian Reservations,
<https://www.epa.gov/tribal/epa-policy-administration-environmental-programs-indian-reservations-1984-indian-policy>
- Gobierno de Chile (2002), Guía metodológica sobre drenaje ácido en la industria minera
- González-Partida, E. [et al.]. Un nuevo prospecto de sulfuros masivos vulcanogénicos para el área de Zacualpan-Tonatico (denuncio La Victoria) Edo. de México: petrología y microtermometría de chimeneas colapsadas. A: Convención Internacional de Minería. "Acta de Sesiones". Acapulco: 2013, p. 100-104.
- Grupo México, 2015. Informe Anual 2015. México, Grupo México.
- Habashi, F. (2017). *Principles of extractive metallurgy*. Routledge.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of extractive metallurgy*. Wiley-Vch
- Hartman, H. L., & Mutmansky, J. M. (2002). *Introductory mining engineering*. John Wiley & Sons.
- Hudson-Edwards, K. A., Jamieson, H. E., & Lottermoser, B. G. (2011). Mine wastes: past, present, future. *Elements*, 7(6), 375-380.
- Humberto, Gutierrez P., & de la Vara, S. R. (2003). Análisis y diseño de experimentos. *Mc Graw Hill. Ubicación*, 1, G9846a.
- INEGI. "Anuario Estadístico y Geográfico del Estado de Hidalgo", México 2017.

- INEGI, Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos Taxco de Alarcón, Guerrero Clave geoestadística, 2009
- INEGI. “Anuario Estadístico y Geográfico del Estado de Hidalgo”, México 2017.
- Johnson, B. D., Halberg, B. k. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*.
- Julián, P. L., & Collado, J. M. (2002). Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas. *Estudios geológicos*, 58(5-6), 133-144.
- López Vega Alfonso 2016, Pruebas de tratamiento de drenaje ácido en un sistema continuo de celdas con rocas filita y caliza, UNAM
- López Aburto Victor Manuel (1994), Apuntes de procesos de concentración de minerales, Facultad de ingeniería.
- López Aburto Victor Manuel (1994), Manual para la selección de métodos de explotación de minas, Facultad de ingeniería, 58-61
- Lottermoser, B. G. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental impacts*. Springer Verlag. Berlin.
- Minitab 2018, Soporte Minitab 18, recuperado de <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/response-surface-designs/response-surface-central-composite-and-box-behnken-designs/>

- Naidu, G., Ryu, S., Thiruvengkatachari, R., Choi, Y., Jeong, S., & Vigneswaran, S. (2019). A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. *Environmental Pollution*.
- Ñancuqueo, I., & Johnson, D. B. (2014). Removal of sulfate from extremely acidic mine waters using low pH sulfidogenic bioreactors. *Hydrometallurgy*, 150, 222-226.
- NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.
- Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 23 de junio de 2006.
- Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-155-SEMARNAT-2007, Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata. Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.-Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- NORMA Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 12 de abril de 2010.
- Nyquist, J., & Greger, M. (2009). A field study of constructed wetlands for preventing and treating acid mine drainage. *Ecological Engineering*, 35(5), 630-642.

- Pamo, E. L., Aduvire, O., & Baretino, D. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y minero*, 113, 3-21.
- Rico Malacara Tania 2018, Estudio de la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos (hierro, aluminio y zinc) provenientes de drenaje ácido de mina en Taxco, Guerrero. Universidad Nacional Autónoma de México, México. Tesis de maestría
- Rodríguez Fernández Roberto, Ángel García-Cortés: “*Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente*”. Publicaciones del Instituto geológico y minero de España Página 16-35 año 2006
- Rodríguez, R., & Cortés, Á. G. (2006). Propiedades físicas, mecánicas e hidrogeológicas de los residuos minero-metalúrgicos sólidos. *LOS RESIDUOS MINERO-METALÚRGICOS EN EL MEDIO AMBIENTE*, 113
- Riojas-Rodríguez H., Rodríguez-Dozal S. (2012) An Ecosystem Study of Manganese Mining in Molango, Mexico. In: Charron D. (eds) Ecohealth Research in Practice. Insight and Innovation in International Development, vol 1. Springer, New York, NY.
- Romero Laura 2016, La UNAM, al rescate ambiental de Taxco
- Romero, F.M. (2004). Proceso geoquímicos que controlan la movilidad de metales y metaloides en jales de sulfuros metálicos. El fraile, Taxco-Guerrero. Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias de la tierra, D.F. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de doctorado

- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E., & Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 24(2), 43-54.
- RoyChowdhury, A., Sarkar, D., & Datta, R. (2015). Remediation of acid mine drainage-impacted water. *Current Pollution Reports*, 1(3), 131-141.
- Salas, C. (2008). ¿ Por qué comprar un programa estadístico si existe R?. *Ecología austral*, 18(2), 223-231.
- Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, Norma Mexicana NMX-AA-008. 1980, Determinación de pH, Método potenciométrico: Diario Oficial de la Federación, p. 4-15.
- Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, Norma Mexicana NMX-AA-093. 2000, Análisis de agua, determinación de la conductividad electrolítica: Diario Oficial de la Federación, p 3-12.
- Secretaria de economía (2018), Industria minera, 3-10
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2009, NORMA Oficial Mexicana que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros (NOM-157-SEMARNAT-2009): México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 30 de agosto de 2006, p. 85
- Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, 1996, NORMA Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-ECOL- 1996): México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 06 de enero de 1997

- Servicio Geológico Mexicano. "Carta Geoquímica Molango, F14-D51, Hidalgo., Esc. 1: 50,000." (2016).
- Servicio Geológico Mexicano. (2014). Panorama Minero en el Estado de Hidalgo. México: Secretaria de Economía.
- Sheoran, A.S y Sheoran, V, 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review *Minerals Engineering*, 110-112
- Skousen, J., Sexstone, A., Cliff, J., Sterner, P., Calabrese, J., & Ziemkiewicz, P. (1999). ACID MINE DRAINAGE TREATMENT WITH A COMBINED WETLAND/ANOXIC LIMESTONE DRAIN: GREENHOUSE AND FIELD SYSTEMS'. *Pat*, 13, 19.
- Subsecretaria de Economia 2017, Manual del inversionista, 3-12.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons. Inc., New York.
- Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- U.S. Environmental Protection Agency, EPA/310-R-95-008.- EPA Office of Compliance Sector Notebook Project Profile of the Metal Mining Industry, September 1995.

- U.S. Environmental Protection Agency, Method 3052: MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES, December 1996.
- U.S. Environmental Protection Agency, Method 6200: Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. PA Office, February 2007.
- U.S. Environmental Protection Agency, Method 9045D: Soil and Waste pH, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. EPA Office of Compliance Sector Notebook Project Profile of the Mining Industry, November 2004.
- U.S. Environmental Protection Agency, Bevill Amendment Issues Training.<http://www.epa.gov/epawaste/nonhaz/industrial/special/mineral/bevilltraining.pdf>

Apéndice 1. Métodos analíticos

Determinación de pH y conductividad eléctrica

La determinación de pH se realizó conforme al método 9045D de la *Environmental Protection Agency* de los Estados Unidos de Norteamérica (US-EPA) para suelos y residuos. Para realizar la determinación de pH y C.E. se calibró el potenciómetro marca *Thermo* a tres puntos, empezando con un estándar *Orion* de pH 7.00, estándar *Orion* con un pH 4.01 y finalmente un estándar *Orion* con un pH 10.01. La pendiente debe quedar en el intervalo comprendido entre 92%-102% para asegurar la calibración del potenciómetro dentro de los estándares del laboratorio.

La determinación en sólidos se realizó de la siguiente manera:

- Se pesó 20.00 +/- 0.01 g de muestra en un frasco de vidrio de 50 mL y se agregaron 20 mL de agua desionizada.
- Se mantuvieron los frascos en agitación durante 5 min a 240 rpm, y una vez transcurrido este tiempo, se dejaron reposar por al menos una hora para permitir sedimentar a los sólidos y posteriormente se procedió a medir el pH.

Entre cada lectura de muestra se debe de limpiar el electrodo con agua desionizada y secarlo con ayuda de un papel absorbente.

