



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTUDIO DEL EFECTO DE UNA CUBIERTA DE
CALCITA EN LA GENERACIÓN DE DRENAJES
ÁCIDOS A ESCALA DE LABORATORIO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA

I. Q. JORGE LUIS DE JESÚS MOSCO



MÉXICO, D. F.

2011

JURADO ASIGNADO

Cargo	Grado /Nombre	Entidad de Adscripción
Presidente	Dr. Genescá Llongueras Juan	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Barrera Godínez José Antonio	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Durán Domínguez de B. María del Carmen	Facultad de Química, UNAM
1er suplente	Dra. Cram Heydrich Silke	Instituto de Geografía, UNAM
2do. Suplente	M. I. Martínez Palacios José Luis	Instituto de Ingeniería, UNAM

Lugar donde se realizó la tesis:

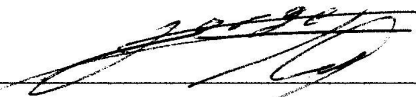
Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (E-301 a 303), Conjunto E,
Facultad de Química UNAM

Tutor principal



Dra. Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

Sustentante



I. Q. Jorge Luis de Jesús Mosco

VOTO APROBATORIO

DR. LUIS ÁLVAREZ-ICAZA LONGORIA
COORDINADOR DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que hemos leído la tesis titulada

**ESTUDIO DEL EFECTO DE UNA CUBIERTA DE CALCITA EN LA GENERACIÓN DE
DRENAJES ÁCIDOS A ESCALA DE LABORATORIO**

para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERÍA en el Campo del Conocimiento de
Ingeniería Ambiental (Agua) que presenta el alumno

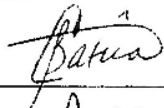
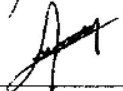

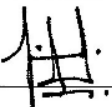
I.Q. JORGE LUIS DE JESÚS MOSCO

Consideramos que el trabajo es/no es satisfactorio, por lo que lo/no lo aprobamos sin otorgarle
créditos académicos.

Quedamos enterados de que formaremos parte del jurado en la fecha y hora que se nos comunicará
posteriormente.

Atentamente,

Ciudad Universitaria, D.F.

	Voto Aprobatorio		FIRMA	FECHA
Presidente: DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS	(SÍ)	(NO)	_____	_____
Primer Vocal: DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA	(SÍ)	(NO)		Junio 17, 2011
Secretario: DR. JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ	(SÍ)	(NO)		13/09/2011
Primer Suplente: DRA: SILKE CRAM HEYDRICH	(SÍ)	(NO)		13/09/2011
Segundo Suplente: M. EN I. JOSÉ LUIS MARTÍNEZ PALACIOS	(SÍ)	(NO)		13/09/11

Reconocimientos

Este proyecto se realizó con las muestras previamente intemperizadas de investigaciones previas, se agradece al Ingeniero Alfredo Santana el apoyo recibido en las visitas que se realizaron a la mina de la empresa cooperante. Y a la Dra. Ing. María del Refugio González Sandoval por la información y el apoyo otorgados durante la realización del trabajo.

Se reconoce el apoyo que se le prestó al autor de este trabajo por parte del laboratorio de metalurgia, en especial al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, Jefe del Departamento de Ing. Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM, durante la determinación de la granulometría de las muestras de jales que se colocaron en las celdas.

Se reconoce también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría otorgada, número de registro 233325.

Un especial agradecimiento a la Dra. Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa, tutora académica de este trabajo, por su asesoría en el desarrollo del mismo, facilidades prestadas y orientación para el buen término de esta tesis.

Así mismo se agradece al comité tutorial y al jurado de este trabajo el seguimiento realizado y las invaluable recomendaciones que enriquecieron este trabajo.

Dr. Juan Genescá Llongueras

Dr José Antonio Barrera Godínez

Dra. Silke Cram Heydrich

M I José Luis Martínez Palacios

Se reconoce así mismo el trabajo realizado por todos y cada uno de mis profesores en esta etapa de mi formación académica, pues me mostraron aspectos de la Ingeniería Ambiental que me eran poco familiares.

También agradezco a mis compañeros de maestría, licenciatura, estancias académicas y personal de apoyo en los Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental por el trabajo realizado en forma conjunta.

Dedicatorias

A la vida, porque es tan justa que solo nos proporciona todo aquello por lo que hemos trabajado

A mi familia, Evaristo, Bertha (†) Socorro, Graciela y David. porque han sido mi base y mi apoyo en todo lo que me he propuesto hacer y afortunadamente he logrado.

A la UNAM, porque me ha proporcionado el mayor acervo que un hombre pueda desear dándome apoyo, formación y educación.

A mis profesores del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental por haber sabido transmitirme sus conocimientos, en especial a las Doctoras. Carmen Durán, y Maricela Bernal y a los maestros Landy Ramírez y Rolando García del los
LPGAyQA

A mis compañeros y amigos que han estado presentes en todas las facetas de mi formación y desarrollo profesional y porque me han hecho valorar la amistad sobre muchas otras cosas.

Yazmín, Carmina, Jorge, Ricardo, Oscar, Luis, Ing. Consuelo,

Lucy, Tuquis, José Manuel, Pau, Benji, Irenita, Otilia

Esme, Montse, Ary

y todos aquellos que por falta de espacio y falla de la memoria no están incluidos.

CONTENIDO

RESUMEN.....	11
ABSTRACT.....	12
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	13
Capítulo 1 GENERALIDADES.....	16
1.1 Problemática.....	16
1.2 Objetivo.....	18
1.3 Objetivos específicos.....	18
1.4 Metas.....	19
1.5 Alcances.....	19
Capítulo 2 FUNDAMENTACIÓN Y ANTECEDENTES.....	20
2.1 Proceso de extracción y concentración de minerales.....	20
2.2 Mecanismos de oxidación de sulfuros y generación de drenajes ácidos de mina.....	23
2.3 Mecanismos de neutralización de los lixiviados o drenajes ácidos de mina.....	26
2.4 Descripción de las pruebas estáticas y pruebas cinéticas.....	27
2.5 Método de prueba estándar ASTM D 5744 – 07.....	28
2.6 Disposición de los jales y control de la generación de drenajes ácidos de mina y métodos de control de lixiviados ácidos.....	30
2.6.1 Control de DAM por inundación.....	32
2.6.2 Control de DAM por cubiertas secas.....	34
2.6.3 Control de la corrosión usando bisulfito de sodio.....	39
2.7 PERFILES DE OXIDACIÓN EN UNA PRESA DE JALES.....	40
2.8 Química de la generación de drenajes ácidos.....	41
Capítulo 3 MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	45
3.1 Caracterización fisicoquímica del jal.....	46
3.1.1 Valor de pH en pasta.....	46
3.1.2 Análisis granulométrico.....	46
3.1.3 Determinación de contenido de humedad.....	47
3.1.4 Potencial de neutralización de la muestra.....	47
3.1.5 Cálculo de la densidad de partícula.....	48
3.1.6 Azufre total, estimación por oxidación con peróxido.....	48
3.1.7 Balance ácido-base.....	49
3.2 Experimentación previa al inicio de la operación de las celdas de humedad.....	49
3.3 Preparación de las muestras de jales.....	52
3.4 Análisis de parámetros de seguimiento.....	56
3.5 Celdas de humedad.....	57
3.5.1 Condiciones de operación.....	57
3.6 Extracción de lixiviados.....	61
3.7 Concentración de metales.....	62
3.8 Análisis estadístico.....	63
Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
4.1 Caracterización.....	65
4.1.1 Granulometría.....	65
4.1.2 Contenido de humedad.....	65

4.1.3 Valor de pH en pasta de los jales.....	65
4.1.4 Potencial de neutralización de los jales	66
4.1.5 Estimación de azufre total por oxidación con peróxido	66
4.1.6 Balance ácido-base	66
4.1.7 Cálculo de la densidad de partícula	67
4.2 Pruebas previas para determinar si el jal es compatible con una cubierta seca de hidróxido de calcio como aislante del oxígeno atmosférico y como material neutralizante	67
4.2.1 Estimación de la cantidad de material neutralizante que se coloca como cubierta seca sobre el jal	67
4.2.2 Estimación de la resistencia a la fractura y estabilidad de la cubierta seca sobre la superficie de los jales	69
4.2.3 Estimación de la factibilidad química de una cubierta neutralizante de hidróxido de calcio sobre la superficie de los residuos	70
4.3 Resultados de la operación de las celdas de humedad	72
4.3.1 Análisis de resultados de valor de pH en el sobrenadante.....	72
4.3.2 Análisis de resultados de valor de pH en el lixiviado	74
4.3.3 Análisis de resultados de conductividad eléctrica en el lixiviado	76
4.3.4 Análisis de resultados de concentración de sulfatos en el lixiviado.....	77
4.3.5 Análisis de resultados de concentración de hierro en los lixiviados	78
4.3.6 Análisis de resultados de concentración de calcio en el lixiviado.....	80
4.3.7 Análisis de resultados de concentración de cobre en el lixiviado	81
4.3.8 Análisis de resultados de concentración de plomo en el lixiviado.....	83
4.3.9 Análisis de resultados de concentración de zinc en el lixiviado	84
4.3.10 Análisis de resultados de concentración de plata en el lixiviado	86
4.4 Comparación de costos por tratamiento	87
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	91
5.1 Conclusiones	91
5.2 Recomendaciones.....	92
ANEXOS.....	93
ANEXO A-1 CELDAS DE HUMEDAD EMPLEADAS EN ESTA INVESTIGACIÓN	93
A-1.1 Celdas empleadas	93
ANEXO A-2 METODOLOGÍAS APLICADAS	95
A-2.1 Valor de pH en pasta	95
A-2.2 Método 9038 Sulfatos	96
A-2.3 Espectrometría de absorción atómica acoplada a flama.....	100
A-2.4 Análisis granulométrico de agregado fino y grueso.....	106
A-2.5 Potencial de neutralización	110
A-2.6 Densidad de partícula.....	114
A-2.7 Azufre total. Estimación por oxidación con peróxido	116
A-2.8 Balance ácido-base.....	119
ANEXO A-3 INFORMACIÓN GENERAL SOBRE LOS REACTIVOS QUÍMICOS UTILIZADOS EN EL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN.....	122
ANEXO A-4 TABLAS DE RESULTADOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICOS.....	129
A-4-1. Análisis de la varianza para los valores de pH y sulfatos obtenidos con un tratamiento con hidróxido de sodio a proporción de 1.0 y 0% en masa de los jales de este estudio.	130
Capítulo 5 Anexo 5 Estabilización de Residuos	153
A-5.1 estabilización de los residuos de caracterización.....	153
A-5.2 estabilización de los lixiviados	153

A-5.3 estabilización de los residuos de la determinación de sulfatos	155
A-5.4 disposición de los jales que se utilizaron en esta investigación	156
REFERENCIAS	157
ÍNDICE DE FIGURAS	
Figura 2.1 Diagrama de flujo de proceso de concentración por flotación que se aplica en la mina cooperante con esta investigación	21
Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.....	45
Figura 3.2 Esquema de las celdas de humedad	53
Figura 3.3 Celda de humedad modificada.....	53
Figura 3.4 Esquema del sistema difusor de aire en las celdas de humedad	54
Figura 3.5 Sistema de 16 celdas de humedad empacadas con jal intemperizado mezclado	55
Figura 4.1 Distribución del tamaño de partículas	65
Figura 4.2 Apariencia de la cubierta de material neutralizante sobre los jales:.....	69
Figura 4.3 Apariencia de la cubierta de material neutralizante sobre los residuos del proceso de flotación.....	69
Figura 4.4 Concentración de sulfatos	70
Figura 4.5 Valor de pH.....	71
Figura 4.6 Valor de pH en el sobrenadante en las celdas con carbonato de calcio.....	72
Figura 4.7 Valor de pH promedio en el sobrenadante en las celdas con carbonato de calcio combinadas con bisulfito de sodio	73
Figura 4.8 Valor de pH promedio en el lixiviado en celdas con carbonato de calcio.....	74
Figura 4.9 Valor de pH en el lixiviado en celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio	75
Figura 4.10 Conductividad eléctrica en las celdas con carbonato de calcio	76
Figura 4.11 Conductividad eléctrica en las celdas con carbonato de calcio bisulfito de sodio	77
Figura 4.12 Concentración de sulfatos en las celdas con carbonato de calcio.....	77
Figura 4.13 Concentración de sulfatos en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio ...	78
Figura 4.14 Concentración de hierro en las celdas con carbonato de calcio.....	79
Figura 4.15 Concentración de hierro en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio.....	79
Figura 4.16 Concentración de calcio en las celdas con carbonato de calcio.....	80
Figura 4.17 Concentración de calcio en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio.....	81
Figura 4.18 Concentración de cobre en las celdas con carbonato de calcio	82
Figura 4.19 Concentración de cobre en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio.....	82
Figura 4.20 Concentración de plomo en las celdas con carbonato de calcio	83
Figura 4.21 Concentración de plomo en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio	84
Figura 4.22 Concentración de zinc en las celdas con carbonato de calcio.....	85
Figura 4.23 Concentración de zinc en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio.....	85
Figura 4.24 Concentración de plata en las celdas con carbonato de calcio	86
Figura 4.25 Concentración de plata en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio.....	87
Figura A- 1.1 Celda vacía con medio de soporte	94
Figura A- 1.2 Interior de celda con jal y difusor de aire	94
Figura A- 1.3 Vista exterior de celda	94
Figura A- 4.1 Diagrama de caja y bigotes de los valores de pH obtenidos con el tratamiento de hidróxido de sodio.....	130
Figura A- 4.2 Diagrama de caja y bigotes de los valores de pH y concentración de sulfatos	132
Figura A- 4.3 Análisis estadístico para los promedios de pH en el sobrenadante	134
Figura A- 4.4 Análisis estadístico para los datos de pH promedio en el lixiviado de las celdas	136
Figura A-4.5 Análisis estadístico para conductividad eléctrica en los lixiviados.....	138

Figura A-4.6 Análisis estadístico para sulfatos solubles en el lixiviado.....	140
Figura A-4.7 Análisis estadístico para la concentración de hierro en los lixiviados	142
Figura A-4.8 Análisis estadísticos para concentración de calcio en los lixiviados.....	144
Figura A-4.9 Análisis estadístico para concentración de cobre en los lixiviados	146
Figura A-4.10 Análisis estadístico para concentración de plomo en los lixiviados.....	148
Figura A- 4.11 Análisis estadístico para concentración de zinc en el lixiviado.....	150
Figura A-4.12 Análisis estadístico para concentración de plata en el lixiviado	152
Figura 5.1 Estabilización de los lixiviados generados en las celdas de humedad.....	154
Figura A- 5.2 Estabilización de residuos de la determinación de sulfatos.....	155

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Constantes de equilibrio de apareo de iones en aguas sulfatadas	44
Tabla 3.1 Tamices de abertura y numeración utilizados en la granulometría de suelos	47
Tabla 3.2 Condiciones de operación de las celdas de humedad.....	60
Tabla 4.1 Valores de caracterización de los jales.....	67
Tabla 4.2 Determinación del valor de pH en pasta para diferentes proporciones de material neutralizante	68
Tabla 4.3 Comparativo de costos por tratamiento de los jales usando diferentes tipos de coberturas secas	88
Tabla 4.4 Diferencia de medias de las celdas con tratamiento con respecto a la celda de control ...	89
Tabla 3.1 Principales usos del carbonato de calcio.....	124
Tabla A- 2.1 Propiedades de las llamas	104
Tabla A- 2.2 Tamaño de muestra de agregados para ensayo	108
Tabla A- 2.3 Volumen y normalidad de ácido usado para cada calificación de silbido	114
Tabla A- 4.1 Análisis de la varianza para los valores de pH obtenidos con hidróxido de calcio a diferentes proporciones en masa con respecto a los jales	129
Tabla A- 4.2 Resultados de la prueba de intervalos múltiples	130
Tabla A- 4.3 Análisis de la varianza para los valores de pH y sulfatos disueltos obtenidos con hidróxido de calcio a diferentes proporciones en masa con respecto a los jales.....	131
Tabla A- 4.4 Resultados de la prueba de intervalos múltiples	131
Tabla A- 4.5 Resultados experimentales para valor de pH en el sobrenadante	133
Tabla A- 4.6 Promedio para el valor de pH en el sobrenadante entre las réplicas de celdas	133
Tabla A- 4.7 Resultados experimentales para valor de pH en el lixiviado	135
Tabla A- 4.8 Promedio para el valor de pH en el lixiviado entre las réplicas de celdas.....	135
Tabla A- 4.9 Promedio de los resultados experimentales para conductividad eléctrica en el lixiviado entre las réplicas de celdas	137
Tabla A- 4.10 Resultados experimentales para conductividad eléctrica en el lixiviado.....	137
Tabla A- 4.11 Resultados experimentales para concentración de sulfatos en el lixiviado	139
Tabla A- 4.12 Promedio de los resultados experimentales para concentración de sulfatos en el lixiviado entre las réplicas de celdas	139
Tabla A- 4.13 Resultados experimentales para concentración de hierro en el lixiviado	141
Tabla A- 4.14 Promedio de los resultados experimentales para concentración de hierro en el lixiviado entre las réplicas de celdas	141
Tabla A- 4.15 Resultados experimentales para concentración de calcio en el lixiviado	143
Tabla A- 4.16 Promedio de los resultados experimentales para concentración de calcio en el lixiviado entre las réplicas de celdas	143
Tabla A- 4.17 Resultados experimentales para concentración de cobre en el lixiviado	145

Tabla A- 4.18 Promedio de los resultados experimentales para concentración de cobre en el lixiviado entre las réplicas de celdas	145
Tabla A- 4.19 Resultados experimentales para concentración de plomo en el lixiviado.....	147
Tabla A- 4.20 Promedio de los resultados experimentales para concentración de plomo en el lixiviado entre las réplicas de celdas	147
Tabla A- 4.21 Resultados experimentales para concentración de zinc en el lixiviado	149
Tabla A- 4.22 Promedio de los resultados experimentales para concentración de zinc en el lixiviado entre las réplicas de celda.....	149
Tabla A- 4.23 Resultados experimentales para concentración de plata en el lixiviado.....	151
Tabla A- 4.24 Promedio de los resultados experimentales para concentración de plata en el lixiviado entre las réplicas de celdas	151

RESUMEN

Actualmente, la minería en México aporta muy poco al producto interno bruto nacional, PIB pero incide directa e indirectamente en la vida de millones de mexicanos, no sólo con la generación de fuentes de empleo sino con vías de comunicación, integración comunitaria y aportes a salud y educación. La industria en los últimos años ha mostrado modernización en sus procesos de extracción y transformación de los recursos minerales y, con el aumento de la producción, muestra una mayor generación de residuos. En México se ha generado por siglos una gran cantidad de residuos mineros que provocan contaminación. Entre estos residuos que contienen metales pesados se encuentran los jales, que son residuos sólidos que incluyen metales y metaloides potencialmente tóxicos, además de las sustancias químicas empleadas para los procesos de beneficio. Los jales con alto contenido de pirita tienen un gran potencial de generación de ácido debido a la oxidación natural que sufren cuando entran en contacto con el agua y oxígeno contenidos en la atmósfera. Un factor que limita la generación de drenajes ácidos es la presencia de minerales con capacidad neutralizante, siendo los de mayor importancia los carbonatos, cuya disolución es más rápida que la de la pirita. Algunos aluminosilicatos como la moscovita, albita y el feldespalto de potasio también pueden neutralizar la acidez aún cuando son menos eficientes que los carbonatos, ya que su disolución es más lenta. Dentro de los diversos métodos de control de los drenajes ácidos generados por los jales mineros se incluyen los que limitan el contacto de éstos con el oxígeno del aire y con el agua principalmente, mediante coberturas de muy diversos materiales. Estos sistemas de control pueden clasificarse en dos grandes grupos, coberturas secas y coberturas por inundación. En esta investigación se evaluó por medio de pruebas cinéticas en celdas de humedad la eficiencia de una cobertura seca de material neutralizante (calcita a 0, 1, 3.5, 5 y 10% con respecto a la masa de jal) y una cobertura seca de material neutralizante (calcita en las mismas proporciones con respecto a la masa de jal) combinada con sales de bisulfito de sodio (20 ppm con respecto a la masa de jal) como controladores de la generación de drenaje ácido de minas en residuos del proceso de flotación previamente intemperizados en celdas de humedad. Los resultados obtenidos indican que el drenaje ácido de mina generado en las celdas de humedad no se controla eficientemente a las condiciones probadas en el laboratorio. De acuerdo con los resultados obtenidos y sus análisis estadísticos y con base en las observaciones realizadas, la cobertura seca de material neutralizante con o sin bisulfito de sodio puede ser útil para neutralizar los sobrenadantes arriba de la superficie del lecho de jales pero, eventualmente estos se lixivian a través de los jales y se acidifican.

Palabras clave: Residuos sólidos de minas, *jales*, efecto de una cubierta de calcita, generación de drenajes ácidos, columnas de laboratorio

ABSTRACT

Nowadays, mining in Mexico contributes very little to the national gross domestic product but, directly and indirectly, affects the life of the inhabitants, not just with job generation, also with roads, community integration, and contributions to public health and education. The industry in recent times has shown modernity in its extraction and transformation process and, with the production an increase in the waste generation has occurred. In Mexico, a great load of mining wastes causing pollution has been generated by centuries. Among these wastes with heavy metals there are the mine tailings, which are solid wastes with metals and metalloids potentially toxic, in addition of the chemicals used in the enrichment process. Tailings with high pyrite content have a great potential of acid generation due to natural oxidation process that occur when they are in contact with water and oxygen in the atmosphere. A limiting factor for acid drainage generation is the presence of neutralizing minerals like carbonates, since its dissolution rate is higher than pyrite. Some aluminosilicates like muscovite, albite, and potassium feldspar may be able to neutralize the acidity but they are less efficient than carbonates because their dissolution rate is lower. Among acid drainage control methods studied are those that limit the atmospheric oxygen and water contact with the mine tailings using layers of different materials. Control systems can be classified in two big groups, dry coverage and flooded coverage. This research evaluated with humidity cells kinetic tests the behavior of a dry coverage (calcite in 0, 1.0, 3.5, 5.0, and 10.0% mass ratio) and a dry neutralizing coverage (calcite in the same mass ratios) combined with sodium bisulfite (20 ppm with respect to tailings mass) as acid mine drainage generation controllers. Results obtained show that acid mine drainage generated in humidity cells is not efficiently controlled in the laboratory conditions studied. According to the results obtained and the statistical analysis performed, and based in the observations, the neutralizing dry coverage with or without sodium bisulfite may be useful to neutralize water on the tailings surface but eventually when leached through the tailings is acidified.

Key Words: Mine tailings, *jales*, effect of a calcite covering, acid drainage generation, laboratory scale column

GLOSARIO DE TÉRMINOS

ABA	<i>Acid-Base Accounting</i> (por sus siglas en inglés, balance ácido-base)
Aditivado	Prueba experimental que conserva las condiciones a las que se llevará a cabo la reacción de control más los aditivos químicos evaluados
Agua tipo III	Agua preparada por destilación, intercambio iónico u ósmosis inversa y filtrada a través de una membrana de 0.45µm, con una conductividad final máxima de 0.25Sµcm ⁻¹
Blanco	Prueba experimental que sirve como control. Ésta se encuentra bajo las mismas condiciones de reacción pero sin ningún aditivo químico
Celda de humedad o celda húmeda	Reactor a nivel laboratorio en el cual se pretende emular las reacciones de oxidación natural de una muestra simple o compuesta en el ambiente en que se encuentra el residuo de mina mediante el suministro de aire húmedo o seco
“Compost”	Es el producto del proceso de degradación aerobia de la materia biodegradable. La descomposición se realiza principalmente por bacterias aerobias, levaduras y hongos, ayudada por el enfriamiento en las fases inicial y final así como por la presencia de una serie de organismos más grandes, como las lombrices, y otras familias que representan a las hormigas y los gusanos (EcologicoSi.com, disponible en http://www.ecologicosi.com/que-es-compostaje/88.html).
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua. Entidad federal mexicana encargada de fortalecer el desarrollo técnico y la autosuficiencia de los organismos operadores del país, a través de la aplicación de programas y acciones que impulsen el incremento en su eficiencia global y la prestación de mejores servicios. Incrementar la cobertura de los servicios de alcantarillado en el país, induciendo la sostenibilidad de los servicios. Disponible en http://www.conagua.gob.mx/Contenido.aspx?id=40c96271-294a-4839-988d-383ad2dec4a3 CONÓCENOS 1 0 0 0 0
DAM	Drenaje ácido de minas. Término usado para designar los lixiviados provocados por la oxidación de la pirita o material provenientes de presas de jales y actividades mineras, expuesto a condiciones ambientales
Drenaje ácido de roca (DAR)	Término utilizado para también designar el drenaje ácido de mina (DAM)
DOF	Diario Oficial de la Federación, que se encarga de la comunicación y difusión del gobierno federal de México
EPA	“Environment and Protection Agency” (Agencia de Protección Ambiental) es el organismo de los EEUU encargado de asegurar que todos los ciudadanos americanos estén protegidos de riesgos significativos a la salud humana y el ambiente en donde viven, aprenden y trabajan, con base en la mejor información científica disponible. Esta entidad genera leyes federales que protegen la salud humana y el ambiente
INE	“Instituto Nacional de Ecología” Organismo del gobierno federal mexicano encargado de generar y difundir conocimientos e información a través de investigación científica y aplicada y el fortalecimiento de capacidades, para apoyar la formulación de política ambiental y la toma de decisiones que promuevan el desarrollo sustentable. Disponible en http://www.ine.gob.mx/acerca/mision
INEGI	“Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática”, actualmente Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Organismo del gobierno federal mexicano que se encarga de generar información estadística e información geográfica
Intemperización o	Estas palabras no existen en el Diccionario de la Real Academia de la Lengua

intemperismo	Española sin embargo dentro de los círculos ambientales designan los procesos que ocurren sobre los materiales pétreos y suelos debido a los cambios climáticos (vientos, lluvia, diferencias de temperatura) y de organismos vivos (microorganismos, plantas, animales)
Jales	Del náhuatl “ <i>xalli</i> ”, arenas finas, designa los residuos de los procesos de concentración que por el proceso se han reducido a un tamaño de partícula muy pequeño (aproximadamente 0.254µm)
Licor verde	En la industria papelera se obtiene un subproducto como una mezcla inorgánica fundida y no quemada en los hornos del proceso de sulfatación y que se disuelve en una solución cáustica débil. A esta disolución se le conoce como licor verde y está compuesto principalmente por sulfuro de sodio disuelto y carbonato de sodio. Este licor se envía a la planta de recaustificación donde se clarifica y entonces reacciona con cal apagada para formar el licor blanco que se envía a otro proceso del que se obtiene hidróxido de sodio y carbonato de calcio que se utilizan en la producción de papel. Industria del papel y de la pasta del papel disponible en http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo3/72.pdf
Lixiviado	Líquido proveniente de los residuos, el cual se forma por reacción química, arrastre o percolación con agua, contiene, disueltos o en suspensión, componentes de los mismos residuos
Mena	Mineral metalífero, formado de dos partes; el mineral que es la especie de interés que se encuentra en estado sólido con una composición química definida y la ganga que es la parte sin interés económico
Mineral primario	Para esta investigación son los minerales depositados en condiciones iniciales en los jales
Mineral secundario	Mineral que se forma a partir de un mineral primario por reacción química con otros elementos o minerales a los que se encuentra próximo, que cristalizan como productos de las reacciones químicas de oxidación y neutralización, principalmente
Mineral terciario	Mineral que se forma a partir de un mineral secundario o las fases que se forman durante el secado de los jales y que afloran en la superficie de la presa
PA	Potencial máximo de producción de ácido
Pasivación, pasivar	La “pasivación” se refiere a la formación de una película relativamente inerte sobre la superficie de un material (frecuentemente un metal), que lo protege contra de la acción de agentes externos. Aunque la reacción entre el material y el agente externo sea termodinámicamente factible a nivel macroscópico, la capa o película pasivante no permite que estos puedan interactuar, de tal manera que la reacción química o electroquímica se ve reducida o completamente impedida (ASTM A 380 – 99, Standard Practice for Cleaning, Descaling and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment and Systems)
PROFEPA	Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. Organismo del gobierno federal mexicano que se encarga de atender y controlar el deterioro ambiental en todo el territorio de la república mexicana
SEDESOL	Siglas de la Secretaría de Desarrollo Social, un organismo gubernamental de México que tiene como principal función formular y coordinar la política social de la Nación
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Organismo del gobierno federal mexicano encargado de fomentar la protección, restauración y conservación de los ecosistemas, recursos naturales y bienes y servicios ambientales, con el fin de propiciar su aprovechamiento y desarrollo sustentable.