Como controles de calidad las muestras se leen en lotes de 10 muestras con un duplicado y al final del lote se realiza la determinación de un estándar de pH 7 diferente al utilizado en la calibración, el valor de pH no debe variar +/- 0.05 unidades de pH.

La determinación de C.E. se realizó utilizando el mismo tratamiento de la muestra que se indica en la determinación de pH, se utilizó un conductímetro marca *Corning* modelo 441 que se calibró a dos puntos, el primer punto es al aire y el segundo un estándar de conductividad conocida. Las lecturas se realizaron de la misma manera que en la determinación de pH.

Determinación de metales por espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Como paso previo para la determinación de concentración de metales por ICP-OES, se acondicionó la muestra de manera correcta para matrices sólidas o líquidas, para el caso de matrices sólidas es necesario realizar una digestión ácida en parrilla de calentamiento la cual consistió en los siguientes pasos:

- Se pesó 0.2000 +/- 0.0001 g de muestra en recipientes de teflón resistentes a ácidos, en la balanza analítica.
- Una vez pesada la muestra se añadió 1 mL de ácido nítrico, 5 mL ácido fluorhídrico y 4 mL de ácido clorhídrico en el recipiente de teflon
- Se analizan duplicados, blancos y blancos adicionados para controles de calidad
- Se calienta en una parrilla a 120 °C por el tiempo necesario hasta que se solubilice el sólido
- Una vez finalizada la digestión se dejó enfriar las muestras a temperatura ambiente y posteriormente fueron filtradas con papel *Wattman* No. 42 para retirar los sólidos sobrantes si los hubiera.
- Se aforaron la muestra en matraces de 25 mL con agua acidificada al 2% con HNO₃ y se trasvasan a un frasco para su posterior análisis en el laboratorio.

Para el caso de muestras líquidas se utiliza una digestión con base en el método EPA 3015A compuesto de los siguientes pasos:

- Se tomó 10 mL de la muestra líquida (DAM sin tratamiento o tratado) con una micropipeta y se filtra por una membrana millipore de 0.45 micrometros para evitar que especialmente partículas sólidas del residuo pasen y puedan ser digeridas.
- En un liner se agregó 7 mL de DAM previamente filtrado y se añadió 3 mL de ácido nítrico concentrado.
- Se introdujeron los recipientes con la muestra y ácido al horno de microondas *Ethos Easy de Millestone*, con un método de calentamiento de 15 minutos en una rampa ascendente hasta alcanzar una temperatura de 180 °C y de 5 minutos de

mantenimiento de la temperatura. Siguiendo los controles de calidad del laboratorio de biogeoquímica ambiental que incluyen muestras duplicadas y blancos.

- Finalizada la digestión se dejan enfriar las muestras a temperatura ambiente y se comprueba que no haya formación de sólidos para poder ser llevadas a ICP-OES, en caso contrario es necesario filtrar de nuevo las muestras lo cual no fue necesario en nuestras muestras.
- Se aforaron la muestra en matraces de 25 mL con agua acidificada al 2% con HNO_3 y se trasvasan a un frasco para su posterior análisis en el laboratorio

Para la determinación de la concentración de metales, la muestra digerida es introducida en el ICP-OES, en un equipo *Agilent Technologies 5100*, donde es necesaria la creación de una curva de calibración a partir de una solución estándar con concentraciones de 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 y 10 mg/L.

Determinación de sulfatos por turbidimetría

La aplicación del método de la EPA 9038 es para agua subterránea y desechos industriales por lo que el drenaje ácido de mina entra en esta categoría.

- Se preparó un agente condicionante a partir de 30 mL de HCl en 300 mL de agua desionizada. Después, se adicionó 100 mL de etanol y 75 g de NaCl y por último agregar 50 mL de glicerol.
- Se preparó estándar de sulfato de sodio Na_2SO_4 . Disolviendo 147.9 mg de Na_2SO_4 , pesados en una balanza analítica, en 1 L de agua desionizada.
- Se obtuvo las diluciones a diversas concentraciones, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 35 mg/L Y 40 mg/L, a partir de la solución estándar de sulfato de sodio. Las diluciones se hicieron con agua desionizada en matraces de 25mL.
- Para la lectura se adicionó 10mL de solución, 0.5 mL de agente condicionante y una cantidad pequeña de cloruro de bario BaCl_2 con una agitación de 1 minuto. La solución obtenida se vertió en una celda y se lee en un equipo de Espectrofotometría UV-visible.

- Se generó una curva de calibración a partir de las diluciones y se obtuvo una curva con 99.5% de correlación.
- Se hicieron las lecturas de las muestras de las piletas teniendo un duplicado cada 10 muestras y un estándar de 25 mg/L, con una variación menor al 20%, para así asegurar que los resultados sean correctos.

Determinación de elementos totales por Fluorescencia de Rayos X

La determinación de elementos totales por fluorescencia de rayos X se realizó siguiendo el método EPA6200. La muestra seca y tamizada a través de malla #60 se coloca en un contenedor de polietileno de 31.00 mm para el análisis cuidando que el contenedor con la muestra esté lleno por los menos tres cuartos de su capacidad y el contenedor se cubre con una pantalla Mylar de 2.5 μm para el análisis. Se utilizó un equipo portátil de fluorescencia de rayos X marca Olympus DP-6000 validado para determinaciones cuantitativas en el LABQA.

Como controles de calidad se pasan los estándares de suelo Montana 2711 y los materiales de referencia NIST2710a y NIST2711a. Se tiene una muestra duplicada por cada lote de 10 muestras.

Extracciones secuenciales

La extracción secuencial de cationes se realizó con base en el procedimiento publicado por Tessier et al. (1979) que, de acuerdo con la comparación realizada por Mihaljvič et al. en el año (2003) de diversos métodos de extracción secuencial, sigue siendo robusto y, además ha servido de base a un gran número de los métodos recientes para realizar extracciones secuenciales utilizadas para realizar el fraccionamiento de los EPT en suelos.

- Fracción 1. Nombrada como “Intercambiable”, que está conformada por los EPT adsorbidos físicamente. Esta fracción está influenciada por los cambios en la composición iónica del agua. Se obtiene pesando 1.0000 +/- 0.0001 g de muestra al que se le adicionan 8 mL de MgCl_2 a pH 7.0. La suspensión se mantiene en agitación 1 h y la solución se recupera centrifugando a 3,000 rpm por 12 min, para posteriormente separar la fase acuosa de la sólida.

- Fracción 2. Unida a carbonatos que es susceptible a cambios del pH. Esta fracción se obtiene adicionando al sólido separado de la fracción 1 con 8 mL de acetato de sodio a pH 5.0 y se agita durante 5 horas. La solución se separa en forma análoga a la descrita para la anterior fracción.
- Fracción 3. Unida a óxidos de hierro y manganeso e inclusive a otros óxidos. Los óxidos de hierro y manganeso se encuentran como nódulos, concreciones en el cemento entre partículas o simplemente como un recubrimiento sobre partículas. Estos óxidos son excelentes secuestrantes para metales vestigiales, aunque son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas y se disuelven en un agente reductor. En esta etapa las condiciones de extracción fueron 5 horas en calentamiento a 96 ± 3 °C en presencia de 20 mL de una mezcla de ditionito de sodio, citrato de sodio y ácido cítrico con agitación. La solución se separa en forma análoga a la descrita para la anterior fracción.

Las soluciones obtenidas en las tres etapas fueron filtradas con membrana Millipore de 0.45 micras y posteriormente analizadas en el ICP-OES.

Apéndice 2. Condiciones específicas para el experimento preliminar y final.