	Fomenta la protección, restauración de los ecosistemas, recursos naturales y bienes y servicios ambientales, con el fin de propiciar su aprovechamiento y desarrollo sustentable, entre otras funciones
Signo decimal	De acuerdo con las reglas para la escritura de los números y su signo decimal de la normativa mexicana, el signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero (DOF, 2009). Nota: En esta tesis se usará el punto decimal

CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

1.1 PROBLEMÁTICA

La minería es el primer eslabón de cualquier cadena productiva. Sin los minerales, el mundo actual es prácticamente impensable. Desde antes de la llegada de los españoles y durante el periodo de la Colonia, la minería representó el sustento del nuevo mundo. Actualmente es imposible imaginar un México moderno sin los recursos que aporta la minería (Reforma, 2009). La industria minera metálica se dedica principalmente a la extracción de cobre, zinc, plata y plomo (INEGI, 2005).

La industria en los últimos años ha modernizado sus procesos de extracción y transformación de los recursos minerales, aumentando la capacidad de extracción pero aumentando a su vez la cantidad de residuos (García-Meza, 2003). La industria minera en México ha generado por siglos una gran cantidad de residuos que provocan contaminación a lo largo de todo el país (INE, 2005). Con su actividad promueve la formación de alrededor del 65% del total de residuos industriales (SEDESOL, 1993).

El subproducto mayoritario del proceso de extracción de minerales son los jales o colas, los cuales generalmente se almacenan en instalaciones superficiales cubriendo grandes áreas. Éstas requieren de esquemas de deposición durante la operación y luego rehabilitación en el cierre para que no representen un problema al ambiente en los alrededores del sitio de confinamiento. Esto es, que el residuo sea estable y no contaminante, especialmente en el caso en donde los jales son potencialmente formadores de ácido. Económicamente es claro que el costo normal de gestión y rehabilitación de jales representa un pequeño porcentaje de los costos de operación, pero éste puede aumentar en más de cinco veces si la filtración excesiva necesita de recolección y tratamiento (Brett, 2009).

La norma oficial mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, define a los “jales” como “residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales” y a una “presa de jales” como “obra de ingeniería para el almacenamiento o disposición final de los jales, cuya construcción y operación ocurren simultáneamente” (DOF, 2004). La misma norma establece que: “Si se almacena temporalmente, la presas de almacenamiento temporal deben construirse con

una capa de material impermeable con un coeficiente de permeabilidad de 1×10^{-7} cm/s, o bien sobre un material sintético de rango equivalente que garanticen, en cualquiera de los casos, la impermeabilidad por un periodo de años igual o mayor a la vida útil de la obra, sin que se tengan riesgos de infiltración a los acuíferos”. (NOM – 141 – SEMARNAT – 2003).

La oxidación de estos jales, ocurre de manera natural en presencia de oxígeno y agua, produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico. Este proceso se acelera cuando se presentan bacterias capaces de catalizar estas reacciones y provoca la solubilización de cationes metálicos y metaloides “pesados” de los minerales, los cuales pueden lixiviarse y llegar a los cuerpos de agua (Audry y col., 2005), provocando una disminución en su valor de pH afectando la vida de la flora y fauna acuáticas. A este tipo de contaminación se le conoce como drenaje ácido de mina, DAM, o de roca, DAR. El DAM alcanza típicamente un valor de pH dentro del intervalo de 2.5 a 5.0, con altas concentraciones de metales pesados tales como el Fe ($10\text{--}2000$ mg L⁻¹), Zn ($2\text{--}1000$ mg L⁻¹), Cu ($0\text{--}100$ mg L⁻¹), Pb ($0\text{--}50$ mg L⁻¹) y Al ($0\text{--}200$ mg L⁻¹), usualmente asociados con el ión sulfato SO₄²⁻ (Aubé y Payant, 1997; Lee y Lee, 2004).

Los jales tienen un potencial de generar ácido así como las rocas residuales, aún cuando no forman parte de los residuos; los muros de las minas a cielo abierto y los trabajos subterráneos asociados con las minas subterráneas también tienen el potencial de generar drenajes ácidos de roca (EPA, 1994).

En el desarrollo de la presente investigación se toma como caso de estudio a los jales previamente intemperizados en celdas de humedad provenientes de una presa de jales de una mina de sulfuros masivos localizada en el Estado de México, la cual se encuentra fuera de operación desde 2008 y cuyos jales tienen un extraordinariamente alto contenido de pirita y prácticamente nula presencia de carbonatos que neutralicen la acidez generada por la oxidación de la pirita.

Actualmente, la planta cuenta con dos presas de jales: La presa de jales 1 actualmente fuera de operación y que contiene más de 5.5 millones de toneladas de jales (Lizárraga-Mendiola, 2008). Y la presa de jales 2, que entró en operación a principios de 2008 (Anónimo, 2007).

Se han realizado estudios sobre esta mina con enfoques, tanto de proceso (Pacheco-Gutiérrez, 2006; Velasco-Martínez, 2000), como ambientales (Cruz y col., 2006; González-Sandoval, 2006; González-Sandoval y col., 2009; Lizárraga-Mendiola, 2007; Martínez-Villegas, 2000).

A lo largo de estudios previos con base en celdas de humedad (González-Sandoval, 2010; González-Sandoval y col., 2009) se observó comportamiento oscilante errático del valor de pH el cual muestra ligeros aumentos y descensos y, cuando disminuye, lo hace de manera escalonada. Esto es, desciende, permanece constante y después vuelve a descender.

Para controlar la generación del drenaje ácido de mina se utilizan diversos métodos, los cuales van desde la inundación parcial o total de las presas de jales (Khozina y Sheriff, 2008) hasta colocar diversas cubiertas de materiales neutralizantes y aislantes del oxígeno atmosférico sobre la superficie de las presas, para hacer del oxígeno el reactivo limitante y generar menos lixiviados ácidos (Belzile y col., 1997, Harris y Megharaj, 2001, Zhang y col., 2003).

1.2 OBJETIVO

Determinar, mediante pruebas en celdas de humedad, si es o no adecuada la aplicación de dos tipos de cubiertas secas sobre jales intemperizados, una compuesta de calcita y la otra de calcita con bisulfito de sodio, para el control de la generación de drenajes ácidos.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Llevar a cabo un experimento en celdas de humedad cambiando la proporción de CaCO_3 combinada o no con sales de bisulfito de sodio evaluando su desempeño en el control de la generación de drenajes ácidos de mina
- b) Caracterizar al jal para obtener una referencia que indique la cantidad de material neutralizante a utilizarse y si éste es peligroso o no para el ambiente
- c) Determinar experimentalmente la proporción de material en la cubierta seca que garantice el consumo de la acidez así como la estabilidad de la cubierta en los jales comparando con los valores obtenidos de la caracterización
- d) Evaluar los costos por tratamiento

1.4 METAS

Las metas propuestas para alcanzar los objetivos planteados son:

1. Establecimiento de una línea de referencia, a partir de la caracterización de los jales, para la determinación de las cantidades de material neutralizante que se probaron en las celdas de humedad
2. Observación del comportamiento de parámetros como concentración de sulfatos, valor de pH y conductividad eléctrica en los lixiviados generados por los jales con alto contenido de pirita, cuando se coloca en su superficie una cubierta de carbonato de calcio con o sin bisulfito de sodio en diferentes proporciones.
3. Uso del contenido de metales como Fe, Pb, Ca, Cu, Zn y Ag en los lixiviados generados, como parámetros de comparación de las cubiertas secas.

1.5 ALCANCES

Esta investigación se aplica exclusivamente a los residuos mineros previamente intemperizados en pruebas de celdas de humedad, simulando condiciones de meteorización en campo.

CAPÍTULO 2 FUNDAMENTACIÓN Y ANTECEDENTES

En general, todas las etapas que conforman un proceso de extracción de mineral, exceptuando la planeación, que implica estudios preliminares, generan problemas ambientales de alto impacto. Para separar el mineral de todos aquellos materiales sin valor comercial se utilizan básicamente dos métodos: La flotación y la hidrometalurgia (Pacheco-Gutiérrez, 2006). En estas etapas indistintamente se generan aguas residuales, residuos peligrosos y emisiones a la atmósfera, creando grandes problemas de contaminación en todo el entorno de la mina. La industria minera en México ha producido una gran cantidad de residuos y sitios contaminados a lo largo de todo el país (INE, 2005), constituyendo alrededor del 65% de los residuos industriales (SEDESOL, 1993). Se desconoce el número exacto de sitios mineros, pero se estima que hay de 10,000 a 50,000 sitios abandonados o inactivos (Carrillo-Chávez y col., 2003).

2.1 PROCESO DE EXTRACCIÓN Y CONCENTRACIÓN DE MINERALES

La empresa minera cooperante con esta investigación se ubica en Zacazonapan, Estado de México, México. Se encuentra en operación en la zona desde 1994 y produce concentrados de sulfuros de zinc, plomo y cobre a partir de un yacimiento subterráneo de sulfuros masivos de origen vulcanogénico. Los sulfuros metálicos de mayor interés son, en orden ascendente de acuerdo a su abundancia, la calcopirita (CuFeS_2), la galena (PbS), la esfalerita (ZnS) y la pirita (FeS_2), este último, aún cuando por el momento no genera un interés económico, es significativo en la producción debido a que forma parte de los residuos generados por el proceso de flotación (Lizárraga-Mendiola, 2008).

El proceso de concentración que se emplea en la mina es por flotación, método que se acompaña de cinco etapas: Trituración, molienda, clasificación, espesamiento y filtración. En la última etapa se obtiene el concentrado con un contenido de humedad del 8%, forma en la cual es transportado al sitio de entrega. En la Figura 2.1 se presenta un diagrama de flujo general de este proceso, el cual ha sido descrito con detalle por Pacheco-Gutiérrez (2006).

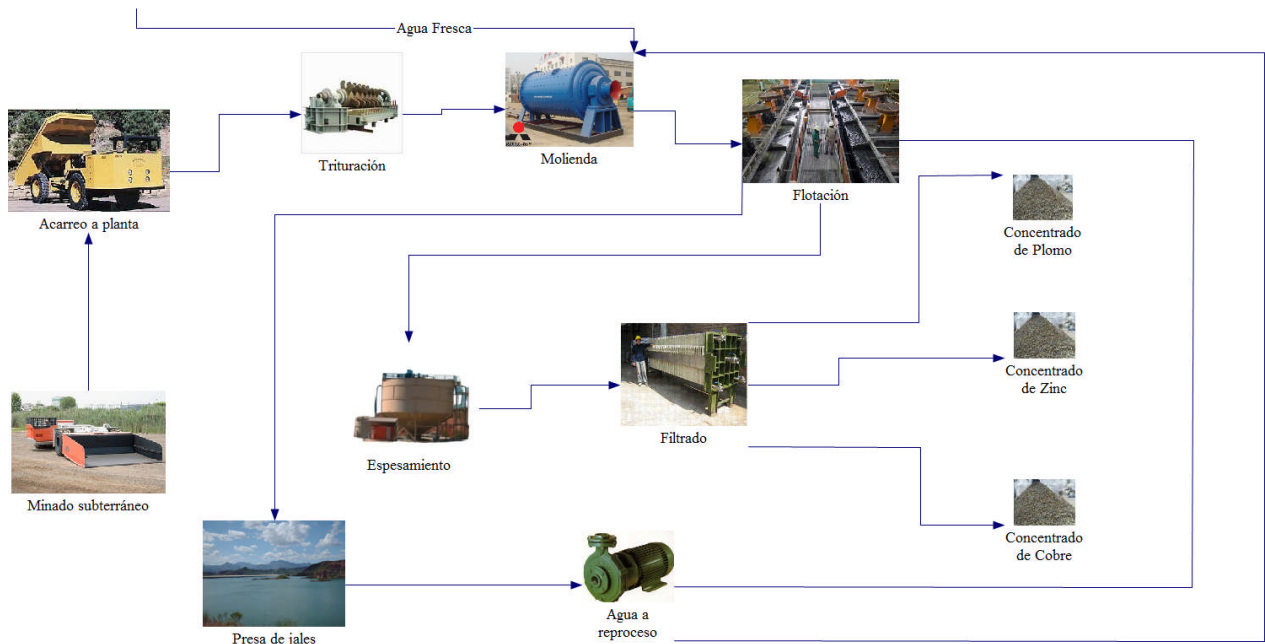


Figura 2.1 Diagrama de flujo de proceso de concentración por flotación que se aplica en la mina cooperante con esta investigación (Adaptada de Pacheco-Gutiérrez, 2006)

El mineral extraído se somete a un proceso de trituración para alcanzar un tamaño de partícula menor a 9.5 mm. La siguiente etapa es la molienda, en donde se lleva a cabo la reducción de partícula de 9.5 mm a 53 micrómetros (que es el tamaño de corte de la malla 270). A la salida de cada molino se cuenta con bombas centrífugas horizontales, las cuales envían la pulpa a 3 hidrociclones de 25 cm de diámetro para separar los finos de los gruesos. Para lograr dicha clasificación se utiliza agua de dilución hasta lograr una pulpa de 65% sólidos. Los finos resultantes de la clasificación (14% sólidos) son enviados por gravedad al circuito de flotación y los gruesos (86% sólidos) descargan sobre el cajón que alimenta al molino para formar el circuito cerrado de molienda. Con este tamaño se asegura una adecuada recuperación en el área de flotación.

Los finos son acondicionados con oxígeno para deprimir la pirita y se adicionan agentes espumantes los cuales se introducen al circuito de flotación de plomo. La galena (PbS) y la calcopirita (CuFeS_2) generalmente se separan primero en el proceso de flotación en un circuito de plomo, después de la depresión de la esfalerita y pirita por medio del cianuro, sulfito de sodio, sulfito de zinc, ferrocianuros y cianuros en combinación con sulfato de zinc o dextrina. El mineral recuperado en la espuma formada se analiza para saber la relación Pb:Cu. Si esta relación es de 4:1 se le agrega dióxido de azufre líquido y dextrina en un tanque acondicionador, con el fin de separar la mezcla

Cu-Pb llevándose a un circuito donde las colas son el concentrado de plomo y la espuma el concentrado de cobre.

Las colas del banco que extrae plomo-cobre son la alimentación al circuito de zinc, al cual se le agregan 1300 g ton^{-1} de cal, elevando el valor de pH para deprimir la pirita, sulfato de cobre y xantato isopropílico en los tanques acondicionadores para activar al zinc, obteniéndose así el concentrado de zinc y las colas.

El acondicionamiento para llevar a cabo la flotación de una mena de sulfuros es un proceso complejo que involucra varios fenómenos tanto físicos como químicos. En la mayoría de los casos, los minerales de interés no siguen el mismo comportamiento cuando se encuentran solos que cuando se encuentran en la mena. El proceso de acondicionamiento comienza en la molienda y termina en la celda de flotación cuando una partícula se adhiere a la burbuja de aire.

Cada uno de los productos de flotación mencionados se llevan a un espesador en donde se adiciona un agente floculante para ayudar a la sedimentación. La cantidad adicionada es de 2 g ton^{-1} . De allí pasa, posteriormente, a un filtro para eliminar la humedad en el producto hasta aproximadamente un 8%. Los concentrados se depositan en un patio techado y de aquí se realiza su embarque posterior a las distintas fundiciones. La producción mensual promedio de cada uno de los minerales es de 2,000 ton de concentrado de plomo, 4,500 ton de concentrado de zinc y 150 ton de concentrado de cobre (Pacheco-Gutiérrez, 2006).

Como resultado de este proceso de extracción y separación de los minerales se generan mensualmente alrededor de 40,000 ton de colas o jales con un alto contenido de pirita, los cuales se bombean, como una mezcla sólido-acuosa, a la presa de jales, que está construida sobre un lecho rocoso de basalto y sobre una cama de arcilla, con una profundidad máxima de alrededor de 100 m (Anónimo, 2007).

Las colas o jales se colocan en esta presa, se decantan y de esta forma se recupera el agua junto con los aditivos químicos residuales para después recircularse al proceso de flotación, por lo que, en principio, no hay una generación significativa de aguas residuales en esta fase del proceso.

Los jales de esta mina tienen la particularidad de tener concentraciones muy altas de pirita (alrededor del 50%) y presencia prácticamente nula de carbonatos, que son minerales con un alto poder de amortiguamiento de la acidez provocada por la oxidación de la pirita. Esto, aunado a la ausencia de carbonatos le proporciona un potencial generador de drenajes ácidos (González-Sandoval, 2010; 2006).

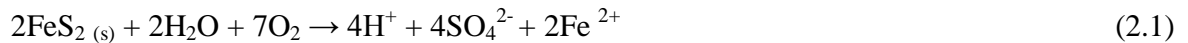
Es importante conocer el proceso de generación de drenajes ácidos así como los posibles mecanismos de neutralización que se llevan a cabo para, de esta manera, influir en las reacciones de formación de lixiviados provenientes de los residuos de la mina.

2.2 MECANISMOS DE OXIDACIÓN DE SULFUROS Y GENERACIÓN DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

En la naturaleza, los sulfuros ferrosos más abundantes son FeS (amorfo), la pirrotita, pirita y marcasita. Los sulfuros se caracterizan por su reactividad química con el agua y oxígeno disuelto a diferencia de los minerales no sulfurados. Esta reactividad se debe a la inestabilidad del azufre en los sulfuros. El ión sulfuro presenta el estado de oxidación más bajo del azufre, -2, que puede pasar a los estados de oxidación 0, +2, +4 y +6 dependiendo de la actividad de las demás especies químicas presentes. Los sulfuros más estables son la pirrotita ($\text{Fe}_{0.95}\text{S}$) y la pirita (FeS_2) (Faure, 1998).

Como ya se mencionó previamente, la extracción de algunos minerales está asociada con la extracción de grandes cantidades de material ocasionalmente con alto contenido de pirita, la cual no tiene un valor comercial en México por lo que en la industria mexicana es considerada como residuo. La pirita en los jales sufre un proceso de oxidación, la cual ocurre en presencia de oxígeno y agua, produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico. El proceso se ve acelerado por la presencia de bacterias que pueden provocar la solubilización de cationes metálicos y metaloides “pesados” de los minerales circundantes. Como resultado de sus procesos biológicos, estos metales y metaloides en solución pueden lixivarse y llegar a los cuerpos de agua (Audry y col., 2005) reduciendo su valor de pH y causando la muerte de la flora y fauna acuáticas, en primer lugar y afectando todo el medio en donde se encuentran estos residuos. A este tipo de contaminación se le conoce como drenaje ácido de mina, (DAM) o de roca (DAR).

La oxidación de los minerales de sulfuro de hierro consta de varias reacciones. Cada mineral tiene una rapidez de oxidación diferente. Los procesos involucrados en la oxidación de la pirita se indican en las reacciones 2.1 a 2.5 (Bullock y Bell, 1994; EPA, 1994):

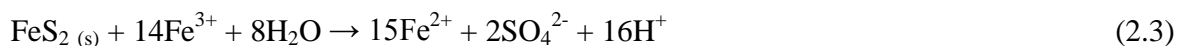


En la primera etapa, el azufre se oxida produciendo iones H^+ y sulfato, que son los productos de disociación del ácido sulfúrico en agua y también se forma el ión Fe^{2+} en solución. Esta característica le permite que siga reaccionando. Por otra parte, existe evidencia de que se presenta catálisis microbiana que incrementa la velocidad de reacción entre 25 y 34 veces (Younger y col., 2002).

Como segunda etapa, la oxidación del ión ferroso a ión férrico ocurre, lentamente a valores bajos de pH que se obtienen en la primera:



En la tercera etapa, el ión férrico producido entra en contacto con la pirita, y puede ocurrir la siguiente reacción en la que hay más disolución de la pirita:



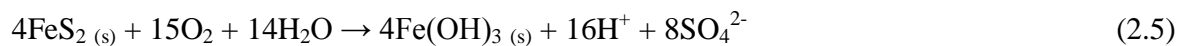
Esta reacción genera más ácido. Se han realizado algunos experimentos de oxidación de pirita en solución ácida y demuestran que la cantidad de sulfato producido es muy similar tanto bajo condiciones oxigenadas como en ausencia de oxígeno, lo que sugiere el rol predominante del ión Fe^{3+} en comparación con el oxígeno disuelto (Mazumdar y col., 2008). La disolución de la pirita por el ión férrico, en conjunción con la oxidación del ión ferroso constituye un ciclo de disolución de la pirita.

En la cuarta y última etapa, el ión férrico precipita como hidróxido de hierro como se indica en la siguiente reacción:



Este hidróxido precipitado se puede identificar en los fondos de las corrientes de agua como un depósito amorfo, de color marrón oscuro o amarillo-naranja, conocido como niño amarillo (en inglés *yellow boy*).

Las reacciones anteriores se pueden resumir en la siguiente, a valores de pH menores a 6.4 (Mendoza-Amézquita y col., 2006):



de donde se infiere que la pirita tiene un potencial generador de drenajes ácidos muy alto.

La rapidez de oxidación de la pirita es directamente proporcional a la temperatura, por lo que aumenta la rapidez de reacción en la superficie de las presas de jales durante los días soleados. También se ha observado que si se alternan largos periodos cálidos y secos con periodos de lluvias cortos pero intensos, la generación de drenajes ácidos de mina se presenta durante todo el año (Álvarez-Valero, 2007). La oxidación también se ve afectada por la estructura cristalina de la pirita, pues se observa que algunos minerales se oxidan más rápidamente debido a que tienen una mayor área específica (Weber y col., 2004), mientras que la pirita cristalina se oxida lentamente (Almeida y Giannetti, 2002).

Tanto el ión férrico como las bacterias actúan como catalizadores de las reacciones de oxidación jugando un papel significativo en la cinética de oxidación (Belzile y col., 1997; Edwards y col., 1998). La formación de ácido sulfúrico en la reacción inicial de oxidación y la consecuente disminución del valor de pH forman un ambiente favorable para la oxidación biológica de la pirita, la cual es cuatro veces más rápida que la reacción sin intervención de organismos microbiológicos a un valor de pH de 3 o menor (Younger y col., 2002). La rapidez de oxidación por el ión férrico es mucho mayor si ocurre a valores bajos de valor de pH y genera también más acidez e incluso se acelera más en presencia de bacterias como *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*, pudiendo incrementar la rapidez de oxidación en factores de 10^5 o 10^6 (Bigham y Nordstrom, 2000; Lacey y Lawson, 1979). Estas bacterias acidófilas litotróficas como

Thiobacillus ferrooxidans, (conocida actualmente como *Acidithiobacillus ferrooxidans*), *Leptospirillum ferrooxidans* y *T. thiooxidans* generalmente se detectan en los residuos de minas y lixiviados (Johnson y Hallberg, 2003). A valores de pH cercanos a 7, los productos intermedios de la oxidación de los sulfuros metálicos tales como el tiosulfato, politionato o azufre elemental pueden oxidarse biológicamente a ácido sulfúrico por bacterias moderadamente acidófilas oxidantes de azufre o compuestos azufrados tales como *T. thioparus*, *T. neapolitanus*, *T. novellus* y *Thiomonas intermedia* (Schippers y col., 2000).

Asimismo, se han hecho esfuerzos para proponer modelos de predicción del comportamiento de los jales. Todos se basan en la oxidación de la pirita y dan énfasis a la disponibilidad de oxígeno y sus mecanismos de transporte desde la superficie de los jales a todo el cuerpo del depósito (Ramos-Arroyo, 2004).

2.3 MECANISMOS DE NEUTRALIZACIÓN DE LOS LIXIVIADOS O DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

El factor principal que afecta la generación de drenajes ácidos es la presencia de minerales con capacidad neutralizante, siendo los de mayor importancia los carbonatos, cuya disolución es más rápida que la de la pirita. Algunos aluminosilicatos como la moscovita, albita y el feldespato de potasio también pueden neutralizar la acidez aún cuando son menos eficientes que los carbonatos, ya que su disolución es más lenta (Sánchez-España y col., 2005).

La reacción 2.6 muestra la neutralización con calcita (Evangelou, 1995).



La reacción 2.7 muestra la neutralización con dolomita (Evangelou, 1995).



Jambor y col. (2002) realizaron pruebas estáticas, para determinar la capacidad de neutralizar la acidez generada que tienen diferentes minerales de las clases de los feldespatos, piroxenos, olivinos, micas, etc. Ellos encontraron que, aunque existen variaciones entre las diferentes clases de muestras,

los iones calcio de las plagioclasas, pertenecientes a la clase de los feldespatos, tienen mayor potencial de neutralización que las especies de sodio. Por otra parte, las micas como la moscovita presentan bajo potencial de neutralización.

2.4 DESCRIPCIÓN DE LAS PRUEBAS ESTÁTICAS Y PRUEBAS CINÉTICAS

Los métodos utilizados para la predicción del potencial de generación de drenaje ácido de mina se clasifican en estáticos y cinéticos. Las pruebas estáticas predicen la calidad del drenaje por comparación entre el potencial máximo de producción de ácido generado en este caso a partir de las reacciones de oxidación de la pirita y el potencial máximo de neutralización debido a los minerales alcalinos capaces de neutralizar el ácido sulfúrico generado. Los métodos estáticos comúnmente utilizados se conocen como balance ácido-base (en inglés, *acid-base accounting*, ABA). Estas pruebas permiten hacer un análisis sencillo, rápido y poco costoso de las muestras para hacer una predicción preliminar de la calidad del agua (Coastech Research Inc., 1991). Algunos ejemplos de estos métodos han sido publicados por la EPA (1994).

Una vez que se ha determinado que los residuos mineros tienen un potencial significativo para generar acidez, se someten a pruebas cinéticas. La diferencia de éstas con las estáticas es que pretenden emular las reacciones de oxidación que ocurren de forma natural en el ambiente en que se encuentra el residuo. Estas pruebas requieren generalmente un mayor volumen de muestra y un periodo o lapso de tiempo más largo pero proporcionan información acerca de la rapidez de oxidación del mineral y de la producción de ácido, así como de la calidad del agua del drenaje ácido formado. Los métodos de pruebas cinéticas más utilizados son las pruebas de celdas de humedad y las pruebas de columna (González-Sandoval, 2010).

La prueba de celda de humedad lixivia una muestra de 200 g molida a menos de 2.38 mm en un contenedor plástico cerrado. La prueba típica dura diez semanas, las cuales se dividen en ciclos de siete días. La muestra puede inocularse con bacterias. En cada ciclo de siete días, durante los primeros tres días se circula aire seco a través del contenedor de muestra y aire húmedo en los siguientes tres días. En ambos casos, el aire fluye de la parte inferior de la celda y a través de la cama de jal hacia arriba. Al séptimo día, la muestra se enjuaga con 200 mL de agua destilada y pueden medirse valor de pH, alcalinidad, conductividad eléctrica, potencial de óxido-reducción. Se analizan también sulfatos y metales disueltos (Sobek y col., 1978).

En 1996, la ASTM publicó el método de prueba, D 5744-96, denominado “Método de prueba estándar para intemperización acelerada de materiales sólidos usando una celda de humedad modificada” y establece algunas diferencias con respecto al trabajo realizado por Sobek y col. (1978), como por ejemplo, la duración de la prueba. Ésta debe ser de 20 semanas, la muestra debe ser de 1kg y el volumen de agua de lixiviado es de 500 o 1000mL (ASTM, 2007).

Se ha propuesto por Cruz y col. (2006) una nueva técnica para estas pruebas, la cual consiste en el uso de la voltamperometría cíclica para evaluar la reactividad de los sulfuros, permitiendo, por medio de estas mediciones, comprender los procesos que afectan la oxidación de las muestras. Asimismo, sigue utilizándose el diseño experimental de las celdas de humedad de Sobek y col. (1978); e incluso otros investigadores como González-Sandoval (2006, 2010) y Lappako y Berndt (2009), han hecho modificaciones experimentales basadas en estos métodos para mejorar el desarrollo de las investigaciones en celdas de humedad.

2.5 MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR ASTM D 5744 – 07

El método de prueba estándar ASTM D 5744 – 07 para la intemperización acelerada de materiales sólidos utilizando una celda de humedad modificada (ASTM, 2007) es un procedimiento que acelera la rapidez natural de intemperización de una muestra de material sólido, de manera que los productos diagnósticos de intemperización se generen, colecten y cuantifiquen. Los productos solubles del intemperismo se remueven mediante la adición de un volumen fijo de agua para lixiviado, el cual se analiza semanalmente. La cantidad de muestra es de 1000 g y se utilizan 500 o 1000 mL de agua desionizada para la obtención de los lixiviados.

El propósito de este procedimiento es determinar: (1) El comportamiento ácido, básico o neutro de los lixiviados generados; (2) Si el efluente contiene cationes, un diagnóstico de la oxidación, (incluyendo metales traza) y aniones que representen productos solubilizados de la intemperización formados durante un intervalo específico de tiempo y (3) La rapidez a la que se liberan estos cationes y aniones bajo las condiciones controladas de la prueba.

Cada ciclo semanal consta de tres días en los que se hace circular aire seco (menos de 10% de humedad relativa) a través del material y otros tres días en que se utiliza aire saturado (95% de humedad relativa), seguidos del lixiviado con agua en el día siete. El propósito de circular aire seco durante tres días es evaporar el agua remanente en los poros de la muestra después del lixiviado semanal. Durante este periodo, la rapidez de difusión del oxígeno a través de la muestra puede incrementarse en varios órdenes de magnitud en comparación con la rapidez de difusión bajo condiciones más saturadas y, por tanto, ayudan a acelerar la oxidación abiótica de los sulfuros de hierro. Por otra parte, durante la etapa en que se adiciona aire saturado, aumenta la oxidación catalizada por bacterias al proveer un microambiente húmedo por toda el área superficial de la muestra. Este microambiente promueve la difusión de los productos de oxidación (por ejemplo, los productos de precipitación resolubilizados) y los subproductos metabólicos (por ejemplo, el ion férrico) entre los microorganismos y el sustrato sin saturar la muestra y afectar negativamente la difusión de oxígeno.

En la prueba se sugiere el análisis de los siguientes parámetros en los lixiviados, para llevar un control del comportamiento de los jales en las celdas de humedad:

- Valor de pH: para medir la capacidad de un ambiente para proporcionar protones (iones hidrógeno) a una base o de tomar protones a un ácido. El método también supone que el valor de pH de cada lixiviado refleja la interacción progresiva del agua intersticial con la capacidad amortiguadora y generadora de drenajes ácidos del material sólido bajo las condiciones específicas de laboratorio
- Conductividad eléctrica: mide la capacidad con la que un cuerpo permite el paso de la corriente eléctrica a través de sí. De forma indirecta proporciona datos de la cantidad de iones presentes en el drenaje ácido.
- Acidez: Proporciona información relativa a la capacidad de la solución para reaccionar con bases.
- Concentraciones de aniones y cationes y concentraciones de metales: Proporciona información importante para inferir el posible desarrollo de las reacciones que se están llevando a cabo en los jales por efectos de la intemperización. Se consideran como determinaciones críticas las concentraciones del anión sulfato y cationes de toda especie de hierro, porque su rapidez de liberación son medidas indirectas de la rapidez de oxidación de los minerales de sulfuros de hierro (Edraki y col., 2005). La determinación de metales normalmente se realiza mediante técnicas de

absorción atómica acoplada a plasma, aunque también se ha experimentado con técnicas de voltametría para su determinación, incluso en campo (Brown y col., 2005).

2.6 DISPOSICIÓN DE LOS JALES Y CONTROL DE LA GENERACIÓN DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA Y MÉTODOS DE CONTROL DE LIXIVIADOS ÁCIDOS

La disposición de los jales en una forma ambientalmente correcta y costeable puede controlar la generación de DAM. Anteriormente, los jales de la empresa cooperante sólo se disponían en la presa que en algún momento del proceso servía para decantar los jales del agua y a esta recircularla al proceso. Bajo esta metodología, llegó el momento en que la presa terminó totalmente llena de residuos. Se construyó una nueva para realizar la separación. Los jales que permanecen contenidos en la presa se están meteorizando, generando, cuando las reacciones de oxidación de los residuos lo propician, drenajes ácidos de mina.

Debido a esto es necesario llevar a cabo un control del impacto ambiental lo que es un reto importante para la industria minera (Elberling y col., 2003). En el caso de las minas en operación o próximas a su cierre, la prevención es de suma importancia para evitar la oxidación de los jales. La mejor forma de hacerlo depende de las condiciones climáticas del sitio, la posible aplicación de otros residuos y los recursos disponibles, tanto materiales como económicos, así como las exigencias legislativas de la zona. Se ha indicado que el manejo de los aspectos ambientales de una mina de carbón puede ser tan costoso como la misma extracción del carbón, y la disminución del DAM actual es con mucho, un problema más importante que la planeación para evitar el problema (Evangelou, 1995).

Los métodos de control para los drenajes ácidos de mina que se aplican actualmente tienen como principal finalidad aislar a los jales del contacto con el oxígeno del aire para, de esta manera, no propiciar la reacción de oxidación de la pirita. Con ello se evita la formación del lixiviado de metales por el ácido formado durante las reacciones de oxidación de la pirita (ver ecuaciones 2.1 a 2.5). Algunos métodos están enfocados en el tratamiento por neutralización de los lixiviados resultantes (Gibert y col., 2005; Chtaini y col., 2001; Nyavor y Egiebor, 1995). También se han desarrollado métodos microbiológicos tales como el uso de bacterias inmovilizadas, para oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+} , y así favorecer su precipitación con la posterior adición de carbonatos (Wood y col., 2001). Otras opciones son reactores con bacterias sulfato-reductoras, aplicación de humedales

artificiales (Woulds y Ngwenya, 2004), humedales de “compost” anaerobio (Viñas y López-Fernández, 1994). El congelamiento es otra forma de reducir la oxidación de los jales (Elberling, 2001).

Se han realizado también múltiples investigaciones sobre cubiertas aislantes para los jales con diversos materiales como por ejemplo, barro, lodos municipales, mezclas comerciales de jales, bentonita, polímeros (Alakangas y Öhlander, 2006), reforestación utilizando biosólidos municipales (McNearny, 1998), entre otros. Se ha propuesto también el uso de bacterias como *Leptospirillum ferrooxidans* para eliminar la pirita presente en los residuos de las minas de carbón (Vardanyan y Akopyan, 2003).

Existen algunas patentes en las cuales se utiliza la protección electroquímica que proporciona una solución de ingeniería nueva y efectiva al problema de drenajes ácidos de mina. Esta nueva tecnología puede complementar las estrategias convencionales o puede utilizarse por sí sola para reducir los drenajes ácidos de mina. Mediante el uso de la electroquímica, la estabilidad termodinámica de los minerales ricos en sulfuros se mejora significativamente. Esto es posible debido a que los minerales ricos en sulfuros tienen propiedades semiconductoras. Se usa la polarización electronegativa para prevenir la oxidación de depósitos minerales ricos en sulfuros de una manera similar a la que se utiliza en la protección catódica de las estructuras de acero. La polarización catódica lleva a la reducción electroquímica *in situ* del oxígeno y la inter-fase suelo/jal y cambia el potencial redox del mineral sulfuroso a un campo estable en donde la oxidación no se favorece termodinámicamente (Brousseau y col., 2004).

También se ha empleado como control de los drenajes ácidos de mina, la oxidación de los sulfuros antes de depositarlos en la presa de jales por medio de un reactor aireado y con hidróxido de calcio. Los sulfuros se oxidan a sulfatos y entonces se envían a las presas de jales en donde ya no generan lixiviados ácidos. Actualmente, los métodos de control para drenajes ácidos de mina pueden clasificarse en dos grandes grupos, los de cobertura seca y la gestión por inundación de los vertederos de jales.

El método de control por inundación consiste en cubrir con una capa de agua de profundidad calculada, a los depósitos de jales de forma que el oxígeno sólo se limita a la cantidad que tiene el

agua disuelta, por lo que la generación de drenajes ácidos de mina se ve limitada por esta pequeña cantidad de oxígeno presente en el agua (Brett y col., 2009).

La principal desventaja de estos métodos de remediación es que requieren de condiciones ambientales y climatológicas muy específicas que hagan de ésta una opción física, técnica y económicamente aplicable, ya que requiere de lugares con condiciones de precipitación pluvial muy alta y evaporación muy baja (Brett y col., 2009). Obviamente, si se tienen bajos niveles de precipitación pluvial y altos intervalos de evaporación, la presa no permanece inundada por un periodo prolongado, lo que hace necesario un programa que restablezca el nivel original de inundación de la presa.

Las coberturas secas consisten en un recubrimiento con materiales residuales o de muy bajo costo que tienen un alto poder de neutralización, que reaccionará con los ácidos formados durante la oxidación de los jales evitando de esta forma la disolución de los metales y, por lo tanto, su incorporación a los cuerpos de agua subterráneos y superficiales (Nahir y col., 2009). O bien la cobertura seca tiene como propósito formar una capa pasivadora o blindaje de la superficie activa del jal, que tiene como propósito recubrir las partículas activas a la generación del drenaje ácido con una cubierta inerte y de esta forma evitar la oxidación posterior de todo el jal y, por consiguiente, el drenaje ácido de mina (Miller y col., 2009). Los materiales residuales que pueden utilizarse como neutralizantes de los drenajes ácidos de mina pueden ser: cenizas volantes provenientes de las centrales termoeléctricas, lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales y licor verde (que consta de una solución de sulfito de sodio y carbonato de sodio) de la industria del papel (Maurice y col., 2009) e, incluso, puede ser el mismo material extraído de la mina pero que ya ha sido oxidado y que además puede crear una capa pasivadora en la superficie de los materiales residuales provenientes de la mina.

2.6.1 Control de DAM por inundación

Una de las formas más comunes para controlar los drenajes ácidos generados por los jales es la inundación, ya sea en presas expresamente construidas (Khozina y Sheriff, 2008; Peacey y Yanful, 2003) o en ambientes marinos (Powell y Powell, 2001). Proteger al ambiente y la calidad del agua ha sido la principal directiva para el desarrollo de coberturas por inundación, en algunos lugares, en

donde la alta incidencia de precipitación y baja evaporación de esas regiones niegan la posibilidad de contener escurrimientos de los sitios mineros. Si los jales se exponen y oxidan, el ácido generado y los metales disueltos necesitan neutralizarse antes de incorporarse al ambiente para que los lodos generados queden almacenados en forma segura a perpetuidad. La industria minera de estos sitios ha adoptado el método más económico y ambientalmente compatible para prevenir la oxidación de los jales sulfurosos utilizando coberturas acuosas (Brett y col., 2009).

El inundar jales mineros parcialmente oxidados con el propósito de mitigar la oxidación futura de los minerales sulfurosos y la generación de drenajes ácidos por lo general es precedido por el tratamiento con remediaciones alcalinas para prevenir la liberación de acidez previamente acumulada a la cubierta de agua. Se han realizado trabajos que comparan la habilidad de la calcita (CaCO_3) y la cal hidratada Ca(OH)_2 , como las dos enmiendas más comunes, para estabilizar y mantener las condiciones de valor de pH y concentraciones de metales disueltos dentro de intervalos ambientalmente aceptables en periodos largos. Se han obtenido los valores iniciales de valor de pH más altos con la cal hidratada, el valor de pH de los jales tratados con cal decrece con el paso del tiempo. Esto se atribuye a la baja capacidad amortiguadora de los jales tratados con cal y al consumo de los iones hidróxilo por la disolución de los minerales de oxihidróxidos de hierro insolubles en agua (Dold, 1999).

La inundación de las presas de jales para limitar la oxidación de sulfuros proporciona un hábitat para organismos acuáticos tales como plantas, plancton, insectos, y peces, los cuales pueden tomar metales y por lo tanto ser amenazas para los ecosistemas locales e influenciar el ciclo de los elementos en la biogeocenosis. Recientemente, se ha observado un amplio interés hacia la biohidrometalurgia (Khozina y Sheriff, 2008). La importancia de esta técnica para el biotratamiento de metales resulta de su habilidad para tomar la mejor ventaja de fuentes minerales que de otra forma podrían no ser adecuadamente recuperados, principalmente debido a razones económicas (de procesos convencionales) y el desarrollo de protección al ambiente.

Esta tecnología, en particular, se está considerando como una de las soluciones de muchos de estos problemas, permitiendo el uso racional de los residuos minerales y en gran medida una reducción de la contaminación ambiental. Se crea una posibilidad realmente económica de recuperación de metales con la correspondiente purificación de residuos industriales que contienen metales pesados.

Los efluentes altamente ácidos que se generan pueden en parte ser reciclados o fácilmente neutralizados (Duarte y Costa, 2005).

Para el caso de estudio, la inundación no es factible debido a la configuración de la presa y la limitada disponibilidad de agua, además de alta evaporación en la zona, por lo que se considera, con la información disponible, que el uso de una cubierta seca es el método de control de lixiviados ácidos más adecuado para climas trópico-secos (González-Sandoval, 2010).

2.6.2 Control de DAM por cubiertas secas

Las coberturas secas utilizan una gran variedad de materiales residuales con un alto poder neutralizante o que tienen una notable estabilidad química de forma que neutralizan a la acidez generada o limitan la reacción de oxidación por medio de la dilución del material residual proveniente de la mina (Newschütz y col., 2009).

Las coberturas con materiales residuales se realizan a fin de prevenir la erosión eólica y el ingreso directo de las partículas tan finas de jal seco a los organismos animales y para reducir su infiltración. La selección de un diseño específico para cada área de residuos tendrá su base en un análisis de costo-beneficio. Los residuos más reactivos generalmente son los que tienen las cubiertas más delgadas. Para la clausura de las presas de jales las áreas cubiertas se reforestarán y se requerirá de mantenimiento hasta que se estabilice la vegetación. Los canales de agua superficial en las áreas cubiertas requerirán de mantenimiento continuo a lo largo de un periodo prolongado (Nahir y col., 2009).

La técnica de solidificación y estabilización es un método usado para unir físicamente los contaminantes en un residuo y prevenir sus lixiviados al ambiente. El licor verde es un producto residual con muy baja conductividad hidráulica. Las propiedades químicas e hidráulicas del licor verde lo hacen idóneo para cubrir depósitos de jales, para dificultar la infiltración del agua y/o para neutralizar químicamente los jales oxidados para estabilizar los residuos y prevenir el lixiviado de metales (Maurice y col., 2009). El licor verde tiene un potencial para usarse en el recubrimiento de depósitos de jales si se le mezcla con cenizas volantes. Sin embargo, el proceso de sulfatación de la pulpa no se controla para asegurar la calidad del licor verde sino la de la pulpa de papel. Aún así, los estudios de caracterización indican que cumple con los requerimientos de hidráulica y

conductividad. Los lotes con un alto contenido de cal (en fase seca) pueden poner en peligro la integridad de la cubierta y las aplicaciones de licor verde para cubrir las presas de jales.

La combinación entre el uso de materiales residuales neutralizantes y la formación de suelo para crear una capa de cobertura seca para las presas de jales es también otra opción de remediación de estos sitios de recepción de residuos de la industria minera. Siguiendo esta técnica, por lo general, se coloca una capa de material neutralizante que tenga un efecto de cementación como las cenizas volantes de las termoeléctricas para dar sustento al nuevo suelo formado e incluso para permitir el paso de máquinas de gran tamaño para poder hacer el recubrimiento con lodos que proporcionarán, en un principio, los nutrientes necesarios para el desarrollo de las nuevas especies vegetales (Newschütz y col., 2009). Las cubiertas de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales y cenizas volantes pueden disminuir la liberación de metales de los jales comparados con los sitios de disposición que se dejan descubiertos.

Un efecto negativo es que, grandes cantidades de nitrógeno de los lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales pueden lixiviarse al jal y promover la proliferación de microorganismos que generen drenajes ácidos. Aunque el lixiviado de metales y nutrimentos puede disminuirse por la presencia de plantas, en particular por aquellas de crecimiento rápido, es importante evaluar estas opciones primero a escala piloto y prototipo para corroborar su bondad (Newschütz y col., 2009).

Otra opción de cobertura seca es promover la formación de suelo sobre las presas de jales y reforestar con plantas tolerantes a metales para que una vez establecidas realicen un trabajo de fitorremediación. Así, aunado a la limitación de la disposición de oxígeno en la presa de jales también se extraen los minerales por medio de las especies vegetales que se desarrollan en la nueva capa de suelo formada (Mphephu, 2004; Newschütz y col., 2009). Sin embargo, los jales tienden a poseer baja fertilidad y pobres propiedades físicas con respecto a las requeridas para el desarrollo de plantas (Ruiz-López, 2009). De acuerdo con algunos estudios, la adición de algunos correctores orgánicos, por ejemplo, los lodos residuales de las plantas de tratamiento de aguas servidas, “compost” (la composta, en México) y la turba, puede mejorar las propiedades físicas de los jales, debido a que la materia orgánica aumenta la agregación de los minerales en el suelo y la capacidad de retención de agua del mismo (Forsberg y Ledin, 2002).

La agregación del suelo y la estabilidad de los agregados son las propiedades físicas principales para evitar la erosión por viento y agua, pues afectan la susceptibilidad contra el impacto de las gotas de lluvia, corrientes de agua y, por consecuencia, contra la erosión del jal y el suelo. Además, como los problemas en el jal y el suelo ocurren como resultado de factores preponderantemente físicos, entonces los problemas físicos deben corregirse antes de los químicos. De esta manera, la mejora de las propiedades físicas de los jales y suelos aumenta la aireación y reduce el anegamiento, lo que disminuye la acidez. Es importante señalar que, para las plantas, los jales no aportan nutrientes (Harris y Megharaj, 2001).

Algunas investigaciones han mostrado que los lodos que provienen de plantas tratadoras de aguas residuales, aplicados como remediación de suelos muy pobres, dan como resultado una mejora inmediata de sus condiciones físicas, aumentando la cantidad de agua en él así como la retención, capacidad de intercambio de cationes y percolación de agua. En investigaciones previas (Harris y Megharaj, 2001) encontraron que la proporción de agregados estables para los tratamientos con lodos fue de 34% comparados con 17% en jales y suelos sin ningún tipo de tratamiento. El incremento persiste por al menos seis meses. Se han usado lodos del tratamiento de aguas residuales para acelerar la estabilización y crecimiento de plantas asegurando una productividad por largo tiempo.

Los elementos que permiten la formación de suelos consisten principalmente de lodos provenientes de plantas tratadoras de aguas residuales que proporcionan soporte y nutrientes a las especies vegetales que se asientan en el nuevo suelo formado. Una forma de estabilizar los jales y evitar la erosión del agua y viento es hacer proliferar vegetación tolerante a los metales sobre el depósito de residuos.

El uso de cubiertas secas de hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , ha recibido algunas críticas debido a que en apariencia acelera la reacción de oxidación de los jales lo que lleva a la formación de los drenajes ácidos provenientes de los residuos del proceso de flotación (Dold, 1999). Por el contrario, el valor de pH de los jales tratados con calcita aumenta inicialmente y entonces permanece estable a un valor de pH aproximado de 6.7.

Este comportamiento del valor de pH se debe a la baja reactividad de los oxihidroxisulfatos con la calcita, al incremento de la capacidad amortiguadora proporcionada por los iones carbonato y a la disolución incompleta de la calcita. Se ha encontrado preferencia por el uso de la calcita sobre la cal por mantener por un mayor tiempo condiciones de valor de pH neutras en los jales tratados. A excepción del zinc, se han registrado concentraciones de metales disueltos aceptables con los jales tratados con calcita (Catalan y col., 2002).

La enmienda con cal es un método común para la neutralización de la acidez acumulada y la inmovilización de metales en jales mineros oxidados. Se han llevado a cabo estudios que evalúan la reactividad de los productos sulfurosos oxidados y en ellos se ha observado que la mayoría de los mecanismos de consumo de alcalinidad se debe a la reacción de oxihidroxidosulfatos de hierro insolubles en agua (incluyendo la jarosita de potasio, sodio, y ácida así como la schwermanita) con cal a la forma de oxihidróxidos de hierro (incluida la goetita) y yeso. La capacidad de intercambio de cationes de los jales oxidados contribuye en una menor proporción al consumo de alcalinidad (Catalan y Yin, 2003).

Algunos autores, como Catalan y Yin (2003), sugieren que las cubiertas secas que utilizan como material neutralizante cal son adecuadas y que previenen eficientemente la generación de drenajes ácidos de mina, aunque también mencionan que después de periodos de tiempo prolongados los valores de pH decrecen. Esto lo atribuyeron a la baja capacidad amortiguadora de la cal en los tratamientos de jales y al consumo de iones hidróxido debido a la disolución de minerales de oxihidroxisulfatos de hierro insolubles en agua. En contraste, el valor de pH de los jales tratados con calcita aumenta inicialmente y entonces permanece estable aproximadamente a 6.7. El comportamiento de estos valores de pH se debió a la baja reactividad de los oxihidroxisulfatos de hierro con la calcita, al aumento de la capacidad amortiguadora proporcionado por los iones bicarbonato y la incompleta disolución de la calcita.

La cal es un agente común en los circuitos de flotación para favorecer la flotación de la pirita mediante el incremento del valor de pH a 10.5, interacciona con la acidez como se muestra en las reacciones 2.7 y 2.8.





La cal tiene una solubilidad en agua de 0.165g/100g a 20°C por lo es arrastrada por el agua. En este caso su papel neutralizador, del ácido producido en los jales, puede ser menor comparado con la capacidad neutralizadora cuando no hay arrastre (Dold, 2009).

Los carbonatos terrestres son fuentes poco costosas de alcalinidad para el control de los drenajes ácidos. Sin embargo, la efectividad de los carbonatos en el control de los drenajes ácidos ha sido en algunos casos controvertida. Los carbonatos son conocidos por tener un efecto reductor en la producción de ácido a partir de la oxidación de la pirita por la limitación del ión Fe (III) en solución, pero también son conocidos por permitir la oxidación de la pirita de forma química (Evangelou, 1995).

La calcita está disponible en la mayoría de las áreas mineras y tiene una ventaja considerable de costo sobre otros materiales alcalinos. Sin embargo, la calcita no es tan efectiva en el control del DAM como uno esperaría debido a su baja solubilidad en condiciones de equilibrio cerca de la neutralidad y su tendencia a cubrirse con precipitados de hidróxido de hierro, debido a la adsorción superficial de Fe (II) seguida de la oxidación a Fe (III). Cuando las aguas de la mina enriquecidas con el hierro entran en contacto con la calcita en un ambiente oxidante, la calcita se cubre rápidamente con precipitados de hidróxido férrico. La rapidez de disolución de la calcita se inhibe y la producción de alcalinidad se ve disminuida significativamente (Evangelou, 1995).

Hay tres mecanismos mediante los cuales los carbonatos pueden controlar la oxidación de la pirita. El primer mecanismo involucra la precipitación del Fe (III) (un agente oxidante de la pirita) como un oxihidróxido. El segundo mecanismo involucra el incremento del valor de pH lo suficiente (6.1 a 8.4) de forma tal que la oxidación microbológica disminuye. El tercer mecanismo involucra la formación de una capa de óxido de hierro en el mineral inhibiendo la difusión del oxígeno para la oxidación de la pirita (Evangelou, 1995). La pirita tiene una solubilidad de 0.014g en 100g de agua fría y 0.02g en 100g de agua caliente (Perry y Green, 2008).

Actualmente se insiste en que cada nuevo desarrollo de complejos mineros debe llevar implícito el manejo y gestión de sus residuos, tanto durante la operación como en el proceso de cierre ya que una buena planeación de la gestión de los residuos lleva a una disminución en el costo de la misma, lo que hace más accesible económicamente la operación de los nuevos complejos mineros. De esta manera debe pensarse en sistemas de recuperación y gestión integral del agua, prevención de la formación de drenajes ácidos de mina, sistemas de manejo de sólidos residuales, circuitos de recuperación de los metales de interés y sistemas que prevengan la descomposición de las rocas provenientes de la mina, por ejemplo, con un sistema de recubrimiento de éstas por debajo de capas de jales ya oxidados.

2.6.3 Control de la corrosión usando bisulfito de sodio

Cuando el agua se usa en la industria de proceso se trata para eliminar o reducir el oxígeno contenido en ella ya que es sumamente corrosivo. Un ejemplo clásico es el tratamiento del agua para caldera así como el agua de inyección utilizada para la recuperación secundaria del petróleo. Por muchos años, ha sido costumbre el tratar las aguas de uso industrial que contienen oxígeno con bisulfitos inorgánicos como el bisulfito de sodio o el bisulfito de amonio. La reacción del bisulfito con el oxígeno en estas aplicaciones industriales requiere de ocho partes por volumen de bisulfitos solubles en agua que se añaden por una parte por volumen de oxígeno molecular contenido en el fluido a tratarse (Stanford y col., 1978).

Específicamente para las tuberías que transportan agua en los procesos de refinación del petróleo se utiliza un producto para disminuir el contenido de oxígeno disuelto en agua, ya que su presencia (en conjunto con otros factores) afecta seriamente la estructura de las tuberías al incrementar potencialmente la corrosión. Al aumentar la concentración de CO_2 en el agua el valor de pH disminuye; cuando el O_2 aumenta, éste reacciona con los iones OH^- . En ambos casos ocurre la despolarización del área catódica (IMP, 2005).

Por otro lado, es práctica común en algunos sistemas de flujo de agua, evitar los efectos de la corrosión por medio de aditivos químicos que disminuyen la concentración de oxígeno en el influente, estos aditivos químicos consisten principalmente de bisulfito de amonio (IMP, 2005). Cuando estos aditivos químicos se aplican en el control de drenajes ácidos en las presas de jales que han salido de operación; interactúan con todas las moléculas de oxígeno disponibles, por lo que no

es conveniente que permanezcan en contacto con la atmósfera, así que se colocaron por debajo de una capa de material neutralizante que neutraliza a la acidez generada en los jales al tiempo que limita el transporte de oxígeno hacia el interior de los jales.

2.7 PERFILES DE OXIDACIÓN EN UNA PRESA DE JALES

Se han hecho estudios de los diferentes grados de oxidación de los minerales sulfurosos en los jales, pirita y pirrotita, de acuerdo con la profundidad. Por ejemplo, los primeros 15 cm de jales estos compuestos sulfurosos han sido consumidos en su mayor parte. La oxidación de los sulfuros se considera como el proceso dominante por el cual los jales superficiales y los minerales sulfurosos son oxidados. El frente de oxidación de los sulfuros se extiende de 0.4 a 1.4m de profundidad siendo más perceptible en la parte central de la presa, lo que puede explicarse mediante el contenido de humedad de los jales. Un alto contenido de humedad impide el transporte de oxígeno en los poros limitando la oxidación de los sulfuros mientras los procesos de oxidación alcanzan mayores profundidades cuando los jales son menos húmedos (Placencia-Gómez y col., 2010).

Las observaciones realizadas por Placencia-Gómez y col. (2010), reportan que aparecen capas cementadas en la parte baja del frente de oxidación en la zona central de la presa que puede desacelerar el movimiento descendente del propio frente de oxidación. En las capas cementadas, los metales pesados se retienen en forma de oxihidróxidos de hierro precipitados principalmente, pero también se presentan otros precipitados secundarios. Bajo condiciones ácidas, los precipitados secundarios pueden re-disolverse y liberar metales al agua retenida en los poros. Conforme la oxidación progresa, se espera que las capas cementadas tengan un desplazamiento hacia abajo.

La difusión unidimensional del oxígeno molecular en los jales se considera como el transporte dominante del O_2 en los residuos, el cual es proporcional al gradiente de concentración del gas y el coeficiente efectivo de difusión de los jales. Es por esto que, debido a la difusividad muy reducida en el agua comparada con el aire, tanto la disposición subacuática de los jales y las barreras húmedas se consideran entre las tecnologías de control del DAM más naturales y económicas para muchas regiones geográficas (Elberling y col., 2003).

De acuerdo con el trabajo desarrollado por Elberling y col. (2003) puede suponerse que la difusión del oxígeno puede describirse por la primera ley de Fick y que el flujo de oxígeno a través de la

superficie ha alcanzado el estado de equilibrio antes de las mediciones que ellos realizaron, así como la oxidación del sulfuro como una reacción de primer orden siendo éste el único proceso consumidor de oxígeno. Las pruebas de laboratorio del método revelan que el consumo de oxígeno en el perfil completo de los jales se describe satisfactoriamente por el flujo a través de la superficie y éste es consistente con la liberación de los productos de oxidación.

Durante el proceso de oxidación de los residuos, la profundidad del agotamiento del oxígeno es consistente con un cambio drástico en el color de rojo/amarillo a gris. En contraste con esto, el agotamiento de oxígeno en jales mineros saturados ha sido observado anteriormente en el primer centímetro, tanto en el campo como en mediciones de laboratorio. La retención de los metales pesados se debe principalmente a la adsorción aunque la co-precipitación y la absorción pueden jugar un papel en la retención global (Elberling y col., 2003).

La acidez producida en los jales da como resultado un valor de pH dentro del intervalo de 1.5 a 4 en los residuos. Esta acidez junto con el ión Fe (III), puede disolver los minerales y movilizar elementos en los jales. En su trayectoria, la acidez producida y los elementos movilizados reaccionan con los minerales neutralizantes como los carbonatos o los silicatos. Las reacciones de neutralización dan como resultado un incremento en el valor de pH del agua retenida en los poros de los jales. Este incremento en el valor de pH se acompaña frecuentemente de la precipitación de metales como oxihidróxidos y sulfatos de oxihidróxido que eliminan minerales disueltos del agua que migra de los poros de los jales. Estos minerales secundarios actúan a ciertos valores de pH como amortiguadores; así, algunas secuencias de reacciones de amortiguamiento del valor de pH se pueden observar en los ambientes de los residuos (Dold, 1999).