Para realizar el experimento preliminar fue necesario lo siguiente:

Materiales y equipos utilizados

- Probeta graduada de 25 mL.
- Micropipeta marca *Brand* de 0.1 a 100 μ L
- Potenciómetro marca: *Thermo* modelo: 720, a 25°C.
- Balanza, OHAUS; sensibilidad de ± 0.0001 g.
- Agitador Axial, Fisher Scientific; modelo: TCLP 12 plazas; velocidad de 29 ± 2 rpm
- Material para filtración. Jeringas de filtración comerciales (Swinnex Filter Holder of Polypropylene), con membranas Milipore con un tamaño de poro de 0.45 μ m.
- Frascos de agitación de vidrio borosilicato o de politetrafluoroetileno (PTFE) que cierren herméticamente. Con capacidad de 30 mL.
- Espectrófotometro óptico de emisión atómica con plasmio acoplado inductivamente (ICP-OES), marca Agilent Technologies 5100.

Muestras y reactivos utilizados

- Muestra de drenaje ácido de las piletas P0, P5 y P9.
- Muestra del residuo de carbonato de Mn R3 a menos 200 mallas.
- Agua reactivo: agua destilada y desionizada libre de interferencias con una resistividad aproximada de 18.2 $M\Omega \cdot \text{cm}$. Todas las menciones de agua se refieren a este tipo.
- Material de referencia certificado (MRC) QCS-26-R Quality Control Standard 26 Revised, 100 $\mu\text{g/mL}$ in 5 % HNO_3 + Tr HF, Al, Cu, Ag, Sb, Fe, Na, As, Pb, Tl, Ba, Mg, Ti, Be, Mn, V, B, Mo, Zn, Cd, Ni, Ca, K, Cr, Se, Co, Si; High-Purity standards, Lote: 1700926.
- Material de referencia certificado (MRC) QCS-26 Quality Control Standard 100, $\mu\text{g/mL}$ in 4 % HNO_3 + Tr HF. Al, Cu, Ag, Sb, Fe, Na, As, Pb, Tl, Ba, Mg, Ti, Be, Mn, V, B, Mo, Zn, Cd, Ni, Ca, K, Cr, Se, Co, Si; High-Purity standards. Lote: 1721524.

El procedimiento que se llevó a cabo para la adición controlada del residuo sólido de Mn a las muestras de piletas en el experimento preliminar fue el siguiente:

1. Utilizando la espátula y balanza OAHUS se pesaron 27 muestras del residuo de $MnCO_3$ identificado como R3. 9 muestras de 1.5 g \pm 0.0001 g, 9 muestras de 2.5 g \pm 0.0001 g, y 9 muestras de 3 g \pm 0.0001 g
2. Se midió y registro el pH de las piletas utilizadas en el experimento (P0,P5 y P9) utilizando el potenciómetro Thermo siguiendo el procedimiento establecido en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental con la finalidad de obtener los datos más precisos posibles y confirmar que no hubiera cambios en el pH con respecto al leído en la caracterización de las muestras a su llegada al LABQA
3. Se midieron 27 muestras a un volumen de 25 mL de cada una de las piletas de drenaje ácido utilizando probetas graduadas.
4. Se adicionaron las muestras de $MnCO_3$ (R3) a las muestras de 25 ml de drenaje ácido o agua (en el caso de los blancos). La identificación de estas corresponde a las claves mostradas en la tabla siguiente:

Clave		
P0-T1-C1	P0-T1-C1	P0-T1-C1
P0-T1-C2	P0-T1-C2	P0-T1-C2
P0-T1-C3	P0-T1-C3	P0-T1-C3
P5-T2-C1	P5-T2-C1	P5-T2-C1
P5-T2-C2	P5-T2-C2	P5-T2-C2
P5-T2-C3	P5-T2-C3	P5-T2-C3
P9-T3-C1	P9-T3-C1	P9-T3-C1
P9-T3-C2	P9-T3-C2	P9-T3-C2
P9-T3-C3	P9-T3-C3	P9-T3-C3
P0 se refiere a que la pileta utilizada fue la numero 0		

P5 se refiere a que la pileta utilizada fue la numero 5
P9 se refiere a que la pileta utilizada fue la numero 9
T1 tiempo de agitación de 1 horas
T2 tiempo de agitación de 20 minutos
T3 Indica que el residuo tuvo tiempo de contacto de 18 horas
C1 Cantidad de solido adicionado es de 1.5 g de residuo.
C2 cantidad de solido de 2.5 g de residuo
C3 Cantidad de 3 g de residuo