2.8 QUÍMICA DE LA GENERACIÓN DE DRENAJES ÁCIDOS

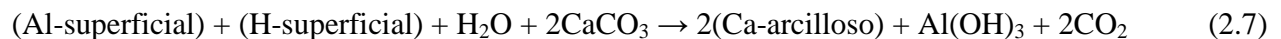
De acuerdo con Evangelou (1995), existen tres formas de acidez en el material residual pirítico, 1) acidez en solución en los poros, 2) acidez superficial, y 3) potencial de acidez pirítico.

La acidez en solución en los poros es la más disponible para el agua en percolación. Esta compuesta por metales pesados, incluyendo, Fe^{II} , Fe^{III} , Mn^{II} , Al^{3+} , etc. Además de la presencia de iones H^+ Por lo general, la fuente de estos componentes son las reacciones de oxidación de la pirita, y los

aluminosilicatos en disolución. En los residuos añejos esta forma de acidez representa una gran fracción de la acidez total del sistema (Evangelou, 1995).

La acidez superficial surge en la superficie de los minerales que tienen carga negativa. Esta forma de acidez es representativa de la acidez en solución y su magnitud depende de la capacidad de intercambio de cationes ocupada por H^+ , Fe^{II} , Fe^{III} , Mn^{II} , Al^{3+} , tanto como por otros metales pesados. La acidez superficial puede ser igual, o menor que, o mayor que la acidez en solución en los poros, dependiendo de la cantidad de pirita que se ha oxidado. Una regla de campo práctica para entender la acidez superficial es considerar que para un residuo mineral con una capacidad de intercambio de cationes de 10cmol kg^{-1} saturada con cationes ácidos, se requiere de aproximadamente 5 toneladas métricas de carbonato de calcio puro por cada 1000 toneladas métricas de jales para neutralizar la acidez. Finalmente, en general, las reacciones de acidez superficial con la calcita son más complejas que la reacción entre la calcita y la acidez en solución en los poros, probablemente debido a la variación de la carga superficial con el valor de pH (Evangelou, 1995).

La reacción 2.7 muestra la interacción entre el carbonato de calcio y la acidez superficial:



Los agentes neutralizantes que contienen calcio, cuando se aplican a residuos mineros traen cambios drásticos en la química y el comportamiento de las soluciones residuales y cargas superficiales. Un incremento de valor de pH ocasiona un incremento en la carga superficial producido por la reacción química entre el $\text{CO}_3^{=}$ y el agua con la superficie arcilla-óxido y produce una superficie cargada negativamente sobre la cual el Ca^{2+} (liberado del carbonato de calcio) se adsorbe (Evangelou, 1995).

Por otro lado, se han reportado incrementos en la velocidad de reacción de la pirita con la adición de H_2CO_3 debido a la formación de complejos de $\text{Fe(II)} - \text{CO}_3^{=}$ en la superficie de la pirita. Esto significa que el tratamiento frecuentemente aplicado empleando carbonatos para el manejo de jales debe ser discutido debido a que si es posible neutralizar la acidez producida, también puede aumentar la cinética de la oxidación de la pirita (Dold, 1999).

Al revisar datos de disolución en ácido para la calcita (Evangelou, 1995), como una función de la temperatura, se encuentra que la disolución de la calcita es menos dependiente de la temperatura con respecto a la dolomita. También pueden presentarse diferencias en los valores de energía de activación para la calcita y esto fue atribuido a la diferencia en las formas cristalinas en los minerales. La pureza de los minerales utilizados como agentes neutralizantes también tiene una influencia significativa en la eficiencia del control del drenaje ácido.

Cuando se coloca una cantidad mayor de material alcalino en la parte superior de los residuos, se produce una mayor cantidad de material controlador de acidez, lo cual lo hace más efectivo. Cuando el material geológico alcalino se coloca en la parte superior del material productor de acidez el material residual no está sujeto a un recubrimiento de óxidos de hierro como ya se mencionó anteriormente. Por otro lado, el colocar al material alcalino muy profundo en el perfil se limita su efectividad de neutralización debido a la potencialmente alta presión parcial del CO_2 .

Esto puede aumentar la solubilidad de la calcita, pero tiene un efecto supresor en el valor de pH, lo cual no permite la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ o del FeCO_3 o de óxidos de hierro debido a la falta de oxígeno. También se ha dicho que deben evitarse una gran cantidad de formas solubles de alcalinidad en la parte superior de los residuos piríticos debido a que pueden aumentar la oxidación de la pirita a través de la formación de grandes cantidades de sulfoxi-aniones solubles (Evangelou, 1995).

Durante la humectación de la calcita que trata a residuos piríticos, la reacción del ácido con el carbonato de calcio lleva a la formación de CO_2 y la actividad microbiana también puede contribuir con CO_2 adicional incrementando su presión parcial.

La conductividad de una solución es una función de de los iones totales disueltos, tipo de iones y de su potencial para formar pares cargados, no cargados y/o complejos. Los iones hidronio y oxidrilo presentan valores de conductividad de orden seis y dos veces la conductividad que presentan otros iones comúnmente encontrados en el agua, por lo que se establece que hay dependencia entre el pH y la concentración de sales. A bajos valores de pH la contribución de los iones H^+ a la conductancia es significativa (Evangelou, 1995)

En un sistema en equilibrio, la rapidez de una reacción es igual a la rapidez de su reacción inversa y éstas a su vez son dependientes de la actividad molar. Con base en lo anterior, la actividad de un ión en solución es dependiente de la fuerza iónica de la solución; por esta razón, la solubilidad del mineral es dependiente de la fuerza iónica (Evangelou, 1995).

Cuando se adiciona agua destilada a un mineral, los iones en solución tienden a asociarse unos con otros y a formar pares cargados o neutros. Esta interacción tiende a reducir el potencial electroforético de una solución de electrolitos mezclados (Evangelou, 1995). La capacidad de algunos iones en solución para asociarse con otros se muestra en la Tabla 2.1.

Al considerar las contribuciones de la magnitud y la de la solubilidad del mineral. La molaridad total del anión puede expresarse como la suma de las concentraciones significativas de todas las especies iónicas del anión y el catión. Los componentes que claramente tienen influencia en la solubilidad del mineral tienen la magnitud del coeficiente del ión solo y la constante termodinámica de estabilidad del par iónico. La magnitud del coeficiente de actividad del ión solo es dependiente de la magnitud de la fuerza iónica efectiva y la valencia de las especies iónicas (Evangelou, 1995).

Tabla 2.1 Constantes de equilibrio de apareo de iones en aguas sulfatadas (Evangelou, 1995)

Reacción	K
$\text{NaSO}_4^- = \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2.3×10^{-1}
$\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	1.2×10^{-2}
$\text{CuSO}_4^0 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	4.4×10^{-3}
$\text{ZnSO}_4^0 = \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	5.0×10^{-3}
$\text{FeSO}_4^0 = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	5.0×10^{-3}
$\text{CaSO}_4^0 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	5.3×10^{-3}
$\text{FeSO}_4^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	7.1×10^{-5}

CAPÍTULO 3 MATERIALES Y METODOLOGÍA

El desarrollo de la parte experimental se llevó a cabo de acuerdo al diagrama de flujo que se muestra en la Figura 3.1.

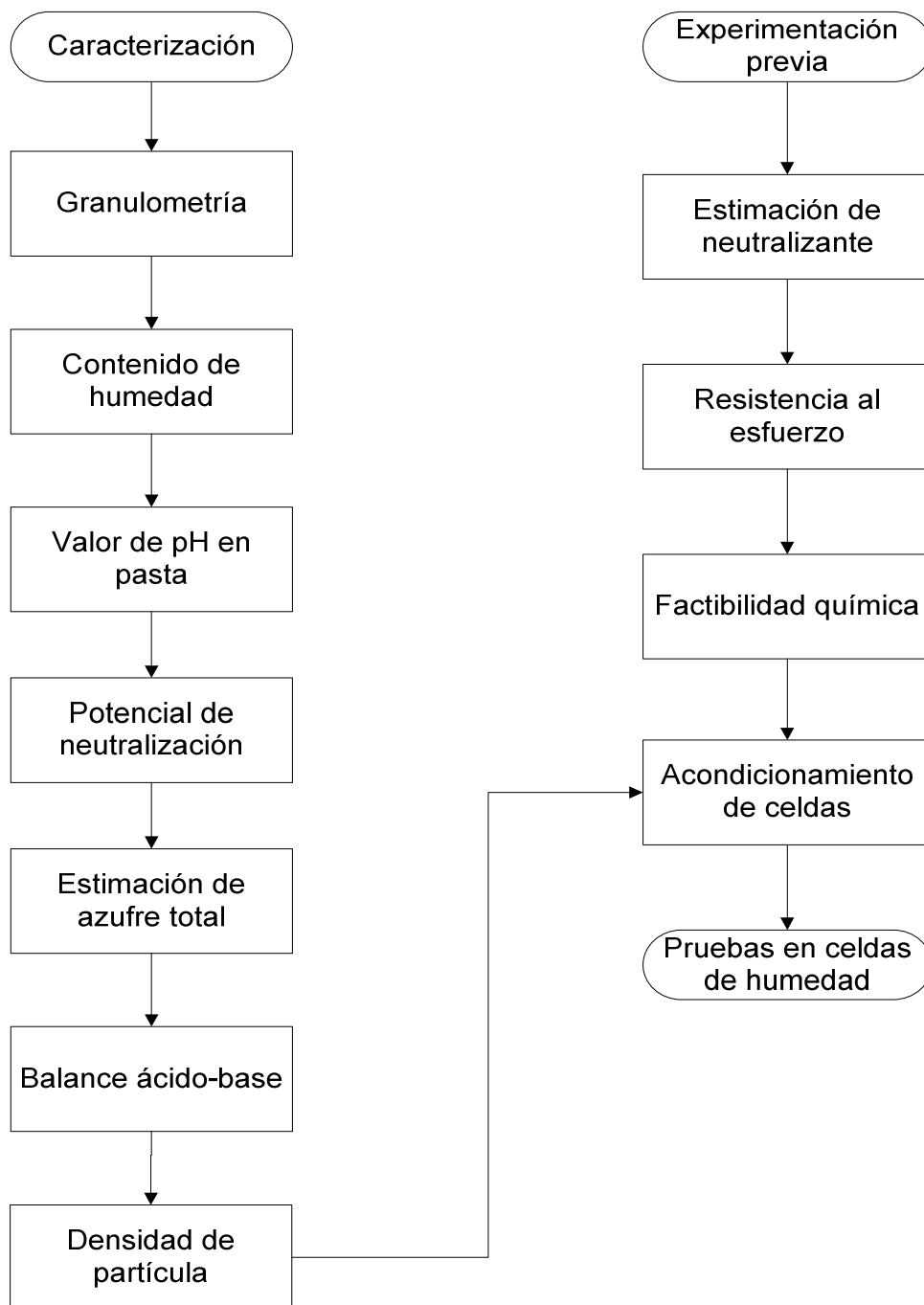


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental

Los procedimientos de laboratorio se muestran ampliamente en el Anexo A-2. En este apartado sólo se hace una breve descripción de los fundamentos de la técnica.

3.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL JAL

La granulometría se realizó en el Laboratorio de Metalurgia de la Facultad de Química de la UNAM para determinar el tamaño de partícula predominante en los jales.

Todos los demás análisis se realizaron en los Laboratorios 301, 302 y 303 de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (LIQAyQA) de la Facultad de Química de la UNAM:

Valor de pH en pasta, concentración de sulfatos en los lixiviados generados por el jal, contenido de humedad con respecto a la masa del residuo, potencial de neutralización, densidad de partícula, azufre total, estimación por oxidación con peróxido, balance ácido-base y concentración de metales como hierro, calcio, cobre, plomo, zinc y plata.

3.1.1 Valor de pH en pasta (Sobek y col., 1978)

El valor de pH en pasta se mide con un electrodo de vidrio incorporado a un potenciómetro. El instrumento de medición utilizado es un equipo portátil Hanna “pH EP Water Proof Family” Se adiciona agua a la muestra formando una pasta. El electrodo se coloca en la pasta y el valor de pH se lee directamente en el aparato medidor. La determinación se hizo por triplicado.

3.1.2 Análisis granulométrico

Su finalidad es obtener la distribución por tamaño de las partículas presentes en una muestra de suelo o mineral a fin de obtener un cálculo aproximado del área superficial de los residuos. Para obtener la distribución de tamaños, se emplean tamices normalizados y numerados, superpuestos en orden decreciente.

Para suelos con tamaño de partículas mayor a 0.074mm (74 micrómetros) se utiliza el método de análisis mecánico mediante tamices de abertura y numeración indicado en la Tabla 3.1. Para suelos de tamaño inferior se utiliza el método del hidrómetro, basado en la ley de Stokes.

Tabla 3.1 Tamices de abertura y numeración utilizados en la granulometría de suelos (ICCUCV, 2009)

Tamiz (ASTM)	Tamiz (pulgadas)	Abertura Real (mm)	Tipo de suelo
3 “	80	76.12	GRAVA
2”	50	50.80	
1 ½ “	40	38.10	
1 “	25	25.40	
¾ “	20	19.05	
3/8 “	10	9.52	
Nº 4	5	4.76	ARENA GRUESA
Nº 10	2	2.00	ARENA MEDIA
Nº 20	0.90	0.84	
Nº 40	0.50	0.42	
Nº 60	0.30	0.25	ARENA FINA
Nº 140	0.10	0.105	
Nº 200	0.08	0.074	

3.1.3 Determinación de contenido de humedad

El contenido de humedad se determina por diferencia de masa de la muestra húmeda y seca en una estufa a temperatura menor a 60°C, hasta obtener un registro de masa consecutivo igual en intervalos de 30 minutos (Sobek y col., 1978). La determinación se realizó por duplicado.

3.1.4 Potencial de neutralización de la muestra

Sobek y col. (1978) definen al potencial de neutralización como “la cantidad de bases neutralizantes, incluyendo los carbonatos, presentes en el total del material”; éste se calcula mediante el tratamiento de una muestra con un exceso conocido de ácido clorhídrico estandarizado. La muestra y el ácido se calientan sin permitir que lleguen a ebullición para asegurar que la reacción entre el ácido y los neutralizantes se lleva a cabo completamente. El equivalente de carbonato de calcio se obtiene mediante la cantidad de ácido no consumido por titulación con hidróxido de sodio normalizado. La determinación se realizó por duplicado.

3.1.5 Cálculo de la densidad de partícula

La masa del sólido se obtiene con una balanza y su volumen total se determina por el desplazamiento de un líquido para el cual su densidad es conocida (Sobek y col., 1978).

Es recomendable utilizar un líquido no polar en vez de agua, debido a que por la alta densidad de ésta, actúa entre las partículas finamente divididas de algunos polvos activos (Sobek y col., 1978) y en este caso, puede actuar sobre las partículas de los jales que se encuentran en tamaños pequeños. Es posible usar algunos otros líquidos pero con las debidas precauciones en su manejo dada su alta toxicidad (por ejemplo tolueno, xilenos o tetracloruro de carbono).

La densidad de partícula para los jales de esta investigación se determinó por duplicado de acuerdo con la metodología especificada por Sobek y col. (1978), en el Anexo A-2. Se obtuvo el promedio de estas determinaciones. La metodología para determinar la densidad de partícula se describe ampliamente en el Anexo A-2 en la sección A-2.6.

3.1.6 Azufre total, estimación por oxidación con peróxido

El contenido de azufre total o pirítico cuantifica aproximadamente el potencial de acidez de los materiales cuando todo el azufre se presenta como mineral pirítico. Sin embargo, las muestras con un alto contenido de carbono orgánico usualmente contienen azufre orgánico. Cuando parte del azufre se presenta en formas que no son generadoras de ácido, el potencial máximo de acidez como se calcula, será muy alto. Es por esta razón que el cálculo se refiere como un máximo y en caso de dudas, pueden realizarse los lavados adecuados para que estas formas de azufre no causen interferencia. La determinación se realizó por duplicado.

El contenido de azufre en por ciento con respecto a la masa del jal. Se calcula mediante las expresiones 4.2 y 4.3 (Sobek y col., 1978):

$$\text{meq H}^+ / 100\text{g} = (\text{mL de NaOH}) \times (\text{N de NaOH}) \times (100/\text{masa de la muestra}) \quad (4.2)$$

$$\%S = 0.0185 (\text{meq H}^+ / 100\text{g}) - 0.086 \quad (4.3)$$

Para convertir el porcentaje de azufre (%S) a equivalentes máximos de CaCO₃:

Multiplicar %S por 31.25 para obtener las toneladas de CaCO₃ equivalentes / 1000 toneladas de material (Sobek y col., 1978). El procedimiento se explica en el Anexo2 sección A-2.7.

3.1.7 Balance ácido-base

El balance ácido base consiste de dos mediciones (1) el azufre total pirítico y (2) el potencial de neutralización. El cálculo balancea el potencial máximo de acidez (proveniente de las fuentes inmediatamente titulables más el equivalente de ácido sulfúrico calculado del azufre total) contra los neutralizantes totales (de los carbonatos alcalinos, bases intercambiables silicatos intemperizables u otras fuentes capaces de neutralizar ácidos fuertes como una medida del potencial de neutralización). A partir del balance ácido-base se define a los materiales potencialmente tóxicos, por ejemplo, cualquier roca o material de suelo que tenga una deficiencia neta de potencial de 5.0 toneladas de carbonato de calcio equivalente o más por 1000 toneladas de material se considera como tóxico. El balance ácido-base se calculó como la diferencia entre el potencial total de acidez y el potencial de neutralización (Sobek y col., 1978).

$$ABA = \text{Potencial de acidez} - \text{Potencial de neutralización} \quad (4.3)$$

La determinación se realizó por duplicado.

3.2 EXPERIMENTACIÓN PREVIA AL INICIO DE LA OPERACIÓN DE LAS CELDAS DE HUMEDAD

Para desarrollar este trabajo, es importante conocer la proporción de cobertura seca mínima que garantice el consumo de acidez generada por la pirita en su proceso natural de oxidación. Por lo antes expuesto, se llevaron a cabo pruebas, previas al inicio de la experimentación con las celdas de humedad, con el objetivo de determinar el tipo de material neutralizante que se utilizará, éstas fueron:

-Determinación de la proporción de material neutralizante a colocar sobre la superficie de los residuos del proceso de flotación en la presa de jales. Este valor se obtuvo mediante la titulación del

lixiviado obtenido de los residuos del proceso de flotación con una suspensión en agua de hidróxido de calcio de proporción conocida, la cual se agregó gota a gota hasta obtener un valor de pH neutro, registrando el volumen gastado del titulante y calculando la relación neutralizante/jal necesaria para consumir la acidez del jal. La determinación se realizó por duplicado

-Medición de valor de pH en pasta de la mezcla hecha con base en la proporción calculada para comprobar si ésta era adecuada para neutralizar la acidez generada por la oxidación de la pirita en los residuos del proceso de flotación. Como el medio en el que se encuentran los jales en la presa de jales no corresponde a una suspensión acuosa, sino a un sólido generalmente seco, el valor obtenido en la prueba anterior tuvo que ser comprobado realizando la mezcla de la cubierta seca con los jales y determinando el valor de pH en pasta con objeto de simular de forma representativa las condiciones que prevalecen en la presa de jales. Esta determinación se realizó por duplicado

-Prueba de resistencia a la fractura bajo condiciones de lluvia y estiaje de la capa de material neutralizante sobre la superficie de los residuos del proceso de flotación. Para ello se realizó la cobertura seca sobre la superficie de 500g de jales a la proporción ya calculada y comprobada sobre un área de aproximadamente 80cm². A esta cubierta se le sometió a un proceso que simula lluvia a condiciones extremas¹ y a estiaje y se observó la superficie de la cobertura seca en busca de fracturas que permitieran la permeabilización del agua precipitada y la absorción del oxígeno atmosférico hacia la masa principal de los residuos del proceso de flotación. La determinación fue única

- Prueba de la estabilidad de la posición de la capa de material neutralizante sobre la superficie de 500g de residuos del proceso de flotación si éste se encontraba en un plano inclinado semejante al de la presa de jales de la empresa cooperante. Esta cobertura ocupó un área de 600cm². Se simuló la inclinación del plano de la superficie aproximadamente de 2/100 de los jales en la presa de jales (Anónimo, 2007) y se le recubrió con la capa de material neutralizante a la proporción determinada anteriormente (1%) observando si hubiera desplazamiento evidente de ésta hacia la parte baja de la pendiente cuando se le sometía a un proceso que simulaba lluvia a condiciones extremas y a estiaje. Esta fase de experimentación se realizó una sola vez

¹ Se definieron como condiciones extremas a las siguientes: Para simular la lluvia se vertieron aproximadamente 250mL de agua diariamente y se mantuvo una aireación de 6 L min⁻¹ en 24 horas, por el periodo de duración de la prueba

-Prueba de la capacidad neutralizante de la cubierta seca de hidróxido de calcio sobre la superficie de los jales mineros de la empresa cooperante. Para esta fase de la experimentación, la prueba consistió en colocar 50g de jal y 0.5g de cal en 250mL de agua. Esta mezcla se aireó con un flujo de 3 L min^{-1} . La mezcla formada permaneció en suspensión por el efecto de las burbujas de aire en el líquido. Se hizo una prueba control con la misma cantidad de jal y agua con aireación pero sin hidróxido de calcio. Este proceso se realizó considerando que, con el contacto continuo del oxígeno y el agua con los residuos, se favorecería el proceso de oxidación de los jales. A las mezclas se les midió el valor de pH y se extrajeron muestras del sobrenadante para analizar la concentración de sulfatos. La determinación se realizó por duplicado.

También se realizaron las siguientes actividades antes del armado y montaje de las celdas de humedad:

- Lavado de las muestras empacadas en las celdas. Para eliminar a los productos de las reacciones llevadas a cabo durante la intemperización previa a esta investigación y de acuerdo con lo que recomienda el Método ASTM-D5744-07 (ASTM, 2007), se realizaron tres lavados consecutivos de los jales ya colocados en las celdas. Cada uno de los lavados se realizó con un litro de agua desionizada colocándolo en la superficie de los jales, permitiendo el contacto del agua con los jales por intervalo de una hora y después extrayendo el líquido por la parte baja de la celda. El propósito de realizar tres veces el lavado fue para asegurar que las características medidas en los lixiviados extraídos de los jales correspondían exclusivamente al desarrollo de las reacciones de oxidación por el nuevo proceso de intemperización.

- Calibración de las bombas del sistema de aireación. Para proporcionar el aire sobre la superficie de los jales se utilizaron bombas convencionales para acuario marca Hagen, mod. Máxima, las cuales se calibraron para un flujo de aire de $3\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, por desplazamiento de agua a la temperatura de 23°C y presión de 585 mmHg (presión atmosférica en la Ciudad de México).

3.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE JALES

Para el desarrollo de esta investigación se utilizaron las muestras de jales mineros intemperizados de la investigación realizada anteriormente por González-Sandoval (2006, 2010) a fin de dar continuidad a ese trabajo y debido a que se propone un método de control de lixiviados ácidos de mina intemperizados para la presa de jales fuera de operación de la empresa cooperante.

Para las pruebas en las celdas de humedad, las muestras se extrajeron de los recipientes que las contenían, se secaron a temperatura ambiente. Los jales se homogenizaron por traspaleo y se determinó el contenido de humedad.

Posteriormente se dividieron en un separador rápido tipo Jones, para después formar muestras de un kilogramo, las cuales se colocaron una en cada celda de humedad. Las celdas se cubrieron con una tapa de plástico y se mantuvieron en la misma área en donde se realizó el estudio previo.

Una vez determinadas las proporciones de calcita y bisulfito de sodio, se colocaron las cubiertas de material neutralizante o de material neutralizante combinado con sales de bisulfito de sodio. Cada celda fue etiquetada indicando el contenido de calcita y bisulfito de sodio. La Figura 3.2 muestra un esquema de la celda utilizada en la experimentación.

Para el desarrollo de esta investigación, se utilizó un modelo de celda de humedad modificado de acuerdo con los trabajos realizados en este campo por González-Sandoval (2010), el cual presenta diferencias, tanto de las celdas propuestas por Sobek y col. (1978) como de la celda propuesta por la ASTM (2007). En la Figura 3.3 se muestra un esquema de las celdas de humedad utilizadas para el desarrollo de esta investigación. En ella, el aire circula sobre el jal y no a través.

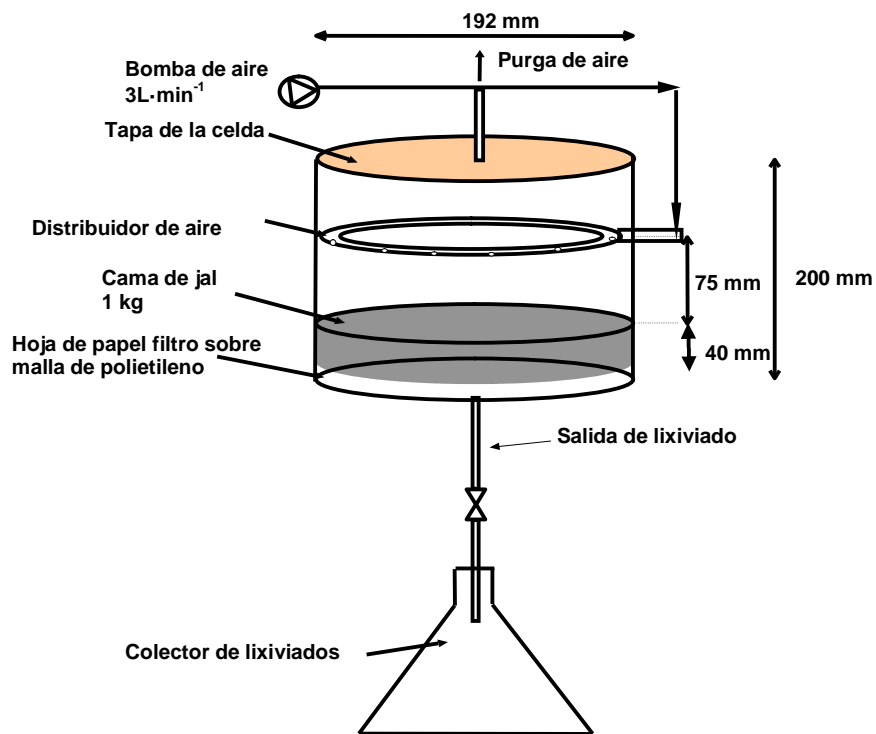


Figura 3.2 Esquema de las celdas de humedad (González-Sandoval y col 2009; González-Sandoval, 2010)



Figura 3.3 Celda de humedad modificada

Las características de las celdas de humedad son las siguientes:

- Dimensiones del espacio interior, 192mm de diámetro por 200 mm de altura.

- Medio de soporte del jal, papel filtro para uso general con retención de $42\mu\text{m}$, para filtración rápida; es para uso en general, para materiales gruesos y gelatinosos, soluciones de petróleo y resinas.
- Soporte del papel malla de polietileno.
- Sistema de difusión de aire, tubo de polietileno con perforaciones como se indica en la Figura 3.4.
- El sistema de impulsión de aire consistió en una bomba de acuario capaz de proporcionar aire a un flujo de 3 L min^{-1} . En esta experimentación se utilizó una bomba por cada dos celdas, debido a las características del flujo que proporcionaban.
- Espesor de la cama de jal, 4 cm.

La Figura 3.4 muestra un esquema del sistema utilizado para la difusión de aire sobre la superficie de los jales

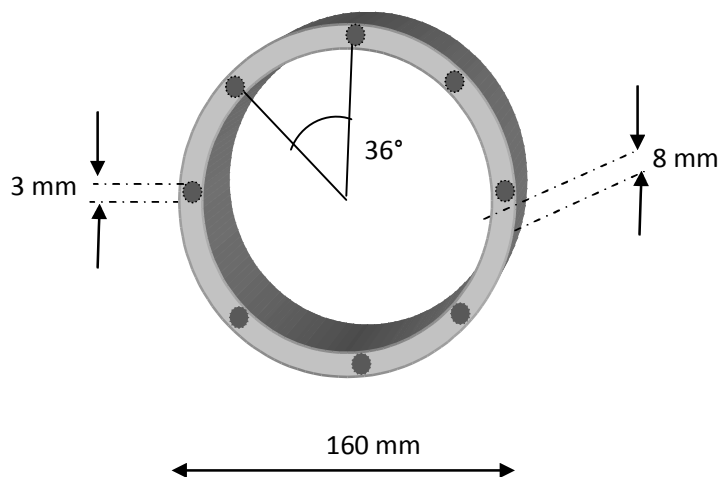


Figura 3.4 Esquema del sistema difusor de aire en las celdas de humedad

Para realizar la cubierta seca con material neutralizante y la cubierta seca con material neutralizante combinado con bisulfito de sodio, se siguió el siguiente procedimiento, para todas las celdas. Este procedimiento se propuso a fin de dar las mismas condiciones iniciales a los sistemas.

Se prepararon, en vasos de precipitados de 500 mL, suspensiones de carbonato de calcio con la masa calculada para las proporciones de 1.0, 3.5, 5.0 y 10.0% en masa con respecto a la masa de jales y 100 mL de agua desionizada. Las suspensiones ya listas se vertieron inmediatamente sobre la

superficie de los jales procurando cubrir toda su área en cada reactor. Los sólidos remanentes en el vaso de precipitados se extrajeron con agua desionizada hasta que el vaso quedó limpio.

El procedimiento se realizó primero con la proporción de 10% de carbonato de calcio, registrando la cantidad total de agua, para utilizar el mismo volumen de agua (250 mL), cuando se colocaron las demás proporciones del material neutralizante en las celdas. De esta forma, los jales ya con la cubierta de carbonato de calcio contenían la misma humedad al inicio de la experimentación.

Para las celdas con carbonato de calcio combinadas con sales de bisulfito, se realizó el mismo procedimiento solamente que, previo a la adición del carbonato de calcio, se preparó una solución de 120 mg de bisulfito de sodio en 300 mL de agua desionizada y después se extrajeron alícuotas de 50 mL de esta solución, lo que indica que cada celda con un kilogramo de jales recibió 20 mg de sales de bisulfito de sodio (20 ppm) las que se colocaron homogéneamente sobre la superficie de los jales.

Se observó que la solución de bisulfito fue absorbida totalmente por los jales. Inmediatamente, se colocó la cubierta de carbonato de calcio en los jales como ya se describió previamente. Las celdas sin bisulfito de sodio recibieron 50 mL extra de agua para compensar esta nueva adición.

En la Figura 3.5, se muestra el sistema de 16 celdas con el cual se realizó la experimentación.



Figura 3.5 Sistema de 16 celdas de humedad empacadas con jal intemperizado mezclado

En ambos casos se utilizó agua desionizada debido a que el Método ASTM-D5744-07 (ASTM, 2007), estipula que la pureza del agua, a menos que se indique de otra forma, debe entenderse como de tipo III. El método por el cual el agua se prepara es la destilación, el intercambio de iones, la ósmosis inversa, la electrodiálisis o una combinación de éstos y debe corroborarse su calidad constantemente.

3.4 ANÁLISIS DE PARÁMETROS DE SEGUIMIENTO

En los lixiviados obtenidos de las celdas de humedad se midieron los siguientes parámetros:

- valor de pH

Se utilizó un potenciómetro marca Hanna instruments modelo pHep Waterproof Family, el cual se verificó estuviera calibrado cada vez que se obtenían lixiviados de las celdas de humedad. Se hicieron tres determinaciones por muestra

- Conductividad eléctrica

Se utilizó un potenciómetro de campo marca Hanna instruments el cual se verificó estuviera calibrado cada vez que se obtenían lixiviados de las celdas de humedad. Se hicieron tres determinaciones por muestra.

- Concentración de sulfatos por turbidimetría

En la aplicación de este método el ión sulfato se convierte a sulfato de bario formando una suspensión bajo condiciones controladas. La turbidez resultante se determina por nefelometría y fotometría o espectrofotometría y se compara con una curva preparada a partir de una solución estándar de sulfatos. Para esta investigación se utilizó un espectrofotómetro Milton Roy “Spectronic 21D”.

El color y la turbidez debido a la matriz de la muestra pueden causar interferencias positivas las cuales deben balancearse mediante el uso de un blanco. Esto es, si la matriz de la muestra presenta color y/o turbidez, el ajuste a cero en el espectrofotómetro debe hacerse con una muestra de la

matriz. La sílice en concentraciones mayores de 500mg/L interfiere (EPA, 1986). Se realizaron tres determinaciones por cada muestra.

3.5 CELDAS DE HUMEDAD

Las celdas de humedad, utilizadas en el desarrollo de la investigación de González-Sandoval (2010), se acondicionaron para esta investigación para proporcionarles las siguientes características:

- Dimensiones del espacio interior, 192 mm de diámetro por 200 mm de altura.
- Medio de soporte del jal, papel filtro para uso general con retención de 42 μm de filtración rápida, para uso en general para materiales gruesos y gelatinosos, soluciones de petróleo y resinas, soportado en una malla de polietileno.
- Sistema de difusión de aire, tubo de polietileno con perforaciones como se indica en la Figura 3.4.
- El sistema de impulsión de aire, consistió en una bomba de acuario capaz de proporcionar por lo menos 3 L min^{-1} de aire. En esta experimentación se utilizó una bomba por cada dos celdas. El flujo de las bombas se verificó por desplazamiento de líquido a condiciones de temperatura y presión ambientales (28°C y 585 mmHg).

3.5.1 Condiciones de operación

Las condiciones de operación para todas las celdas se definieron con base en los resultados obtenidos por González-Sandoval (2010, 2006) para generación de lixiviados ácidos ricos en pirita en celdas de humedad. En dicha investigación, se consideraron tres posibles combinaciones de ciclos anuales de sequía y lluvias que van desde un año muy seco con escasas precipitaciones de poco volumen en un corto periodo, hasta un año con un largo periodo de copiosas lluvias, tomando en cuenta el clima de la zona. Como resultado del seguimiento se halló que un volumen de adición de agua mínimo con el número de días de “lluvia” mínimo aceleraba el proceso de acidificación, obteniéndose el valor de pH más bajo, de 3.1, en la semana 16.

Tomando en cuenta estos antecedentes, para esta investigación se aplicaron las condiciones que se determinaron como más favorables para generar lixiviados ácidos. Éstas fueron: un periodo de lixiviado de 14 días, un periodo de riego de 3 días, volumen de agua de riego constante de 50 mL y flujo de aire constante 3 L min^{-1} para todas las celdas.

Dado que en los análisis estadísticos se ha encontrado que bajo este diseño experimental no existe diferencia significativa alguna con respecto a la duración del periodo húmedo (González-Sandoval 2010, 2006), éste permaneció constante en esta fase de la experimentación.

Como se mencionó anteriormente, previo al inicio de operación de las celdas, se realizó un lavado por triplicado de los jales en cada celda a fin de eliminar las posibles interferencias que provocaban los minerales y con el fin de establecer una línea de referencia. Se utilizaron para estos lavados previos un litro de agua desionizada.

Durante el periodo húmedo, cada una de las celdas se regó con 50 mL de agua desionizada, la cual se vertió sobre toda la superficie de los jales, distribuyendo el flujo de forma homogénea sin utilizar algún aditamento mecánico que garantizara la distribución uniforme.

Para generar los lixiviados, se utilizó un litro de agua desionizada que se distribuyó en los jales mediante el siguiente procedimiento. Se medía un litro de agua y se colocaba en un recipiente el cual contaba con una salida estrecha. Este recipiente se colocaba contra la pared de la celda y se dejaba fluir el agua en ella, procurando girar la celda de forma que la totalidad de la pared se humedeciera y pudiera distribuir el agua a por toda la circunferencia de la celda. El volumen de agua para generar el lixiviado se estableció considerando las recomendaciones del método ASTM-D5744-07 (ASTM, 2007), siendo también congruentes con el método utilizado en la investigación precedente a ésta (González-Sandoval, 2010).

Un ciclo de lixiviación se realiza por un periodo de catorce días, los cuales fueron conformados por el periodo húmedo que tuvo una duración de tres días, un periodo seco que tuvo una duración de once días y una operación de extracción de lixiviados, la cual se llevó a cabo en el último día del periodo.

El periodo seco comprendía del primero al décimo días, durante los cuales se mantuvo constante la aireación. Durante este periodo, no se controlaron ni la temperatura ni la presión del sistema. Durante el desarrollo de esta investigación, la temperatura ambiente se mantuvo en un intervalo de

18 a 23°C y se consideró un valor de presión atmosférica de 585 mmHg, que es la presión promedio para la Ciudad de México.

El periodo húmedo comprendió de los días once al trece del ciclo. Durante este periodo se añadieron cada día 50 mL de agua desionizada, mediante el procedimiento descrito en los párrafos anteriores. De acuerdo con la metodología del trabajo precedente a éste (González-Sandoval, 2010), no se interrumpió la aireación durante la adición de agua en la superficie de los jales. En la Tabla 3.2 se indican las condiciones de operación de las celdas.

La obtención del lixiviado se realizó en el día décimo cuarto, para ser congruentes con la metodología descrita por González- Sandoval (2010) y, cuando se realizó la extracción del lixiviado, se interrumpió el flujo de aire en la superficie de los jales. Se vertió en ellos un litro de agua desionizada como se indicó anteriormente y se permitió el contacto de esta agua con los jales durante una hora. Una vez transcurrido este tiempo se extrajo el lixiviado generado. Al extraer el lixiviado se reinició el ciclo de operación de la celda restableciendo el flujo de aire en la celda de humedad (ASTM, 2007). Para cada una de las celdas se siguió el mismo procedimiento.

Con base en esto se propuso un periodo de 24 semanas de duración del experimento. En todos los lixiviados generados en las celdas de humedad se midieron como variables de respuesta: valor de pH, conductividad eléctrica, concentraciones de metales como hierro, cobre, zinc, plomo y plata así como concentración de sulfatos.

La Tabla 3.2 indica que se probaron dos tratamientos (carbonato de calcio y carbonato de calcio combinado con bisulfito de sodio) y uno más sin material neutralizante ni bisulfito de sodio, como control.

En los tratamientos que incluyen bisulfito de sodio, éste permaneció constante a una proporción de 20 ppm con respecto a la masa de jales. La proporción de 20 ppm de bisulfito de sodio se eligió con base en la información de que ésta es la proporción frecuentemente usada en sistemas de tratamiento de agua en calderas (Stanford y col., 1978) y en sistemas de transporte de agua (IMP, 2005), la cual muestra alta eficiencia en el control de las reacciones de oxidación que provocan la corrosión en los

sistemas antes mencionados. Esta parte podría optimizarse si resultara positiva la adición de este reactivo.

Tabla 3.2 Condiciones de operación de las celdas de humedad

TRATAMIENTO PARÁMETRO	CALCITA	CALCITA + BISULFITO DE SODIO	CONTROL
Bajo	1% CaCO ₃	1% CaCO ₃ , 20ppm bisulfito de sodio	No aplica
Estequiométrico	3.5% CaCO ₃	3.5% CaCO ₃ , 20ppm bisulfito de sodio	No aplica
Medio	5% CaCO ₃	5% CaCO ₃ , 20ppm bisulfito de sodio	No aplica
Alto	10% CaCO ₃	10% CaCO ₃ , 20ppm bisulfito de sodio	No aplica
Días de riego	3	3	3
Volumen de riego (mL)	50	50	50
Periodo (días)	14	14	14
Periodo húmedo (días)	3	3	3
Volumen para humedecer (mL)	50	50	50
Volumen de lavado (L)	1.0	1.0	1.0
Flujo de aire (L min ⁻¹)	3.0	3.0	3.0
Duplicado	Si	Si	Si
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Presión	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica
Tiempo de lavado (horas)	1.0	1.0	1.0

En el caso particular de la presa de jales, el sistema como actualmente se encuentra, es abierto y no cerrado, como en los sistemas de generación de vapor y de transporte de agua, pero con el uso de la capa seca de carbonato de calcio se pretendía que ésta tuviera el efecto de una barrera impermeable y/o limitante de la difusión del oxígeno hacia los jales, cerrando el sistema a estos dos factores importantes para el desarrollo de la reacción.

Con respecto de las superficies que se querían proteger, los jales permanecen teóricamente estáticos en la presa, como permanecen las superficies de los equipos que se protegen de la corrosión con esta tecnología.

Hay una única adición de bisulfito de sodio al sistema y no es dosificado constantemente como en los sistemas antes mencionados, que son dinámicos. Esto se debe a que la presa ya no está en uso e implementar un sistema de transporte para el agua, que sirve como vehículo para la distribución del bisulfito de sodio en los jales, elevaría drásticamente los costos. Además, el bisulfito de sodio tiene un costo significativamente mayor que el carbonato de calcio. Por esta razón no se consideraron adiciones posteriores. El agua de lluvia, cuando la superficie de la presa no está cubierta, se transporta a través de los jales y, a diferencia de los sistemas de generación de vapor y de transporte de agua, lo hace a régimen laminar y no turbulento. Para los experimentos realizados a escala de laboratorio en esta investigación, al simular los periodos de lluvia y de estiaje, se tiene una evaporación constante provocada por la aireación. La adición de agua en los días de periodo húmedo, así como cuando se realizan los lavados para obtener los lixiviados y la evaporación del agua en los jales, también ocurren a un régimen laminar.

Los tratamientos con carbonato de calcio se establecieron con cuatro niveles: alto, medio, estequiométrico (descrito más adelante) y bajo; así como una celda de control sin ningún aditivo (blanco). El tratamiento combinado de carbonato de calcio y bisulfito de sodio tuvo los mismos cuatro niveles de carbonato de calcio y se le adicionaron $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de bisulfito de sodio, en cada sistema. Se utilizó una celda de control sin carbonato de calcio y sin bisulfito de sodio (blanco). Todas las celdas tuvieron las mismas condiciones de operación. Las celdas con tratamiento se hicieron por duplicado, excepto los experimentos a nivel estequiométrico.

3.6 EXTRACCIÓN DE LIXIVIADOS

La extracción de los lixiviados se llevó a cabo por el siguiente procedimiento, propuesto con el fin de obtener muestras homogéneas y con el menor número de posibles interferencias en sus características. El procedimiento tiene su base en el método ASTM D4057 – 06 (ASTM, 2007), en el cual se describe cómo obtener muestras líquidas en forma manual de petróleo y derivados de

petróleo. Considerando que una celda de humedad es como un tanque pequeño de almacenamiento se hizo este símil.

- 1) Se abre la válvula que permite la salida del lixiviado generado en la celda.
- 2) Se permite la salida de muestra en un lapso de dos minutos para evitar que las muestras contengan productos de la reacción que pudieron permanecer residuales en la toma de muestra. Se utiliza un lapso de dos minutos debido a que para la velocidad promedio de descarga del lixiviado (1 L/15min) en ese tiempo, el líquido desalojado debe ser de por lo menos dos veces el volumen de la manguera de descarga, ya habrían sido eliminados en el flujo los productos de las reacciones del ciclo anterior.
- 3) Se utiliza un poco del lixiviado para hacer un enjuague rápido para eliminar los residuos de agua utilizados para enjuagar el contenedor-
- 4) Este recipiente recibe todo el lixiviado de la celda y de él se extraen submuestras de 50 mL para los análisis. Los recipientes se llenan hasta el borde y antes de colocarles la tapa, se presionan un poco para subir el nivel hasta el límite y, entonces colocarles la tapa. Con esta acción se quiere evitar el contacto de las muestras con el oxígeno de la atmósfera durante el tiempo de almacenamiento.
- 5) Las submuestras se obtienen por duplicado, una para el análisis de concentración de los metales clave disueltos que se acidula con ácido nítrico y se almacena a 4°C y otra para análisis de valor de pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos disueltos en los lixiviados. La adición de ácido nítrico tiene como objetivo mantener un valor de pH de 2 o menor evitando de esta manera la precipitación de algunos metales como hidróxidos o carbonatos y se almacenan cerrados a cuatro grados centígrados en un cuarto frío. Las submuestras destinadas al análisis de los demás parámetros de seguimiento se analizan después de haber sido tomadas y no se almacenan.

3.7 CONCENTRACIÓN DE METALES

La concentración de metales en los lixiviados obtenidos se determinó con un equipo de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo AS 800, que utiliza una llama como medio de atomización y lámparas específicas para cada metal como fuente generadora de radiación. Para determinar la concentración de metales se aplicó la siguiente metodología:

- 1) Preparar una serie de diluciones del metal a determinar a partir de soluciones estándar, que fueron utilizadas para trazar una curva de calibración.
- 2) Con el equipo encendido colocar la lámpara adecuada para el metal a determinar.
- 3) Colocar en el equipo el quemador correspondiente al tipo de combustible y oxidante para generar la llama necesaria para obtener una lectura precisa de los metales presentes en las muestras.
- 4) Suministrar el aire y el gas combustible.
- 5) Encender la lámpara y registrar el nivel de energía.
- 6) Seleccionar en el equipo el programa del metal a determinar.
- 7) Seleccionar el modo de calibración y colocar las soluciones estándar preparadas en orden ascendente de concentración.
- 8) Registrar la ecuación de calibración y el coeficiente de regresión.
- 9) Colocar las muestras problema y determinar la concentración de metales. Si la muestra sobrepasa el intervalo de la curva de calibración, preparar diluciones de la muestra y volver a leer.
- 10) Al terminar todas las lecturas, apagar la llama, apagar la lámpara, detener el suministro de gases, purgar los gases, y apagar el equipo.

Las determinaciones de la concentración de metales, se realizaron por triplicado. Para la preparación de las curvas de calibración de cada metal se utilizaron soluciones estándar, las curvas obtenidas se ajustaban a líneas rectas y tuvieron coeficientes de correlación mínimos de 0.99.

Debido a que la empresa minera cooperante produce tres tipos de concentrados (plomo, zinc, cobre) a partir de un yacimiento de sulfuros masivos con grandes proporciones de pirita, se consideró como metales clave al hierro, cobre, plomo, zinc y plata, así como al calcio, el cual se adiciona, tanto en el proceso de producción de la mina, como en esta investigación para recubrir la superficie.

3.8 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para la validación de los resultados obtenidos, se aplicaron pruebas estadísticas usuales como la comparación de muestras múltiples, para determinar mediante la tabla de análisis de la varianza

obtenida, si hay o no diferencia estadísticamente significativa entre las réplicas de las celdas, etc. Para estos análisis se utilizó el programa computacional Statgraphics Plus 5.1.

Para este paquete computacional, la variable continua de análisis recibe el nombre de variable dependiente. Las categóricas que definen los grupos suelen llamarse variables independientes o explicativas o factores. Los posibles valores que puede tomar un factor se reciben el nombre de niveles y cada posible combinación de los niveles de los distintos factores en estudio se llama tratamiento. Al efecto que se produce cuando la influencia de un factor sobre la variable dependiente es diferente según los distintos niveles de otro factor, se le conoce como interacción entre ambos factores.

El análisis de varianza descompone la variabilidad de los datos observados en dos componentes: un componente entre grupos, que cuantifica las diferencias entre los artículos hechos con los diferentes materiales y un componente inter-grupal, que cuantifica las diferencias entre los artículos hechos del mismo material. Si la variabilidad estimada entre grupos es significativamente más grande que la variabilidad estimada inter-grupal, es evidente que las medias de los grupos no son iguales.

La cantidad clave para el análisis en este paquete computacional es el *Valor-P*. Valores-P bajos (menores a 0.05 si se opera en un nivel de significancia de 5%) llevan al rechazo de la hipótesis de medias iguales. Si el Valor-P en la tabla de análisis de varianza, ANDEVA, es bajo, entonces las medias muestrales deberán analizarse para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de las otras. Un gráfico útil para este propósito es el *Gráfico de medias*.

El gráfico de medias presenta la media de cada muestra, junto con un intervalo de incertidumbre a su alrededor. La interpretación de los intervalos depende del tipo de intervalo elegido. Para este trabajo se utilizó el intervalo *LSD*-

Intervalos LSD (Mínima diferencia significativa, por sus siglas en inglés) *de Fisher*. Estos intervalos se construyen de tal manera que uno puede escoger solamente un par de muestras y declarar que sus medias son significativamente diferentes si los intervalos no se traslapan en dirección vertical. La posibilidad de declarar incorrectamente que dos muestras son diferentes con este método está ajustada a un 5%, haciendo que las comparaciones entre muchos pares de medias resulten erróneas en al menos un par con una probabilidad muy alta.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN

4.1.1 Granulometría

Los resultados de este proceso se muestran en la Figura 4.1. Tanto la homogenización por cuarteo, como el análisis granulométrico de las muestras se realizaron en el área de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM

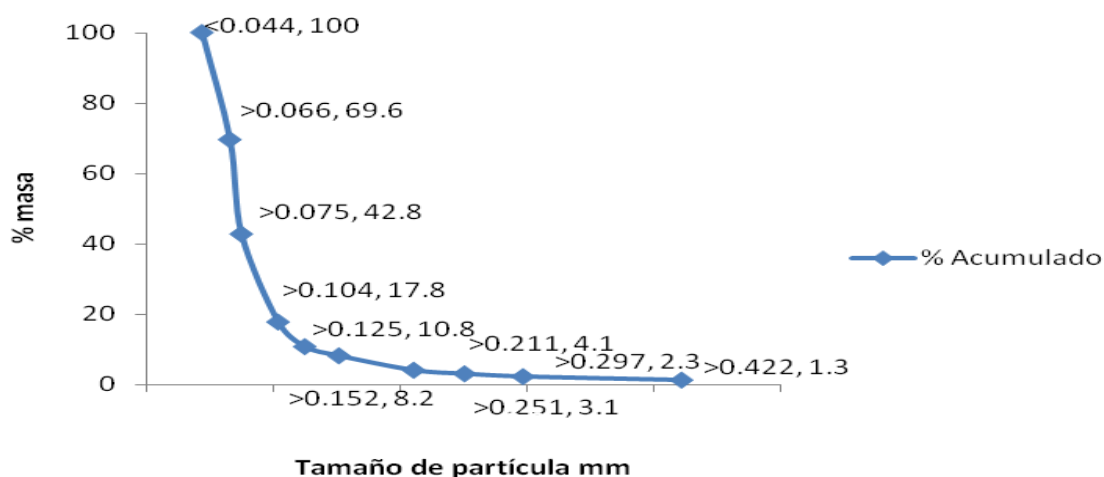


Figura 4.1 Distribución del tamaño de partículas

De acuerdo con lo observado en la Figura 4.1, las partículas de los residuos del proceso de flotación tienen más del 50% de su masa con un tamaño de partícula menor a 0.254 μm .

4.1.2 Contenido de humedad

Los jales tienen muy bajo contenido de humedad (0.0017% en masa con respecto a la masa del jal), después de haberse secado al ambiente, por lo que el oxígeno atmosférico puede transportarse con facilidad a través de ellos favoreciendo el desarrollo de las reacciones de oxidación.

4.1.3 Valor de pH en pasta de los jales

El valor de pH en pasta para los jales se determinó con el valor de 2.85.

4.1.4 Potencial de neutralización de los jales

La cantidad de bases neutralizantes, incluyendo carbonatos, presentes en los materiales se obtuvo tratando la muestra con un exceso de ácido clorhídrico normalizado. El potencial de neutralización se determinó como 9.5 Ton CaCO_3 /1000 Ton material. Esto es, si se tiene un kilogramo de la muestra de jales ésta sólo contiene 9.5 g de materiales que pueden neutralizar la acidez de los jales. Más adelante, este dato se contrasta con la capacidad total que tienen los jales para producir ácido y con ello se obtuvo el balance ácido-base del material residual, el cual se tomó como la base de cálculo estequiométrico.

4.1.5 Estimación de azufre total por oxidación con peróxido

Los minerales piríticos se transforman a dos nuevos productos, cuando se les expone a la atmósfera. El cambio puede proceder lentamente antes de alcanzar los productos finales (“niño amarillo” y ácido sulfúrico). El producto final “el niño amarillo”, hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), puede formarse sólo cuando el sulfato es parcial o completamente neutralizado por una sustancia básica. La ecuación 2.5 en el Capítulo 2 describe este cambio en la pirita. El azufre total para los jales se determinó en 44.26 Ton CaCO_3 /1000 Ton material.

4.1.6 Balance ácido-base

Para el material de este estudio, se tiene que:

$$\text{ABA} = 44.26 - 9.50 = 34.76 \text{ Ton } \text{CaCO}_3 / 1000 \text{ Ton de material,} = 3.47\% \text{ en masa de material neutralizante con respecto al material residual.}$$

Para fines prácticos se utilizó una proporción de 3.5% de material neutralizante con respecto de la masa del material residual. Así, se consideró a ésta como la proporción estequiométrica que neutralizaría la acidez generada en los jales.

El valor del balance ácido-base (44.20 Ton CaCO_3 /1000Ton de material) es mucho mayor que 5.0 Ton CaCO_3 /1000Ton de material, que es el límite para considerar a un material como peligroso

(Sobek y col., 1978) y el valor de pH en pasta (2.8) conduce a considerar a éste como tóxico por acidez.

4.1.7 Cálculo de la densidad de partícula

La relación de masa de las partículas sólidas de la muestra con respecto a su volumen total, que excluye los espacios de los poros entre las partículas, se llama densidad de partícula. Por lo general se expresa en gramos por centímetro cúbico. La densidad de partícula de los jales se determinó con tolueno y dio un valor de 3.9743 g cm^{-3} . La Tabla 4.1 muestra los valores obtenidos en la caracterización de los jales.

Tabla 4.1 Valores de caracterización de los jales

Parámetro	Valor	Unidades	Observaciones
Tamaño de partícula	$50\% \leq 0.07$	milímetros	Gran área expuesta al oxígeno y agua de la atmósfera
Contenido de humedad	0.0017	% masa con respecto al jal	Permite el transporte de oxígeno
pH en pasta	2.82	---	Tóxico por acidez
Potencial de neutralización	9.5	Ton CaCO ₃ /1000 Ton material	Pocos carbonatos o material neutralizante
Azufre total	44.26	Ton CaCO ₃ /1000 Ton material	Gran generador de acidez
Balance ácido-base	34.76	Ton CaCO ₃ /1000 Ton material	Genera acidez sin neutralizar

4.2 PRUEBAS PREVIAS PARA DETERMINAR SI EL JAL ES COMPATIBLE CON UNA CUBIERTA SECA DE HIDRÓXIDO DE CALCIO COMO AISLANTE DEL OXÍGENO ATMOSFÉRICO Y COMO MATERIAL NEUTRALIZANTE

4.2.1 Estimación de la cantidad de material neutralizante que se coloca como cubierta seca sobre el jal

Como se mencionó en el capítulo anterior, al agregar hidróxido de calcio a los jales, éstos reaccionan y neutraliza cualquier acidez en solución. El hidróxido de calcio después reacciona con

la acidez contenida en las partículas del jal. Se requiere de un periodo de cuatro días para que la reacción llegue al equilibrio. Después de cuatro días de incubación se determina el valor de pH y, de ese resultado, puede hacerse el cálculo para llevar a los jales a valor de pH de 6.5 (Sobek y col., 1978); esta prueba se realizó mezclando los residuos con las proporciones de material neutralizante indicadas en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Determinación del valor de pH en pasta para diferentes proporciones de material neutralizante

Tiempo (horas)	Proporción de material neutralizante (%)			
	0.1	1	5	10
	pH	pH	pH	pH
0	4.6	12.2	12.3	12.3
24	4.7	12.2	12.2	12.1
48	4.7	12.1	12.2	12.2
72	4.7	12.1	12.3	11.4

Como puede observarse en la Tabla 4.2, la tendencia del comportamiento de valor de pH en pasta con respecto al tiempo prácticamente no tiene variación de este parámetro para los jales usados en esta investigación cuando se usan proporciones superiores a 0.1%. Para determinar si la diferencia entre las respuestas de las diversas proporciones con respecto al tiempo es significativa entre los valores de pH obtenidos, se realizó la prueba de “comparación de muestras” por medio del programa computacional Statgraphics plus 5.1. Los resultados de este análisis se muestran en el Anexo A-4.

De la Tabla A-4.1, que muestra los resultados de análisis de la varianza, se observa que el valor de P de la prueba F es menor a 0.05, lo que indica que hay diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las cuatro variables a un nivel de confianza de 95.0% y, para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se realiza la prueba de “Intervalos Múltiples” del mismo paquete computacional. La Tabla A-4.2, del Anexo A-4, muestra estos resultados. En esta tabla se observa que sólo hay diferencia estadísticamente significativa entre las pruebas con 0.1% de material neutralizante con respecto a las pruebas con 1.0, 5.0 y 10.0%, por lo que se decidió que la proporción de 1.0% sería la proporción mínima para la cual se esperaba un control efectivo de la generación de drenajes ácidos al recubrir los jales.

4.2.2 Estimación de la resistencia a la fractura y estabilidad de la cubierta seca sobre la superficie de los jales

La evaluación de estas pruebas fue totalmente subjetiva. Los resultados se presentan en las Figuras 4.2 y 4.3.