5. Se agitarán las muestras utilizando el agitador axial, Fisher Scientific. 9 muestras se agitaron durante 1 hora (T1), 9 muestras durante 20 min (T2) y las restantes no se agitaron solo estará el residuo de manganeso en contacto con el drenaje ácido durante un tiempo de 18 horas (T3)
6. Después del tiempo de contacto correspondiente o el término de agitación entre el residuo sólido y el líquido, las muestras se filtraron con jeringas de filtración comerciales y membranas Milipore con un tamaño de poro de 0.45 μm .
7. Se midió y registro de nuevo el pH de las 27 muestras resultantes del tratamiento utilizando el potenciómetro Thermo
8. Se realizó una digestión de acuerdo al método EPA 3015A
9. Se leyeron las muestras utilizando un espectrófotometro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), marca Agilent Technologies 5100.

El procedimiento que se llevó a cabo para la adición controlada del residuo sólido de Mn a las muestras de piletas en el experimento final fue muy similar anterior mencionado. Sin embargo, este experimento se llevo a cabo con la ayuda de un software estadístico Minitab evaluando diversos tiempos de contacto y relación sólido/líquido, omitiendo la variable de la agitación.

1. Utilizando la espátula y balanza OAHUS se pesaron 26 muestras del residuo identificado como R3 y 26 muestras del residuo identificado como R6 . 2 muestras de 0.189 g +/- 0.0001

g, 4 muestras de 0.5 g +/- 0.0001 g, 14 muestras de 1.25 g +/- 0.0001 g, 4 muestras de 2 g +/- 0.0001 g y 2 muestras de 2.31 g +/- 0.0001 g para cada residuo.

2. Se midió y registro el pH de la pileta 9 utilizando el potenciómetro Thermo siguiendo el procedimiento establecido en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental con la finalidad de obtener los datos más precisos posibles.
3. Se midieron 52 muestras a un volumen de 15 mL de cada una de las piletas de drenaje ácido utilizando probetas graduadas.
4. Se adicionaron las muestras R3 y R6 a las muestras de 15 ml de drenaje ácido o agua (en el caso de los blancos). La identificación de estas corresponde a las claves mostradas en las tablas siguientes:

Clave de la prueba	Orden de realización acorde al MiniTab	Tiempo de contacto (horas)	Relación sólido/líquido) Cantidad de residuo en gramos/ 25 mL de solución
P9-R3-T4C2	1	120	0.5
P9-R3-T3C1	2	72	0.189
P9-R3-T4C4	3	120	2
P9-R3-T4C4 DUP	4	120	2
P9-R3-T3C3-1	5	72	1.25
P9-R3-T5C3	6	139.88	1.25
P9-R3-T3C3-2	7	72	1.25
P9-R3-T1C3	8	4.12	1.25
P9-R3-T3C3-3	9	72	1.25
P9-R3-T2C2	10	24	0.5
P9-R3-T3C3-4	11	72	1.25
P9-R3-T2C4	12	24	2
P9-R3-T3C3-5	13	72	1.25
P9-R3-T5C3 DUP	14	139.88	1.25
P9-R3-T1C3 DUP	15	4.12	1.25
P9-R3-T3C3-5 DUP	16	72	1.25
P9-R3-T3C3-1 DUP	17	72	1.25
P9-R3-T3C5	18	72	2.31

P9-R3-T2C4 DUP	19	24	2
P9-R3-T2C2 DUP	20	24	0.5
P9-R3-T3C5 DUP	21	72	2.31
P9-R3-T4C2 DUP	22	120	0.5
P9-R3-T3C1 DUP	23	72	0.189
P9-R3-T3C3-3 DUP	24	72	1.25
P9-R3-T3C3-4 DUP	25	72	1.25
P9-R3-T3C3-2 DUP	26	72	1.25