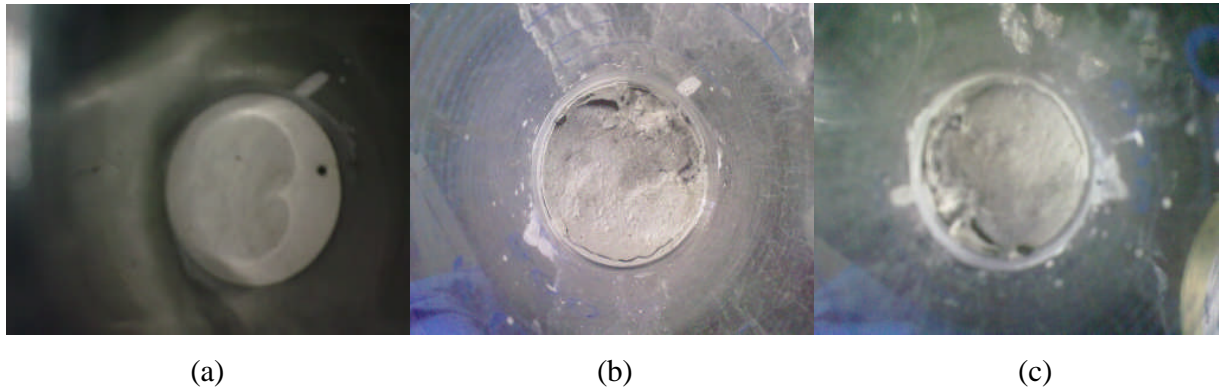


Figura 4.2 Apariencia de la cubierta de material neutralizante sobre los jales: (a) al inicio de la prueba, (b) 42 horas transcurridas del inicio de la prueba, (c) 84 horas después del inicio de la prueba

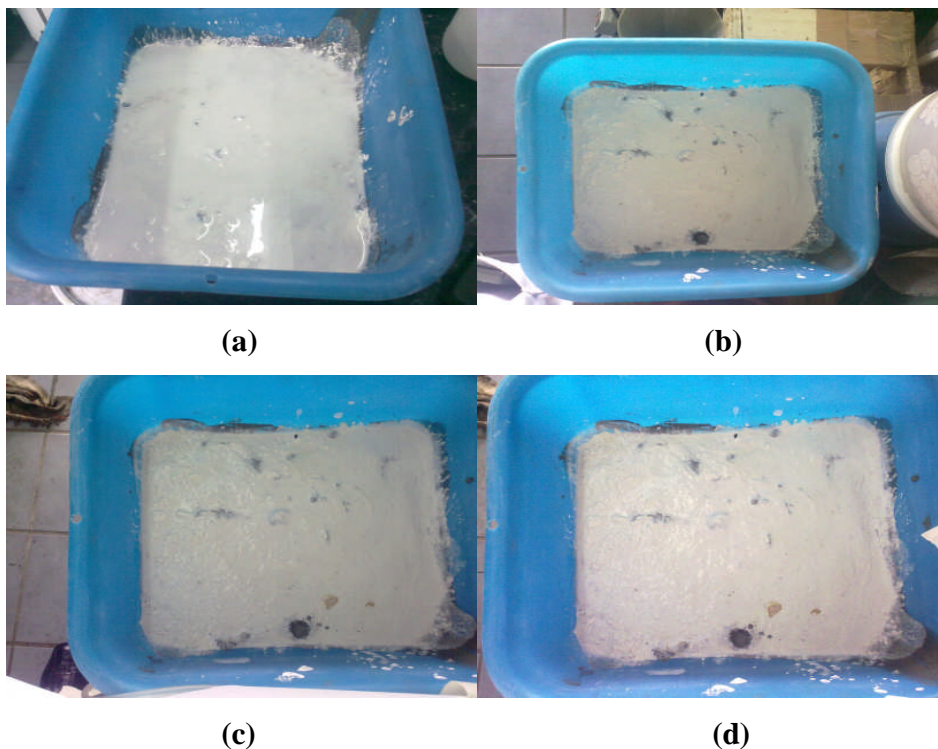


Figura 4.3 Apariencia de la cubierta de material neutralizante sobre los residuos del proceso de flotación (a) cero horas, (b) 42 horas, (c) 84 horas y (d) 126 horas después del inicio de la prueba

Puede observarse de la Figura 4.3 que no hay cambios en la apariencia de la cubierta de material neutralizante, aún cuando ésta se somete a un proceso de humedad y secado continuo y cuando se encuentra en un plano inclinado con una pendiente semejante a la que tiene la presa de jales de la empresa cooperante hasta 126 horas después del inicio de la prueba.

De este experimento preliminar se concluye que la cubierta de material neutralizante no presenta deslizamiento ni fracturas en la superficie de los jales por lo que se considera que una cobertura seca es adecuada para continuar con la investigación.

4.2.3 Estimación de la factibilidad química de una cubierta neutralizante de hidróxido de calcio sobre la superficie de los residuos

En general, se halló preferible el uso de calcita a la cal por mantener a largo plazo las condiciones del valor de pH neutro en los jales tratados.

La Figura 4.4 muestra la concentración de sulfatos en los lixiviados obtenidos a lo largo de esta fase de la experimentación, en ella se aprecia que hay un comportamiento semejante entre ambos tratamientos.

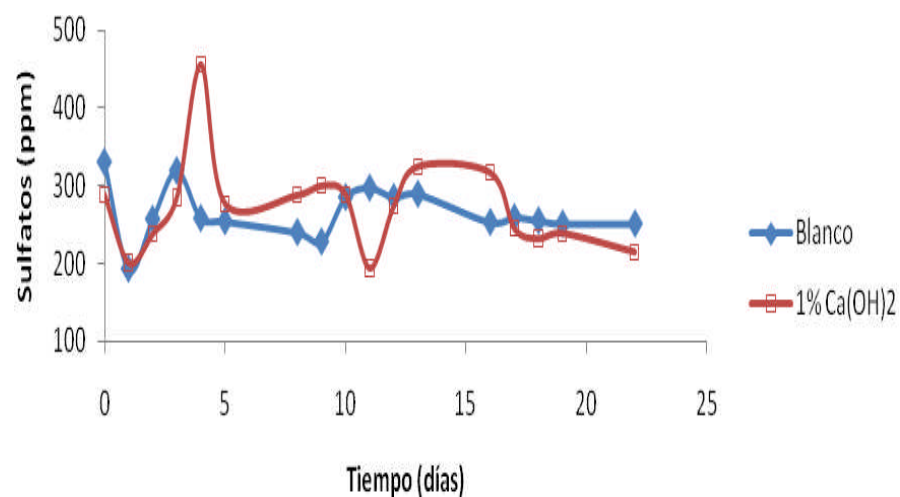


Figura 4.4 Concentración de sulfatos

A través de la concentración de sulfatos se estimó si estaba ocurriendo el proceso de oxidación, pues la presencia de sulfatos es un indicador de que está ocurriendo la oxidación de la pirita. La Figura 4.5 es la gráfica del valor de pH para la misma fase de la experimentación

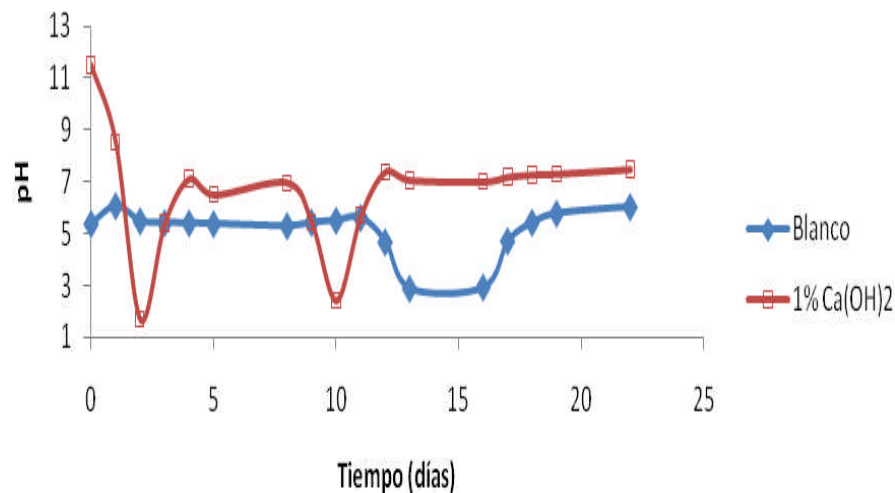


Figura 4.5 Valor de pH

De la Figura 4.5 también se observa que, con respecto a valor de pH, para el tratamiento con cal los resultados son mayores con respecto a los obtenidos en la prueba de control. Los valores obtenidos en el tratamiento con cal tienen tendencia a descender en forma constante, por lo que podrían, con el tiempo, adquirir los mismos valores que el sistema sin cobertura, indicando una disminución de la capacidad amortiguadora de la cal apagada, como ha sido reportado en el trabajo de Catalan y col. (2002).

Al hacer una comparación de muestras con el paquete estadístico Statgraphics plus 5.0, los resultados del análisis de la varianza, resumidos en la Tabla A-4.3 del Anexo A-4, indican que dado que el valor de P de la prueba es menor a 0.05, hay una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las cuatro variables a un nivel de confianza de 95.0%. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de las otras, se realiza la “Prueba de Intervalos Múltiples” del mismo paquete computacional. Los resultados se muestran en la Tabla A- 4.4 del Anexo A-4. De estos resultados puede concluirse que si hay diferencia significativa, ésta se debe a la comparación entre valores de pH y concentración de sulfatos. Al comparar entre cantidades homogéneas esta diferencia no se presenta.

Desde el punto de vista de ingeniería, el costo unitario de la cal (\$1200.00 por tonelada) es más alto que el del carbonato de calcio (\$1010.00 por tonelada) (INEGI 2010), lo que hace más conveniente realizar las pruebas con una cubierta seca formada por carbonato de calcio como material neutralizante y no por hidróxido de calcio.

4.3 RESULTADOS DE LA OPERACIÓN DE LAS CELDAS DE HUMEDAD

4.3.1 Análisis de resultados de valor de pH en el sobrenadante

En la Figura 4.6 se muestran los valores promedio de pH en el sobrenadante, se observa que los sistemas con tratamiento mantienen un valor de pH de neutro a básico (entre 7 y 10 aproximadamente). Aquellos que tienen una mayor proporción de calcita (5 y 10%) muestran los valores más altos. Para la celda de control el pH permanece ácido (entre cuatro y cinco).

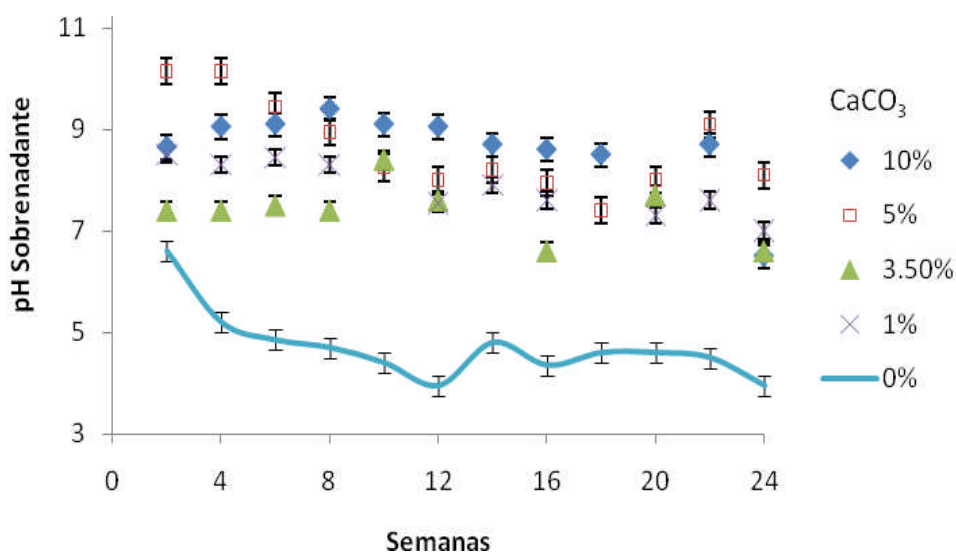


Figura 4.6 Valor de pH en el sobrenadante en las celdas con carbonato de calcio

En las celdas cubiertas con carbonato de calcio y combinadas con bisulfito de sodio (Figura 4.7), el intervalo de valores de pH va de 5 a 10.

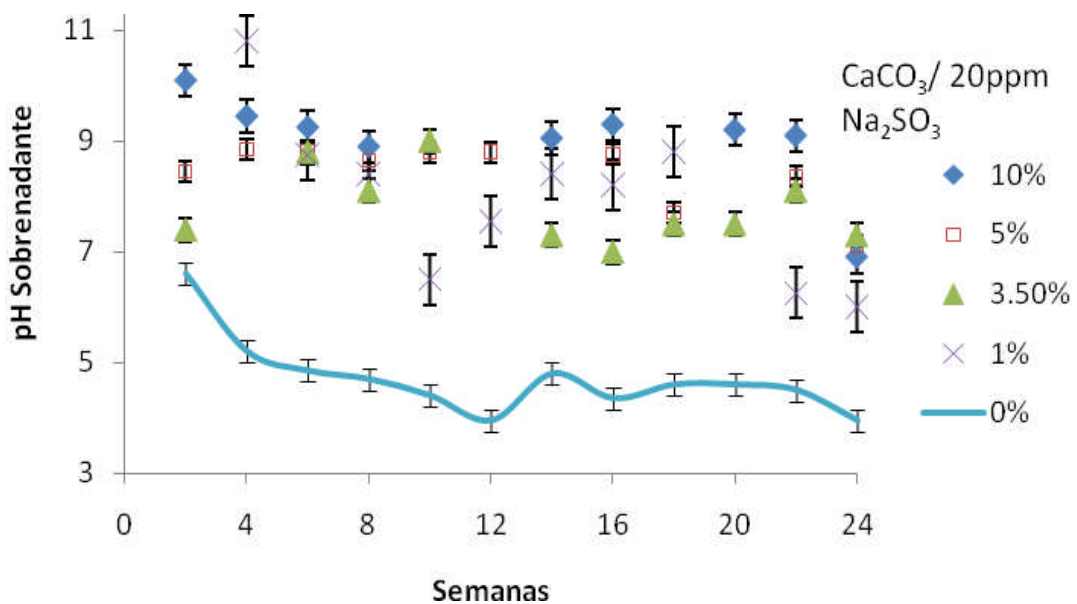


Figura 4.7 Valor de pH promedio en el sobrenadante en las celdas con carbonato de calcio combinadas con bisulfito de sodio

La Figura A-4.3 del Anexo A-4 es el análisis estadístico del promedio de pH en los sobrenadantes de todas las celdas. Se observa que no hay diferencias significativas entre las celdas con cuando se combinan o no con sales de bisulfito de sodio. Se encuentra que sí hay diferencia significativa entre las celdas con proporción de 5 y 10% de carbonato de calcio con respecto de las celdas con proporción de 1 y 3.5% de material neutralizante si se encuentran combinadas o no con bisulfito de sodio.

Al final de la experimentación puede observarse que los valores de pH en todas las celdas tienden a bajar, debido a que la capacidad amortiguadora del carbonato de calcio ha disminuido. De acuerdo con el trabajo de Catalan y col. (2002) y Evangelou (1995), se ha producido una capa de blindaje de óxido de hierro en la calcita la cual impide que ésta entre en contacto con la acidez generada en los jales. Así mismo, ha continuado el desarrollo de las reacciones de oxidación y algunos productos generan mayor acidez con respecto de las reacciones iniciales en las que participa el oxígeno. El hecho de que también en la celda sin tratamiento descienda el pH indica que es el principal factor que ocasiona dicho comportamiento.

4.3.2 Análisis de resultados de valor de pH en el lixiviado

La Figura 4.8 presenta los valores de pH en el lixiviado para las celdas únicamente con CaCO_3 . Se observa que en los sistemas con 1, 5 y 10% de calcita se alcanzan los valores más altos con respecto a la celda de control, a partir del ciclo 8. En las celdas con 5% de calcita se alcanza un máximo de 3.5 a 4.5. La celda con proporción estequiométrica presenta un comportamiento similar a la celda de control.

En la Figura 4.9 se grafican los valores de pH en el lixiviado para las celdas con tratamiento combinado con bisulfito de sodio. Los sistemas con 3.5, 5 y 10% de carbonato de calcio tienen comportamiento similar al de la celda de control, mientras que la celda con 1% de carbonato de calcio, al inicio de la experimentación presenta valores relativamente altos.

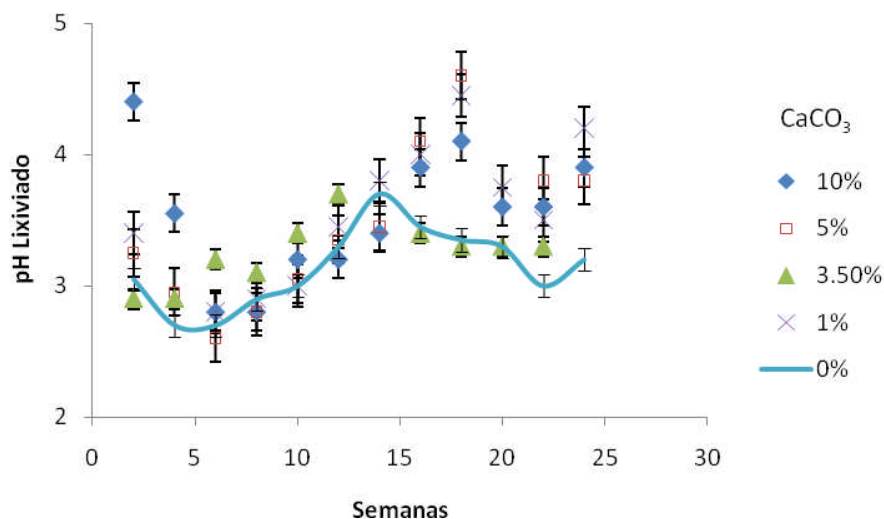


Figura 4.8 Valor de pH promedio en el lixiviado en celdas con carbonato de calcio

En la Figura A-4.4 del Anexo A-4 se presenta el análisis estadístico de los datos de pH en el lixiviado. Se observa que hay diferencias significativas entre las celdas con mayor proporción de carbonato de calcio (5 y 10%) con respecto al sistema de control.

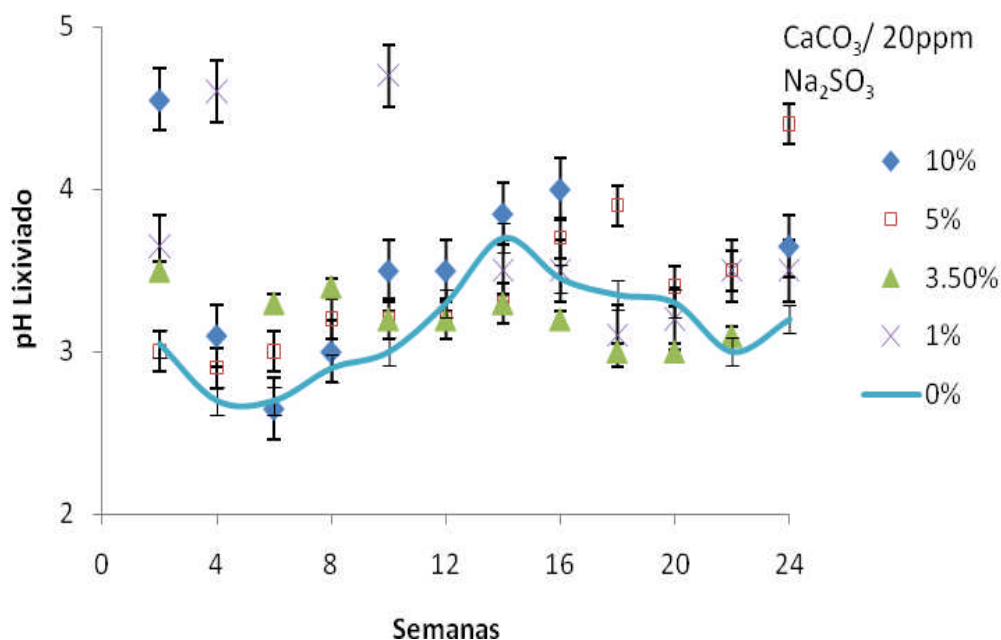


Figura 4.9 Valor de pH en el lixiviado en celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio

En general, puede observarse que los valores de pH tienden a aumentar con el tiempo pero, al final de la experimentación, siguen siendo ácidos (máximo 5). Esta tendencia a aumentar se debe a que en los sobrenadantes con el tiempo el pH desciende lo que favorece la disolución de la calcita, por lo que hay una mayor alcalinidad disponible para neutralizar la acidez generada en los jales, pero esta no es suficiente para alcanzar valores neutros en los lixiviados.

De acuerdo con el trabajo de Elberling y col. (2003), la difusión del oxígeno en forma unidimensional es el mecanismo que prevalece en los jales, éstos al permanecer secos la mayor parte del tiempo favorecen el transporte del oxígeno.

También se ha reportado que la zona de oxidación más significativa puede penetrar hasta 15 cm en los jales (Placencia-Gómez y col., 2010). Y en esta zona el transporte de oxígeno controla las reacciones de oxidación. En las celdas de humedad de esta experimentación, la cama de jal tiene 4 cm de espesor, encontrándose entonces la muestra dentro de la región de oxidación, con una gran proporción de oxígeno entre los poros del jal. Al aplicar el ciclo húmedo de tres días se proporciona el agua para que las reacciones se lleven a cabo, generando acidez durante el periodo seco.

4.3.3 Análisis de resultados de conductividad eléctrica en el lixiviado

En las Figura 4.10 y 4.11 se observa que las celdas con tratamiento tienen un comportamiento similar con respecto a los sistemas de control y que hay una tendencia de los datos a descender pero no de forma continua.

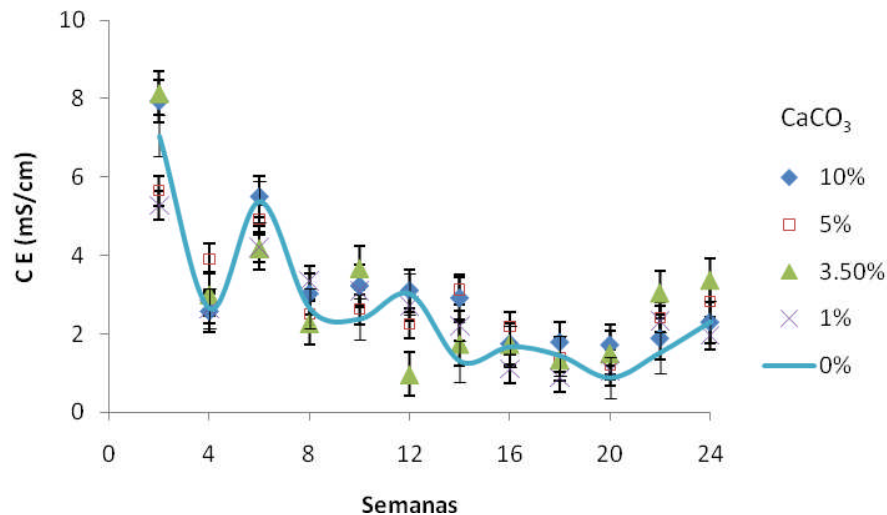


Figura 4.10 Conductividad eléctrica en las celdas con carbonato de calcio

El intervalo de valores de conductividad eléctrica es el mismo para los dos tratamientos y puede observarse la misma tendencia de las gráficas a descender.

En la Figura A-4.5 del Anexo A-4, está el análisis estadístico de los valores de conductividad eléctrica en los lixiviados. Se observa en la tabla de ANDEVA que no hay diferencia significativa entre las celdas con tratamiento con respecto a la celda de control ($p = 0.6472$). En la gráfica de medias puede verse que las celdas con 10% de calcita presentan valores diferentes pero no significativos con respecto a los de las celdas control.

En general, en todas las celdas se observa que la conductividad eléctrica al paso del tiempo disminuye, debido a la gran influencia que tiene la presencia de iones H^+ en la conductividad (Evangelou, 1995) y, en el sistema experimental, con el paso del tiempo, hay aumento en el pH y, por lo tanto, disminución de la concentración de estos iones.

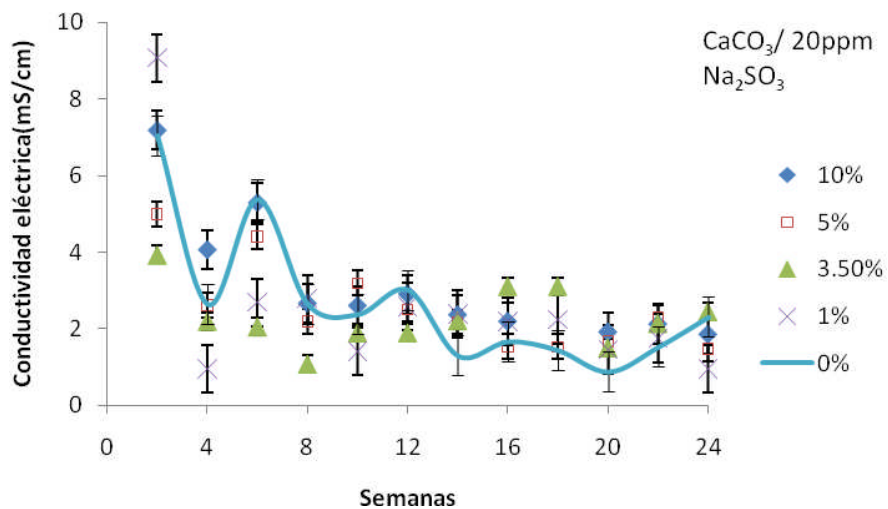


Figura 4.11 Conductividad eléctrica en las celdas con carbonato de calcio bisulfito de sodio

4.3.4 Análisis de resultados de concentración de sulfatos en el lixiviado

En la Figura 4.12 se observa que las celdas con únicamente carbonato de calcio tienen un comportamiento semejante a la celda de control.

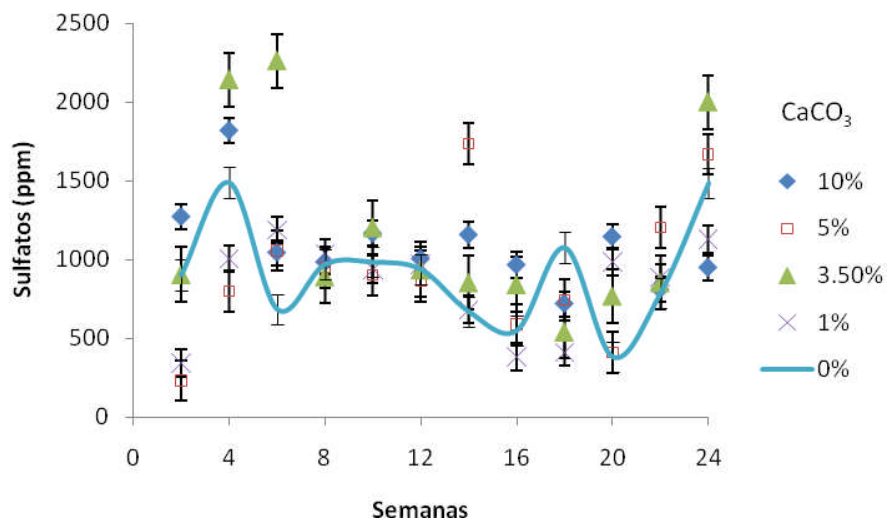


Figura 4.12 Concentración de sulfatos en las celdas con carbonato de calcio

La Figura 4.13 muestra la concentración de sulfatos solubles en los lixiviados para las celdas con tratamiento combinado con sales de bisulfito de sodio.

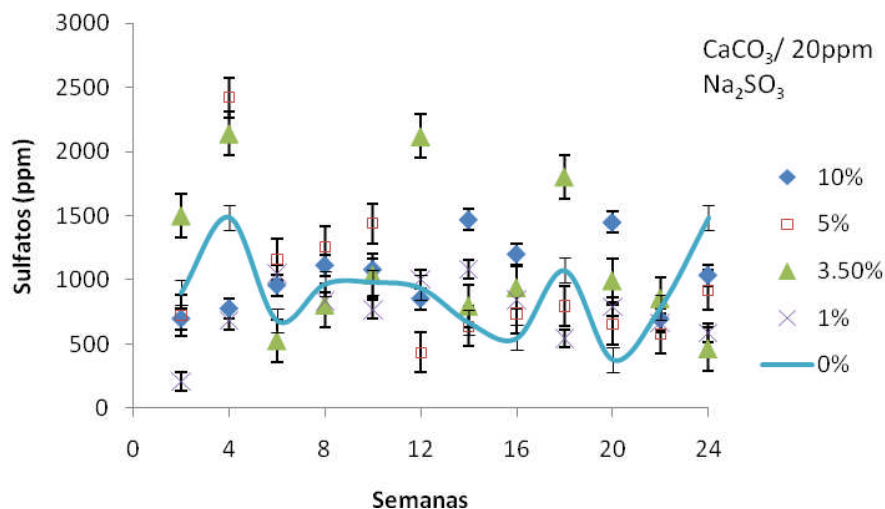


Figura 4.13 Concentración de sulfatos en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio

En la Figura A-4.6 del Anexo A-4, están los análisis estadísticos de la concentración de sulfatos en los lixiviados. Se observa en la tabla de ANDEVA que no hay diferencia significativa entre las celdas con tratamiento con respecto al control ($p = 0.5694$).

En general, se observa que la concentración de sulfatos desciende a lo largo del tiempo. Esta tendencia se explica con base en las observaciones de las constantes de equilibrio de apareo de iones en la Tabla 2.1. Los sulfatos de hierro (II) tienen un orden cien veces menor con respecto a los sulfatos de sodio y potasio. Tienen el mismo orden de magnitud que los sulfatos de calcio, cobre y zinc. Al comparar al sulfato de hierro (II) con respecto al sulfato de hierro (III), la formación de par iónico resulta de orden 100 veces mayor (Evangelou, 1995). Por ello, con el desarrollo de la reacción de oxidación de la pirita se forman productos sulfatados cada vez menos solubles, lo que provoca la disminución de la concentración de estos iones en la solución.

4.3.5 Análisis de resultados de concentración de hierro en los lixiviados

En la Figura 4.14, se muestra la concentración de hierro en las celdas sin bisulfito, se observa que las concentraciones son menores que las de los sistemas control. De éstas, las celdas con 3.5y 10% de carbonato de calcio muestran concentraciones más altas con respecto a las otras celdas con tratamiento.

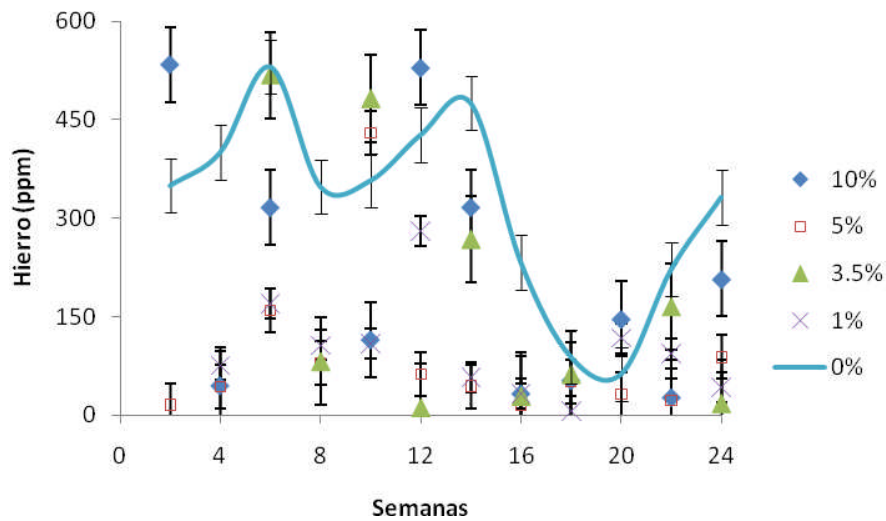


Figura 4.14 Concentración de hierro en las celdas con carbonato de calcio

Para los sistemas con bisulfito en la Figura 4.15 la concentración de hierro en el lixiviado en las celdas con tratamiento es menor a la celda de control, permaneciendo prácticamente constantes y no mayores de 110ppm y tienden a descender con el tiempo.

En la Figura A-4.7 en la gráfica de medias se observa que no hay diferencia significativa entre las celdas con tratamiento con respecto a la celda de control ($p = 0.2041$) exceptuando las celdas con 5% de carbonato de calcio y con 1 y 3.5% de carbonato de calcio con bisulfito de sodio con respecto a la celda de control (Catalan y Yin 2003; Dold, 1999).

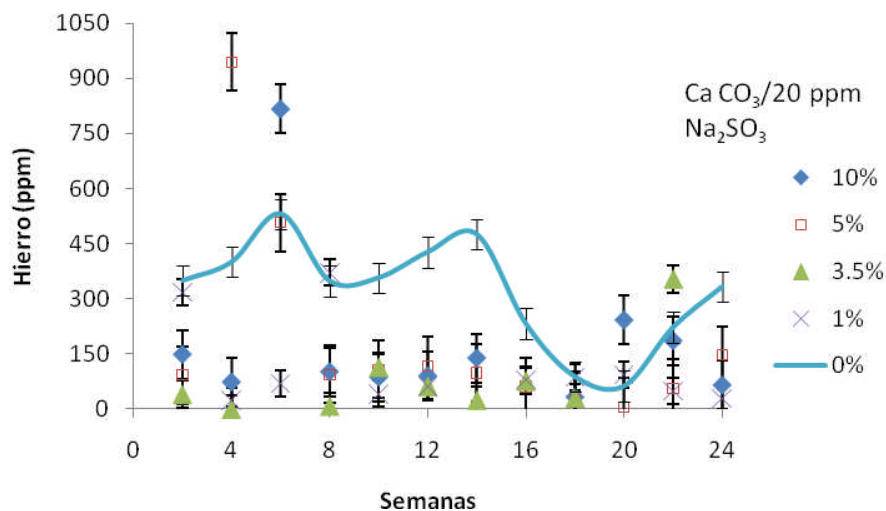


Figura 4.15 Concentración de hierro en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio

4.3.6 Análisis de resultados de concentración de calcio en el lixiviado

Las Figuras 4.16 y 4.17 muestran los datos obtenidos en la experimentación, los promedios de éstos y las gráficas de concentración de calcio para las celdas con carbonato de calcio y con carbonato de calcio y bisulfito de sodio, respectivamente. En general, como era esperado, para todas las celdas con tratamiento, la concentración de calcio es mayor con respecto a la celda de control. La tendencia de la concentración del calcio en el lixiviado es hacia descender. A mayor proporción de carbonato de calcio, mayores concentraciones de ión calcio en el lixiviado. Esto es debido a que mientras que los iones carbonato reaccionan con los metales para formar carbonatos insolubles, el calcio permanece en forma iónica en los lixiviados.

En la Figura A-4.8 se tiene el análisis estadístico de la concentración de calcio en el lixiviado. La tabla de ANDEVA muestra que hay diferencia significativa entre las celdas con tratamiento con respecto a la celda de control ($p = 0.0000$).

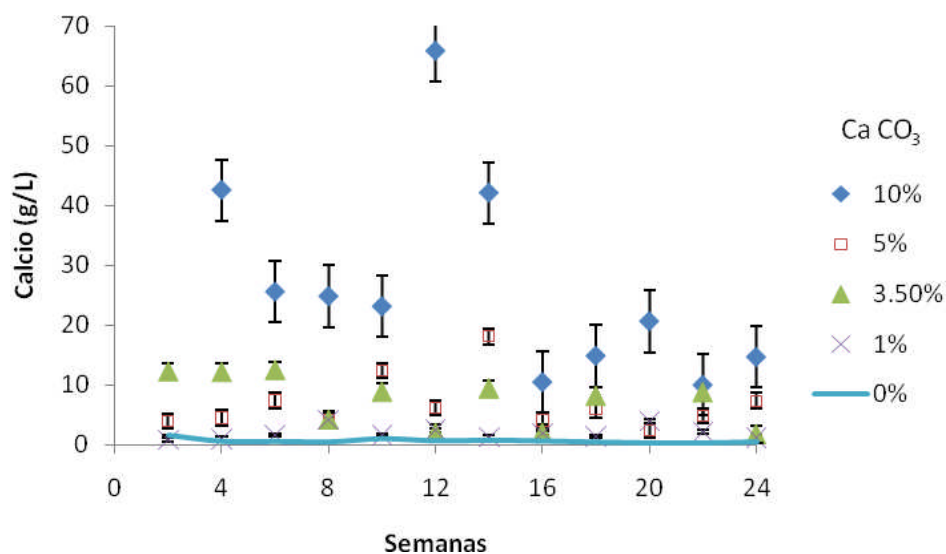


Figura 4.16 Concentración de calcio en las celdas con carbonato de calcio

En la gráfica de medias se observa que los sistemas con 10% de carbonato de calcio y con 5 y 10% de calcita y bisulfito de sodio presentan diferencia significativa con respecto a la celda de control, justamente por tener más calcio.

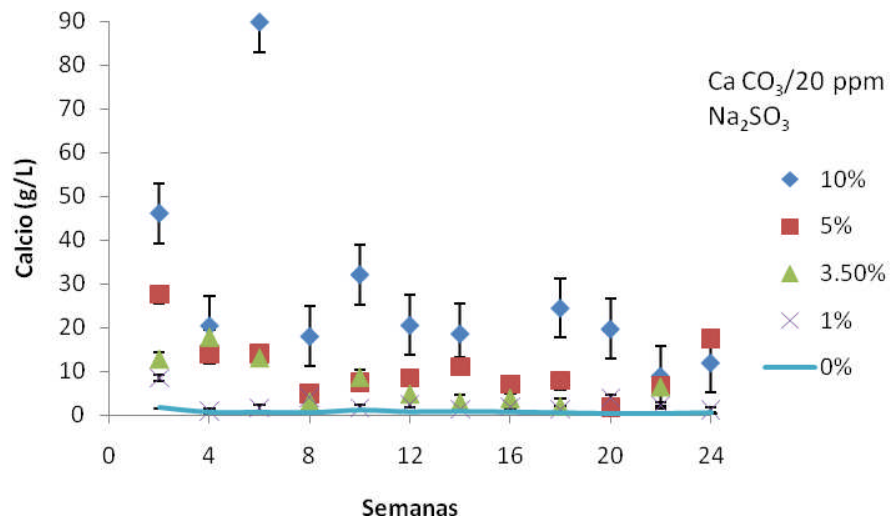


Figura 4.17 Concentración de calcio en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio

4.3.7 Análisis de resultados de concentración de cobre en el lixiviado

En las Figuras 4.18 y 4.19 se muestran los datos de concentración de cobre en los lixiviados para las celdas con carbonato de calcio y carbonato de calcio con bisulfito de sodio. Para los sistemas con carbonato de calcio sin bisulfito (Fig. 4.6a), se observa que la celda con 10% de carbonato de calcio presenta valores mayores con respecto a la celda de control hasta el ciclo 7 a partir del cual tiene comportamiento semejante al control, debido a la formación de una capa pasivadora en el carbonato de calcio (Catalan y Yin, 2002). La celda con 3.5% de carbonato de calcio presenta valores mayores con respecto a la celda de control a partir del ciclo 7. En general, los valores para todas las celdas tienen tendencia a disminuir, pero en las celdas con tratamiento, alcanza picos mayores que la celda de control. Las concentraciones de cobre en los lixiviados de las celdas cubiertas con carbonato de calcio y con bisulfito de sodio pueden observarse en la Figura 4.19. Las celdas con 10 y 1% de carbonato de calcio con bisulfito presentan valores ligeramente mayores que la celda de control.

La celda con 5% de carbonato de calcio y bisulfito de sodio tiene valores semejantes con respecto a la celda de control. En general, las celdas con tratamiento al igual que la celda de control presentan tendencia a descender, sólo que las celdas con cubierta seca lo hacen de forma menos brusca que la celda de control.

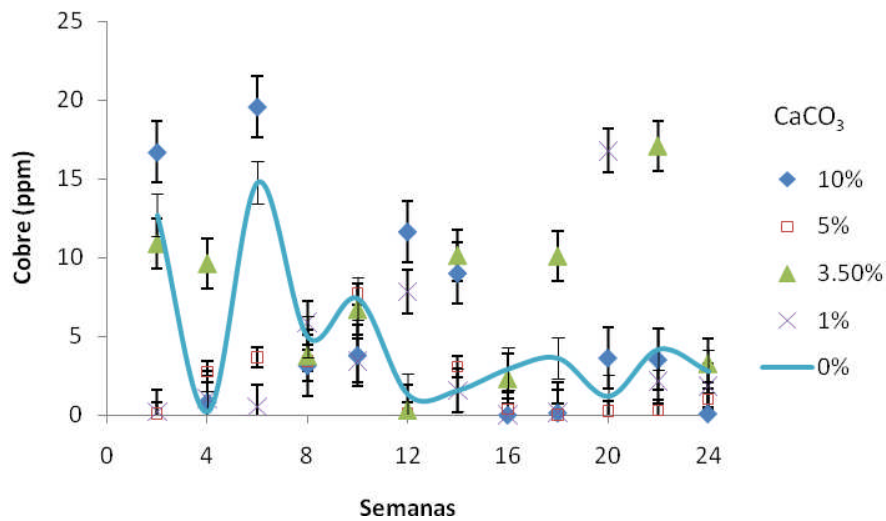


Figura 4.18 Concentración de cobre en las celdas con carbonato de calcio

La celda con 3.5% de carbonato de calcio presenta valores menores con respecto a la celda de control.

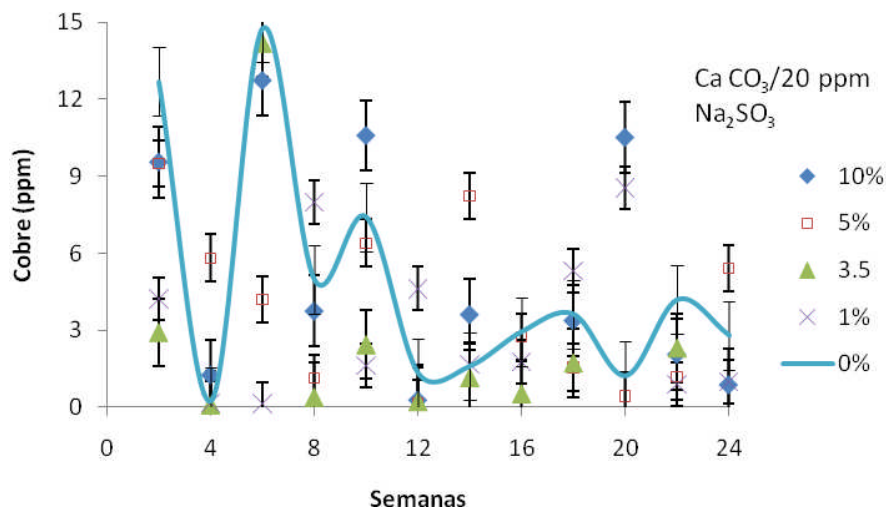


Figura 4.19 Concentración de cobre en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio

En la Figura A-4.9, del Anexo A-4, se muestra el análisis estadístico de la concentración de cobre en el lixiviado. La tabla de ANDEVA indica que no hay diferencia significativa entre las celdas con tratamiento con respecto a la celda de control ($p = 0.1015$). En la gráfica de medias se observa que la celda con 3.5% de calcita presenta valores mayores con respecto a la celda de control y la celda con 5% de carbonato de calcio presenta los valores más bajos con respecto a la celda de control aunque no hay diferencia significativa entre ellos. En la gráfica de medias se observa que las celdas con 3.5

de carbonato de calcio y las celdas con 10% de carbonato de calcio, combinadas y no con bisulfito de sodio presentan valores medios mayores que los límites máximos permisibles que marca la norma (DOF, 2003).

4.3.8 Análisis de resultados de concentración de plomo en el lixiviado

En la Figura 4.20 se observa que las celdas con 1, 5 y 10% de carbonato de calcio presenta concentraciones de plomo mayores con respecto a la celda de control a partir del ciclo 8 en el sistema sin bisulfito.

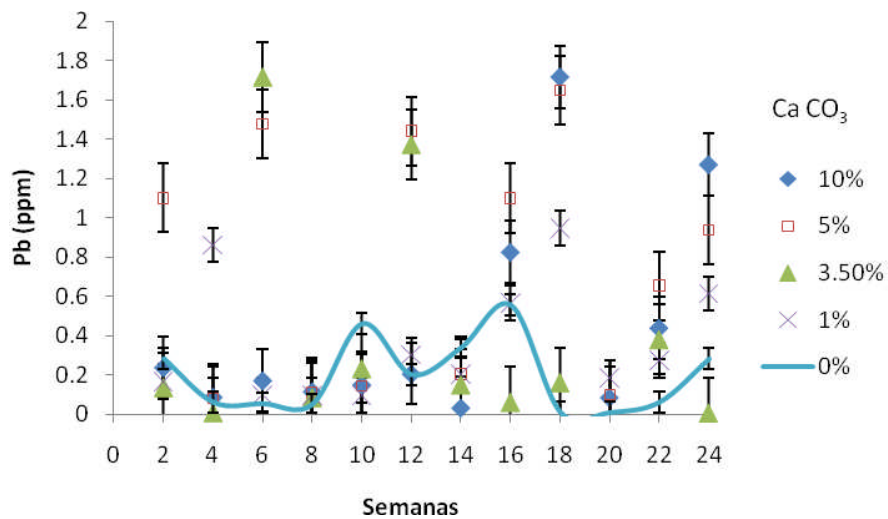


Figura 4.20 Concentración de plomo en las celdas con carbonato de calcio

En la Figura 4.21 gráfica de concentración de plomo en el lixiviado para las celdas cubiertas con carbonato de calcio y con bisulfito de sodio puede observarse que la celda con 10% de carbonato de calcio con bisulfito presenta valores mayores que la celda de control a partir del ciclo 4.

La celda con 5% de carbonato de calcio y bisulfito de sodio presenta valores mayores con respecto a la celda de control hasta el ciclo 4. La celda con 1% de carbonato de calcio y bisulfito de sodio tiene valores semejantes con respecto a la celda de control. Lo mismo ocurre con el sistema con bisulfito, por lo que queda claro que esta sustancia no hace ninguna diferencia en la estabilidad del plomo en los jales.

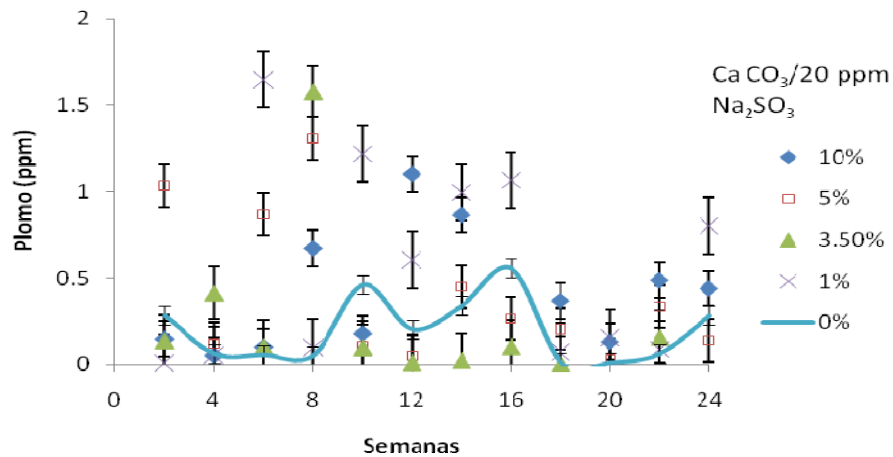


Figura 4.21 Concentración de plomo en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio

Los análisis estadísticos de la concentración de plomo en el lixiviado se pueden ver en la Figura A-4.10, del Anexo A-4, se observa de la tabla de ANDEVA que no hay diferencia significativa entre las celdas con tratamiento con respecto a la celda de control ($p = 0.2095$).

En la gráfica de medias se observa que, la celda con 5% de carbonato de calcio y la celda con 1% de carbonato de calcio con bisulfito de sodio presentan diferencia significativa con respecto a la celda de control. En general, todas las celdas con tratamiento presentan valores más altos con respecto a la celda de control. Esto indicaría que el tratamiento con calcita favorece la liberación de plomo en los lixiviados. También se muestra que los valores medios para todas las celdas no exceden el valor de 1.0 ppm que está por arriba de la normativa que marca como límite máximo 0.5 ppm para descargas en ríos cuyas aguas se usan para riego agrícola (DOF, 2003).

4.3.9 Análisis de resultados de concentración de zinc en el lixiviado

En la Figura 4.22 se observa, para el primer caso, que todas las celdas con tratamiento presentan valores menores con respecto a la celda de control. Se observan intervalos de valores mínimos en las celdas con 3.5 y 5% de carbonato de calcio.

En la Figura 4.23 puede verse que las celdas con tratamiento carbonato-bisulfito presentan también valores menores con respecto a la celda de control. Las celdas con 1 y 3.5% de carbonato de calcio y bisulfito de sodio presentan los valores mínimos.

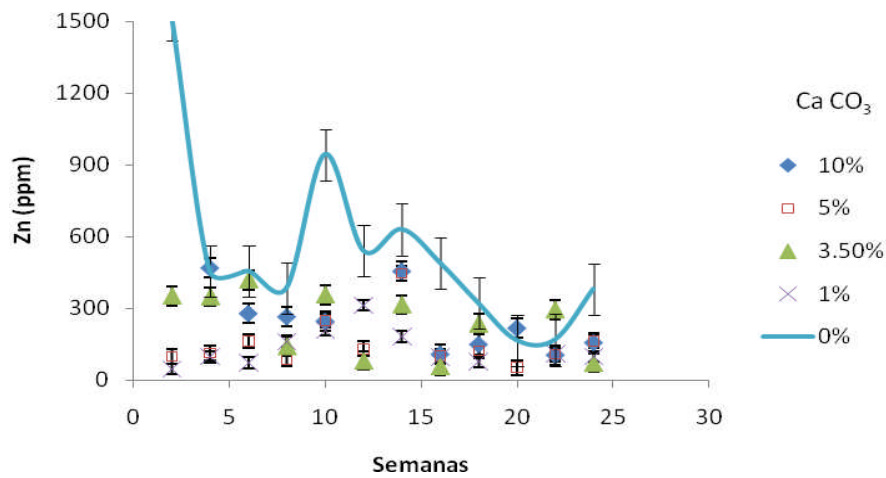


Figura 4.22 Concentración de zinc en las celdas con carbonato de calcio

La Figura A-4.11 muestra el análisis estadístico de la concentración de zinc en el lixiviado. La tabla de ANDEVA señala que hay diferencia significativa entre las celdas con tratamiento con respecto a la celda de control ($p = 0.0000$). En la gráfica de medias se observa que, las celdas con 10% de calcita con y sin bisulfito de sodio, presentan valores semejantes entre sí. También se observa que todas las celdas tienen valores medios de orden hasta veinte veces mayores que los límites máximos permisibles para descargas en cuerpos de agua y bienes nacionales (DOF, 2003).

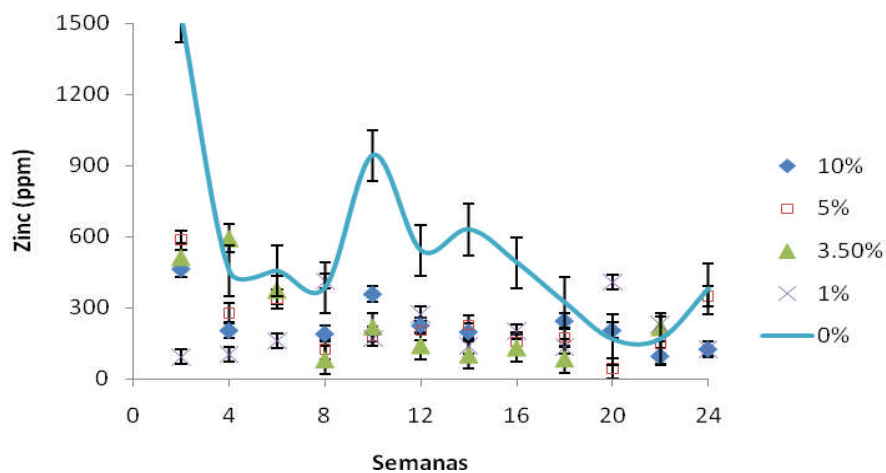


Figura 4.23 Concentración de zinc en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio

Las celdas con 5% de carbonato de calcio difieren en sus medias y la celda que no tiene bisulfito de sodio presenta valores menores con respecto a la que sí tiene. Las celdas con proporción

estequiométrica presentan valores semejantes y la celda con 1% de carbonato de calcio presenta valores menores que la celda con 1% de carbonato de calcio con bisulfito de sodio. Esto indica que el tratamiento con carbonato de calcio deprime la liberación de zinc en el lixiviado. Este comportamiento también se observa para el hierro en los lixiviados. En la Tabla 2.1 se observa que tanto el hierro como el zinc tienen el mismo valor de constante para formar par iónico con el sulfato, por lo que es comprensible que tengan el mismo comportamiento. Los sulfatos de estos metales son insolubles y, debido a esto, se deprime la movilidad de ambos iones metálicos.

4.3.10 Análisis de resultados de concentración de plata en el lixiviado

En la Figura 4.24 se grafica la concentración de plata en el lixiviado para las celdas con carbonato de calcio y las celdas con 10 y 3.5% presentan valores mayores con respecto a la celda de control. La celda con 5% de carbonato de calcio presenta valores mayores a partir del ciclo 8. La celda con 1% de carbonato de calcio presenta valores semejantes con respecto a la celda de control. Las celdas con 10 y 5% de carbonato de calcio presentan tendencia a aumentar su concentración mientras que las demás tienden a permanecer estables.

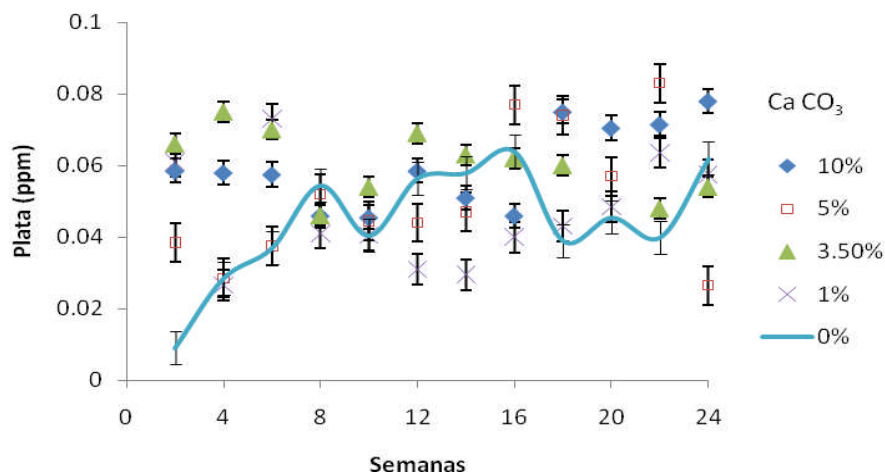


Figura 4.24 Concentración de plata en las celdas con carbonato de calcio

En la Figura 4.25 gráfica de concentración de plata en el lixiviado para las celdas cubiertas con carbonato de calcio y con bisulfito de sodio puede observarse que las celdas con tratamiento se comportan de forma semejante a la celda de control y no se aprecia diferencia entre sus valores.

En la Figura A-4.12, del Anexo A-4, análisis estadístico de la concentración de plata en el lixiviado se observa de la tabla de ANDEVA que hay diferencia significativa entre las celdas con tratamiento con respecto a la celda de control ($p = 0.0320$). En la gráfica de medias se observa que las celdas con 10 y 3.5% de carbonato de calcio, presentan valores mayores con respecto a la celda de control y las celdas con 5 y 3.5% de carbonato de calcio, así como la celda con 3.5% de carbonato de calcio con bisulfito de sodio presenta valores mayores con respecto a la celda de control sin llegar a ser significativamente diferentes. Las celdas con 5 y 1% de carbonato de calcio con bisulfito de sodio presentan medias menores con respecto a la celda de control. Esto indica que el tratamiento con carbonato de calcio, específicamente con 10 y 3.5% favorece la liberación de plata en los lixiviados.

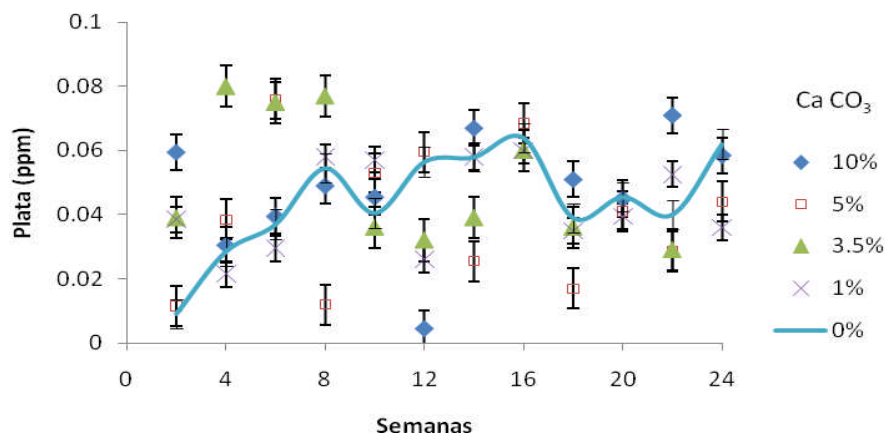


Figura 4.25 Concentración de plata en las celdas con carbonato de calcio y bisulfito de sodio

4.4 COMPARACIÓN DE COSTOS POR TRATAMIENTO

La Tabla 4.3 muestra el intervalo de costos del tratamiento propuesto por tonelada de residuos, en un intervalo de 1% a 10% para dos diferentes materiales neutralizantes. De esta tabla se observa que el costo por tratamiento si se utiliza hidróxido de calcio es mayor en 20% con respecto al tratamiento que utiliza carbonato de calcio. Si se utiliza el tratamiento combinado con bisulfito de sodio el aumento del costo es despreciable debido a la baja proporción de éste en el tratamiento propuesto.