Clave	Orden de realización acorde al MiniTab	Tiempo de contacto (horas)	Relación sólido/líquido) Cantidad de residuo en gramos/ 25 mL de solución
P9-R6-T4C2	1	120	0.5
P9-R6-T3C1	2	72	0.189
P9-R6-T4C4	3	120	2
P9-R6-T4C4 DUP	4	120	2
P9-R6-T3C3-1	5	72	1.25
P9-R6-T5C3	6	139.88	1.25
P9-R6-T3C3-2	7	72	1.25
P9-R6-T1C3	8	4.12	1.25
P9-R6-T3C3-3	9	72	1.25
P9-R6-T2C2	10	24	0.5
P9-R6-T3C3-4	11	72	1.25
P9-R6-T2C4	12	24	2
P9-R6-T3C3-5	13	72	1.25
P9-R6-T5C3 DUP	14	139.88	1.25
P9-R6-T1C3 DUP	15	4.12	1.25
P9-R6-T3C3-5 DUP	16	72	1.25
P9-R6-T3C3-1 DUP	17	72	1.25
P9-R6-T3C5	18	72	2.31
P9-R6-T2C4 DUP	19	24	2
P9-R6-T2C2 DUP	20	24	0.5
P9-R6-T3C5 DUP	21	72	2.31
P9-R6-T4C2 DUP	22	120	0.5
P9-R6-T3C1 DUP	23	72	0.189
P9-R6-T3C3-3 DUP	24	72	1.25

P9-R6-T3C3-4 DUP	25	72	1.25
P9-R6-T3C3-2 DUP	26	72	1.25

5. La adición de las muestras se llevó a cabo conforme al orden de realización impuesto por Minitab Se dejó el tiempo de contacto estipulado por el software, sin agitación, entre el el residuo de manganeso en contacto con el drenaje ácido.
6. Después del tiempo de contacto correspondiente las muestras se filtraron con jeringas de filtración comerciales millipore de 0.45 micrometros Se midió y registro de nuevo el pH de las muestras resultantes del tratamiento utilizando el potenciómetro *Thermo*
7. Se lleva a cabo una digestión basándose en el método EPA 3015A
8. Se leyeron las muestras utilizando un espectrófotometro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), marca Agilent Technologies 5100.

Apéndice 3. Pruebas de ANNOVA comparando los resultados obtenidos por ICP-OES y por FRX para los residuos

Se hizo una prueba estadística para poder hacer una comparación entre el análisis de ICP-OES y FRX. Se hizo una prueba de ANNOVA al no tener poblaciones normales y no poder ser aplicada una prueba T

ANÁLISIS DE VARIANZA de As

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	830.169675	1	830.16967	0.3321	0.5772	4.964603
Dentro de los grupos	24997.93035	10	2499.793			
Total	25828.10003	11				

F es Menor critico: No existe diferencia significativa entre el desempeño de las pruebas

P es mayor a 0.05 lo que refiere que las medias no son distintas

Análisis de varianza de Mn

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	2105451170	1	2105451170	0.2239050	8	4.96460274
Dentro de los grupos	9.4033E+10	10	9403320443		0.64624014	
Total	9.6139E+10	11				

F es Menor critico: No existe diferencia significativa entre el desempeño de las pruebas

P es mayor a 0.05 lo que refiere que las medias no son distintas

Análisis de varianza de Mn

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	328.2348	1	328.2348	0.28981541	0.60211492	4.96460274
Dentro de los grupos	11325.6505	10	1132.56505			
Total	11653.8853	11				

F es Menor crítico: No existe diferencia significativa entre el desempeño de las pruebas

P es mayor a 0.05 lo que refiere que las medias no son distintas

Análisis de varianza de Zn

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	328.2348	1	328.2348	0.28981541	0.60211492	4.96460274
Dentro de los grupos	11325.6505	10	1132.56505			
Total	11653.8853	11				

F es Menor crítico: No existe diferencia significativa entre el desempeño de las pruebas

P es mayor a 0.05 lo que refiere que las medias no son distintas

Análisis de varianza de Fe

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	4.7418E+10	1	4.7418E+10	28.7379889	0.00031868	4.96460274
Dentro de los grupos	1.65E+10	10	1650016012			
Total	6.3918E+10	11				

F es mayor al crítico: Existe diferencia significativa entre el desempeño de las pruebas

P es menor a 0.05 lo que refiere que las medias son distintas