Durante del análisis estadístico de los resultados de concentración de metales, se observó que algunas de las celdas con tratamiento no sólo no tenían diferencias significativas con respecto a la celda de control, también mostraban concentraciones de metales mayores con respecto a ésta.

Tabla 4.3 Comparativo de costos por tratamiento de los jales usando diferentes tipos de coberturas secas

Tratamiento	Costo unitario (\$/ton)	Costo por tratamiento 1% [\$/ton]	Costo por tratamiento 3,5% [\$/ton]	Costo por tratamiento 5% [\$/ton]	Costo por tratamiento 10% [\$/ton]
CaCO ₃	1010	10.10	35.35	50.50	101.00
Ca(OH) ₂	1200	12.00	42.00	60.00	120
NaHSO ₃	4200	---	---	---	---

La Tabla 4.4 muestra el resumen de estos análisis, tomados de las hojas de resultados obtenidas de las “pruebas de intervalos múltiples” del paquete computacional STATGRAPHICS PLUS 5.0, cuando se encuentra diferencia significativa entre una celda y la celda de control se marca al valor de la diferencia de medias con un asterisco (*).

En ella se observa que la mayoría de las celdas que no están combinadas con bisulfito de sodio, en general, tienen mayor concentración de hierro, por lo que se supone que el bisulfito de sodio sí tiene un efecto en la concentración de hierro inhibiendo su solubilidad. Incluso la celda con mayor diferencia significativa con respecto al control es la celda con proporción estequiométrica y combinada con 20ppm de bisulfito de sodio.

De los resultados experimentales mostrados previamente y de la tabla que resume los análisis estadísticos, se hacen las siguientes observaciones:

- Todas las celdas tienen valores medios de concentración de hierro menores que la celda de control. Presentando inhibición de la solubilidad del hierro por la presencia de carbonatos con los que forma carbonatos de hierro que son insolubles.
- La concentración de calcio en las celdas es mayor, con respecto a la celda de control, en casi todas las celdas excepto la celda con 5% de material neutralizante. También se observa que las celdas con mayor proporción de carbonato de calcio contienen la mayor concentración de calcio. Esto se debe a que el carbonato de calcio al disolverse incorpora iones calcio al lixiviado y, mientras los carbonatos reaccionan para formar compuestos insolubles con otros metales, el calcio permanece en solución en los lixiviados.

Tabla 4.4 Diferencia de medias de las celdas con tratamiento con respecto a la celda de control

Hierro		Calcio		Cobre	
Celda	Diferencia de medias	Celda	Diferencia de medias	Celda	Diferencia de medias
3.5% CaCO ₃	-24	10% CaCO ₃	31600*	3.5% CaCO ₃	2.61
10% CaCO ₃	-34	10% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	27636*	10% CaCO ₃	1.2
1% CaCO ₃	-120	5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	10071*	10% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	0.51
5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-123	3.5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	6961	5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-0.92
10% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-131	3.5% CaCO ₃	6897	1% CaCO ₃	-1.36
1% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-200	1% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	1338	1% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-1.65
5% CaCO ₃	-224*	1% CaCO ₃	1063	3.5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-2.21
3.5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-232*	5% CaCO ₃	-6121	5% CaCO ₃	-2.92
Plomo		Zinc		Plata	
Celdas	Diferencia de Medias	Celdas	Diferencia de medias	Celdas	Diferencia de medias
5% CaCO ₃	0.552*	10% CaCO ₃	-293*	3.5% CaCO ₃	0.0161*
1% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	0.369	3.5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-294*	10% CaCO ₃	0.015*
10% CaCO ₃	0.2486	3.5% CaCO ₃	-295*	5% CaCO ₃	0.0063
10% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	0.2151	5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-304*	3.5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	0.0057
5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	0.211	10% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-306*	10% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	0.0028
3.5% CaCO ₃	0.1968	1% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-334*	1% CaCO ₃	0.0017
1% CaCO ₃	0.1708	5% CaCO ₃	-385*	1% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-0.0019
3.5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	0.067	1% CaCO ₃	-405*	5% CaCO ₃ , 20ppm Na ₂ SO ₃	-0.004195

- La concentración de cobre es mayor con respecto a la celda de control en las celdas con 3.5, 10%, y 10% combinada con bisulfito de sodio, pero entre este par de celdas, la que tiene CaCO_3 sólo tiene un valor medio mayor que aquélla que está combinada con bisulfito de sodio. Se presenta una disminución de la concentración de cobre por en algunas celdas con bisulfito de sodio y se observa que la mayor concentración de cobre se alcanza utilizando una proporción de 3.5% de carbonato de calcio, sin combinarse con bisulfito de sodio. En una investigación futura deberá corroborarse el efecto de la adición de bisulfito en la solubilidad de los metales. A la misma proporción de material neutralizante pero combinado con bisulfito de sodio se alcanza uno de los valores más bajos de concentración de este metal.
- La concentración de plomo se ve afectada por los tratamientos de forma que éstos favorecen la liberación de este metal, ya que ninguna de las celdas tiene concentraciones más bajas con respecto a la celda de control. A la proporción de 5% de carbonato de calcio se obtiene una diferencia significativa, que indica que la concentración es mayor con respecto a los controles. La mayoría de las celdas que no fueron combinadas con bisulfito de sodio tienen una concentración más alta con respecto a aquéllas con la misma proporción de carbonato de sodio pero combinadas con bisulfito de sodio. Las celdas con bisulfito de sodio presentan disminución de la concentración de plomo en los lixiviados.
- Todas las celdas con tratamiento tienen concentraciones de zinc más bajas con respecto a la celda de control, y presentan diferencias significativas. De éstas, la celda que tiene mayor diferencia con respecto a la celda de control es la que tiene 1% de material neutralizante y las que presentan diferencias menores son aquellas que tienen mayores proporciones de carbonato de calcio.
- La liberación de iones plata en los lixiviados se ve favorecida por los tratamientos con carbonato de calcio, incluso dos de ellas presentan diferencias significativas con respecto a la celda de control (3.5 y 10%, en orden decreciente).

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Recordando el objetivo de esta investigación que era el de determinar, mediante pruebas en celdas de humedad, si era o no adecuada la aplicación de dos tipos de cubiertas secas sobre jales intemperizados, una compuesta de calcita y la otra de calcita con bisulfito de sodio, para el control de la generación de drenajes ácidos, mediante una caracterización que proporcione información acerca de la cantidad de material neutralizante y el uso de parámetros de control como pH, conductividad eléctrica, concentración de sulfatos y de metales como hierro, calcio, cobre, plomo zinc y plata, puede concluirse lo siguiente:

- El drenaje ácido de mina generado en celdas de humedad, que contienen los jales intemperizados originalmente tomados de la presa fuera de operación de la empresa cooperante, bajo las condiciones de operación utilizadas, no se logró controlar eficientemente ni utilizando una capa seca de carbonato de calcio como material neutralizante ni una capa seca de carbonato de calcio como material neutralizante combinada con sales de bisulfito de sodio, cuando esta capa se coloca a las condiciones probadas en el laboratorio. En todos los lixiviados obtenidos no se obtuvo un valor de pH neutro o básico.
- En los jales se encuentran productos de intemperización como el hierro II y oxihidroxisulfatos que, al contacto con el agua que simula a la lluvia, se hidrolizan y participan en la liberación de acidez.
- El valor de pH del sobrenadante alcanza valores que podrían precipitar a los metales liberados e inmovilizarlos. Este efecto duró lo 12 ciclos (24 semanas). Estos valores de pH obtenidos en el sobrenadante sugieren que sería necesario lograr una total impermeabilización de los jales para evitar su oxidación. La impermeabilización podría alcanzarse mediante la aplicación de arcillas o bien, carbonato de calcio con tamaño de partícula semejante a éstas, permitiendo la cementación de los materiales utilizados en la cubierta y considerando manejar un canal de descarga del agua acumulada en la presa, la cual en su mayor parte no sería absorbida ya que no es posible retener demasiada agua en la superficie de la presa, pudiendo llegar a fallar esta

estrategia si llueve en exceso o si el agua usada por la empresa para evitar la dispersión de las partículas por el viento es demasiada.

- Las concentraciones de metales, sobre todo plata, siguen abriendo perspectivas para el reprocesamiento de los jales como mena y obtener de ello un beneficio económico importante. Ésta es una “reserva” que pudiera considerarse si hubiera un aumento en la creciente demanda de metales en el mercado internacional.

5.2 RECOMENDACIONES

Considerando las conclusiones de este trabajo se tienen las siguientes recomendaciones:

- Evaluar jales recién generados, sin intemperizar, para corroborar si éstos no generan drenajes ácidos con las cubiertas de calcita con y sin bisulfito.
- Continuar esta investigación utilizando calcita para amortiguar los valores de pH bajos en la superficie de la presa de jales, combinándola con la aplicación de hidrófitas que tengan el efecto de acumular los metales presentes en los jales y de esta forma inmovilizarlos.
- Otra línea de investigación puede ser la de utilizar cubiertas seca de calcita con tamaño de partícula semejante a las arcillas, contando con que al transcurrir el tiempo, esta cobertura tendrá un efecto de cementación que puede optimizar su desempeño como barrera para el transporte tanto de oxígeno como de agua pluvial (Simon y col., 2005).
- Probar una mayor proporción de bisulfito de sodio como inhibidor de la presencia de oxígeno en los jales, puesto que en la mayoría de los resultados de los parámetros de control se nota un leve efecto positivo del bisulfito de sodio en las celdas que se combinaron con éste.
- Continuar esta investigación dirigida hacia la comprensión de los fenómenos fisicoquímicos que alientan la liberación de metales como plata y plomo mientras que deprimen la liberación de zinc y de hierro, con un tratamiento de calcita, ya que con base en ellos se podría establecer o desarrollar una nueva metodología para procesar nuevamente estos jales y obtener beneficio económico de ello.

ANEXOS

ANEXO A-1 CELDAS DE HUMEDAD EMPLEADAS EN ESTA INVESTIGACIÓN

Las características de las celdas de humedad son las mismas que las de las celdas utilizadas en el trabajo de González–Sandoval (2010) y son las siguientes:

- Dimensiones del espacio interior, 192mm de diámetro por 200 mm de altura
- Medio de soporte del jal, papel filtro para uso general con retención de 42 μ m filtración rápida, filtro para uso en general para materiales gruesos y gelatinosos, soluciones de petróleo y resinas. Soportado en una malla de polietileno
- Sistema de difusión de aire, tubo de polietileno con perforaciones
- El sistema de impulsión de aire, consistió en una bomba de acuario capaz de proporcionar 3L•min⁻¹ de aire. En esta experimentación se utilizó una bomba por cada dos celdas

La configuración de la celda se muestra en la Figura 3.2 del capítulo 3 de éste trabajo.

La Figura 3.3 del capítulo 3 de este trabajo muestra la configuración del difusor de aire dentro de las celdas de humedad.

A-1.1 CELDAS EMPLEADAS

La Figura A-1.1 muestra la celda vacía empleada para este trabajo, en ella se aprecian el medio de soporte, y el tubo de látex con el cual se extrajeron los lixiviados generados en ellas.

La Figura A-1.2 muestra la parte superior de los jales colocados en las celdas de humedad. Puede observarse en ella, la disposición del difusor, el cual está colocado en la parte superior de los jales.

La Figura A-1.3 proporciona una vista general de la configuración de las celdas empleadas en este trabajo cuando se les ha introducido el jal, pero aún no se coloca la cubierta de material neutralizante.



Figura A- 1.1 Celda vacía con medio de soporte



Figura A- 1.2 Interior de celda con jal y difusor de aire



Figura A- 1.3 Vista exterior de celda

ANEXO A-2 METODOLOGÍAS APLICADAS

A-2.1 VALOR DE PH EN PASTA (SOBEK Y COL., 1978)

El valor de pH en una muestra se mide con un electrodo de vidrio incorporado a un potenciómetro. Se añade agua a la muestra formando una pasta. El electrodo se coloca en la pasta y el valor de pH se lee directamente del medidor.

Reactivos químicos

1. Solución amortiguadora estándar, para valores de pH 4.00 y 7.00
2. Agua destilada (H₂O)

Materiales

1. Potenciómetro (modelo Hanna Waterproof Family o equivalente) equipado con electrodo combinado
2. Vasos de papel, de 30mL de capacidad (1oz)
3. Vasos de plástico
4. Barras magnéticas agitadoras
5. Botella de lavado con agua destilada
6. Balanza capaz de leer 0.1g

Procedimiento:

1. Encender, ajustar la entrada de temperatura y el “cero” del potenciómetro de acuerdo con el manual de instrucciones
2. Colocar las soluciones estándar amortiguadoras de valores de pH de 4.0 y 7.0 en vasos de plástico (una solución amortiguadora en cada vaso). NOTA: Nunca regresar las soluciones amortiguadoras usadas a las botellas de almacenamiento
3. Colocar el electrodo en la solución amortiguadora de valor de pH 7.0
Ajustar el potenciómetro para leer valor de pH 7.0
4. Quitar el electrodo de la solución amortiguadora y lavar con un chorro de agua destilada de una botella lavadora

5. Colocar el electrodo en la solución amortiguadora de valor de pH 4.0 y revisar la lectura de valor de pH. NOTA: Si el potenciómetro varía más de ± 0.1 unidades de pH del 4.0, algo está mal con el potenciómetro, electrodo o soluciones amortiguadoras
6. Pesar 10g de material menor a malla 60 en un vaso de papel
Adicionar 5mL de agua destilada a la muestra. NOTA: ¡No agitar! Permitir que el agua humedezca la muestra por acción capilar sin agitar. En la mayoría de los materiales de mina, la relación 2:1 (sólido:agua) proporciona una pasta satisfactoria para medir valor de pH; sin embargo, para materiales muy gruesos o muy finos, puede añadirse más material o agua para llevar a la muestra a la saturación. Cerca de las condiciones de saturación, el agua no debe salir ni debe aparecer suelo seco en la superficie
7. Agitar la muestra con una espátula hasta que se forme una pasta delgada añadiendo más agua o sólidos como se requiera para mantener el suelo en el punto de saturación. NOTA: En saturación, la pasta de sólido brilla y refleja la luz y la mezcla se desliza de la espátula fácilmente. Lavar la espátula con un chorro de agua destilada antes de agitar otra muestra
8. Colocar el electrodo en la pasta y moverlo cuidadosamente para asegurar que se elimina alguna película de agua alrededor del electrodo. PRECAUCIÓN: No atrapar partículas entre el electrodo y la superficie interna del contenedor de la muestra. Los electrodos se rayan fácilmente. El contacto entre el electrodo y la muestra debe ser suave para evitar tanto daño por rayado como por impacto, especialmente en muestras arenosas
9. Cuando la lectura permanezca constante, registrar el valor de pH y quitar el electrodo de la pasta. Lavar cuidadosamente el electrodo con agua destilada hasta asegurarse de quitar toda la pasta. Si todas las medidas de valor de pH están completas, el electrodo puede guardarse en un vaso de precipitado con agua destilada. NOTA: Después de cada 10 muestras, revisar la calibración del medidor con soluciones amortiguadoras estándar

A-2.2 MÉTODO 9038 SULFATOS (TURBIDIMÉTRICO, ASTM, 2007)

Visión

Este método es aplicable para agua superficial, potable y subterránea y para residuos domésticos e industriales

Este método es apropiado para todos los intervalos de concentración de sulfato (SO_4^{-2}); sin embargo, para obtener lecturas confiables, utilizar una alícuota de la muestra que contenga no más de 40mg/L de SO_4^{-2}

El límite mínimo detectable es de aproximadamente 1mg/L de SO_4^{-2}

Resumen del método

Los iones sulfato se transforman a una suspensión de sulfato de bario bajo condiciones controladas. La turbidez resultante se determina con un nefelómetro, fotómetro de filtro o un espectrofotómetro y se compara con una curva preparada a partir de una solución estándar de sulfatos

Interferencias

El color y la turbidez debido a la matriz de la muestra pueden causar interferencias positivas las cuales deben ser contabilizadas mediante el uso de blancos

La sílice en concentraciones de más de $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ interferirán

Materiales y aparatos

Agitadores magnéticos: De velocidad variable que pueda mantenerse constante justo antes de salpicar. Utilice barras magnéticas agitadoras de idéntica forma y tamaño

Fotómetro (uno de los siguientes dado en orden de preferencia)

Nefelómetro

Espectrofotómetro para usarse a 420nm con haz de luz de 4 a 5 cm

Filtro fotómetro: Con un filtro violeta que tenga un máximo en 420nm y un haz de luz de 4 a 5 cm

Observar: que el agitador magnético está equipado con un temporizador preciso

Celda de medición: de capacidad 0.2 a 0.3 mL

Reactivos

Agua tipo II ASTM (ASTM D1193): El agua debe ser revisada por impurezas

Reactivo acondicionador: Lentamente añadir 30mL de HCl concentrado a 300mL de agua Tipo II, 100mL de etanol 95% o isopropanol, y 75g de NaCl en solución en un contenedor. Adicionar 50mL de glicerina y mezclar

Cloruro de bario (BaCl₂): Cristales de malla 20 a 30

Solución de carbonato de sodio: (aproximadamente 0.05N): Secar de 3 a 5g de Na₂CO₃ estándar a 250°C por 4h y enfriar en desecador. Pesar 2.5±0.2g (al mg más cercano). Transferir a un matraz volumétrico y llenar a la marca con agua Tipo II

Reactivos de marca: tales como sulfaver o equivalentes, son aceptables

Solución estándar de sulfatos (1.00mL =100μg SO₄⁻²):

Solución estándar de sulfatos con H₂SO₄:

Ácido sulfúrico estándar 0.1N: Diluir 3.0mL de H₂SO₄ en 1litro con agua tipo II. Estandarizar contra 40.0mL de solución de Na₂CO₃ (enunciado 5.4) con aproximadamente 60mL de agua tipo II titulando potenciométricamente a un valor de pH de 5. Liberar los electrodos y enjuagarlos en el matraz. Llevar a ebullición con cuidado por 3 a 5 minutos bajo una tapa de vidrio. Enfriar a la temperatura ambiente. Enjuagar la tapa de vidrio en el matraz. Continuar la titulación hasta el punto de inflexión. Calcular la normalidad del H₂SO₄ usando:

$$N = \frac{A \times B}{53.00 \times C}$$

donde:

A = g de Na₂CO₃ pesados en el matraz de 1L

B = mL de la solución de Na₂CO₃ utilizados en la estandarización

C= mL de ácido usados en la titulación

Ácido estándar 0.02N: diluir una cantidad apropiada de ácido estándar 0.1N en un litro (utilizar 200.00mL de ácido estándar si la normalidad es 0.1N). Revisar la estandarización contra 15mL de solución 0.05N de Na₂CO₃

Colocar 10mL de ácido sulfúrico estándar 0.02N en un matraz volumétrico de 100mL y diluir a la marca

Solución estándar de sulfatos con Na₂SO₄: Disolver 147.9mg de Na₂SO₄ anhidro en agua Tipo II en un matraz volumétrico y diluir a la marca con agua tipo II

Recolección de muestras, preservación y manipulación

Todas las muestras deben colectarse usando un plan de muestreo que sigan ciertas consideraciones

Conservar en refrigeración a 4°C

Procedimiento

Formación de turbidez con sulfato de bario:

Colocar una muestra de 100mL o una porción adecuada diluida en 100mL en un matraz Erlenmeyer de 250mL

Adicionar exactamente 5.0mL de reactivo acondicionador

Mezclar en el dispositivo agitador

Mientras la solución se está agitando añadir una cuchara medidora de cristales de BaCl₂ e iniciar el conteo del tiempo

Agitar exactamente un minuto a velocidad constante

Medición de la turbidez del sulfato de bario

Inmediatamente después de que el periodo de agitación haya terminado, coloque la solución en una celda de absorbancia

Medir la turbidez a intervalos de 30s por 4min

Registrar la máxima lectura obtenida en el periodo de 4min

Preparación de la curva de calibración

Preparar la curva de calibración usando solución de sulfatos estándar

Distribuir estándares en incrementos de 5mg/L en el intervalo de 0 – 40 mg/L de sulfatos

Por arriba de 50mg/L la precisión decrece y la suspensión pierde estabilidad

Revisar la curva de calibración corriendo un estándar con tres o cuatro muestras

Corrección por color y turbidez de la muestra

Correr un blanco de la muestra usando los pasos 7.1 y 7.2 sin la adición del cloruro de bario

Cálculos:

Leer los mg de SO₄⁻² de la curva lineal de calibración:

$$\text{mg SO}_4^{-2} / \text{L} = \text{mg SO}_4^{-2} \times 1000 / \text{mL muestra}$$

A-2.3 Espectrometría de absorción atómica acoplada a flama (Tomado íntegramente de Skoog, 2001)

Espectros de absorción atómica

A temperatura ambiente, esencialmente todos los átomos de una muestra de materia se encuentran en el estado fundamental. Por ejemplo, en estas condiciones el único electrón más externo de un átomo de sodio ocupa el orbital 3s. La excitación de este electrón a orbitales de mayor energía se puede conseguir por el calor de una llama, un plasma, una chispa o un arco eléctrico. El tiempo de vida de un átomo es breve y, sin embargo, su regreso al estado fundamental va acompañado de la emisión de un fotón de radiación.

En un medio gaseoso a elevada temperatura, los átomos de sodio son capaces de absorber radiación de las longitudes de onda características de las transiciones electrónicas del estado 3s a estados de excitados más elevados. Debe mencionarse que la absorción no resonante debida a la transición 3p a 5s es tan débil que no se llega a detectar, ya que el número de átomos de sodio en el estado 3p es normalmente pequeño a la temperatura de una llama. Así un espectro de absorción atómica característico consta principalmente de líneas de resonancia, que son el resultado de transiciones desde el estado fundamental a niveles superiores.

A la longitud de onda que tiene lugar la absorbancia o la fluorescencia, la señal del detector aumenta al máximo algunos segundos después de la ignición y cae rápidamente a cero cuando los productos de la atomización salen. El cambio es lo suficiente mente rápido como para necesitar un sistema de adquisición de datos de alta velocidad. Los análisis cuantitativos se basan por lo general en la medida de la altura de pico, aunque también se ha utilizado un área de pico.

Instrumentación para absorción atómica

Los instrumentos para espectrometría de absorción atómica consisten en una fuente de radiación, una zona de muestra, un selector de longitud de onda, un detector y un procesador de la señal y de la lectura de salida. La zona de muestra en los instrumentos de absorción atómica es el atomizador que contiene la muestra gaseosa atomizada.

Fuentes de radiación

Al hacer medidas de absorbancia atómica utilizando un espectrofotómetro normal equipado con una fuente de radiación continua, inevitablemente se obtienen curvas de calibrado no lineales. Además, las pendientes de las curvas de calibración obtenidas con dicho equipo son pequeñas, porque sólo una pequeña fracción de la radiación procedente de la rendija del monocromador es absorbida por la muestra; consecuentemente se obtienen sensibilidades bajas.

El problema creado por la limitada anchura de los picos de absorción atómica se ha resuelto empleando fuentes de líneas con anchuras de banda aún más estrechas que los picos de absorción. Es decir, la temperatura de la fuente se mantiene por debajo de la de la llama. Con un filtro monocromador adecuado se eliminan todas las líneas excepto una.

Un inconveniente de esta técnica es la necesidad de una lámpara distinta para cada elemento (o a veces un grupo de elementos).

Lámparas de cátodo hueco

Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión muy baja. El cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien, sirve de soporte para una capa de dicho metal.

Cuando se aplica un potencial del orden de 300V entre los electrodos se produce la ionización del gas inerte, lo que da lugar a una corriente de aproximadamente 5 a 15mA, al tiempo que los iones y electrones migran hacia los electrodos. Si el potencial es lo suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren la suficiente energía cinética como para arrancar algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica. Una parte de los átomos metálicos desprendidos se encuentran en estado excitado y, de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica. Al final, los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiendo de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes de vidrio del tubo.

La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo metálico; este diseño aumenta también la probabilidad de que la deposición se dé en el cátodo más que sobre las paredes del vidrio.

Modulación de la fuente

En un instrumento de absorción atómica típico es necesario eliminar las interferencias producidas por la emisión de radiación en la llama. La mayor parte de la radiación que se emite se elimina mediante el monocromador. Sin embargo, la radiación emitida correspondiente a la longitud de onda seleccionada por el monocromador está inevitablemente presente en la llama, debido a la excitación y emisión de los átomos del analito. A fin de eliminar los efectos de emisión de la llama, es necesario modular la salida de la fuente para que su intensidad oscile a una frecuencia constante. De este modo, el detector recibe dos tipos de señal, una alternante de la fuente y otra continua que proviene de la llama.

Una forma sencilla y muy efectiva de modular la emisión de la fuente es interponer en el haz, entre la fuente y la llama, un disco metálico circular, o cortador, al que de forma alterna se le han eliminado cuadrantes para permitir el paso de luz. La rotación del disco a velocidad constante conocida proporciona un haz intermitente cortado a la frecuencia deseada.

Espectrofotómetros

Un instrumento debe ser capaz de proporcionar una anchura de banda lo suficientemente estrecha para que pueda aislar, para la medida, la línea elegida de las otras líneas que pueden interferir o disminuir la sensibilidad del análisis. La mayoría de los instrumentos de absorción atómica utilizan tubos fotomultiplicadores, como detectores.

Interferencias en espectroscopía de absorción atómica

En los métodos de absorción atómica se presentan dos tipos de interferencias. Las interferencias espectrales se producen cuando la absorción o emisión de una especie se enciema o aparece muy próxima a la absorción de emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador

resulta imposible. Las interferencias químicas se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alternan las características de absorción del analito.

Interferencias espectrales

Dado que las líneas de emisión de las fuentes de cátodo hueco son muy estrechas, es rara la interferencia debida a la superposición de las líneas. Para que exista esa interferencia, la separación entre las dos líneas tendría que ser menor de aproximadamente 0.1 \AA .

Atomización con llama

En un atomizador de llama, una disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible, y se transporta a una llama donde se produce la atomización. Una fracción de las moléculas, átomos e iones se excita por el calor de la llama, produciéndose así espectros de emisión moleculares, atómicos e iónicos.

Tipos de llamas

Cuando se utiliza el aire como oxidante se obtienen temperaturas de 1700 a $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ con varios combustibles. A estas temperaturas sólo las muestras que se descomponen fácilmente se atomizan. Para la mayoría de las muestras refractarias, se debe emplear oxígeno u óxido nitroso como oxidante. Estos oxidantes producen temperaturas de 2500 a 3100°C con los combustibles habituales.

Las velocidades de combustión indicadas en la cuarta columna de la Tabla A-2.1. son de considerable importancia, porque las llamas sólo son estables en ciertos intervalos de caudal. Si el caudal no sobrepasa la velocidad de combustión, la llama se propaga hacia el interior del quemador, dando un fognazo. Cuando el caudal aumenta, la llama sube hasta alcanzar un punto por encima del quemador donde el caudal y velocidad de combustión son iguales. Esta región es donde la llama sube y al final alcanza un punto donde se aparta del mechero y se apaga. Estas consideraciones ponen de relieve la importancia de controlar el caudal de la mezcla combustible/oxidante. Este caudal depende mucho del tipo de combustible y de oxidante utilizados

Tabla A- 2.1 Propiedades de las llamas

Combustible	Oxidante	Temperaturas (°C)	Velocidad de combustión (cms ⁻¹)	de máxima
Gas natural	Aire	1700 – 1900	39 – 43	
Gas natural	Oxígeno	2700 – 2800	370 – 390	
Hidrógeno	Aire	2000 – 2100	300 – 440	
Hidrógeno	Oxígeno	2550 – 2700	900 – 1 00	
Acetileno	Aire	2100 – 2400	158 – 266	
Acetileno	Oxígeno	3050 – 3150	1100 – 2480	
Acetileno	Oxígeno	2600 – 2800	285	

Estructura de la llama

Las regiones más importantes de la llama son la *zona de combustión primaria*, la *región interconal* y la *zona de combustión secundaria*. El aspecto y el tamaño relativo de estas regiones varían considerablemente con la relación combustible-oxidante, así como con el tipo de combustible y de oxidante. La zona de combustión primaria de una llama de hidrocarburo se reconoce por su coloración azul que proviene de los espectros de bandas de C₂, CH y otros radicales. En general, en esta zona no se alcanza el equilibrio térmico y, por ello, esta zona rara vez se utiliza en la espectroscopía de llama. La región interconal que es relativamente estrecha en llamas de hidrocarburo estequiométricas, fuentes ricas en combustible de acetileno/oxígeno o acetileno/óxido nitroso. La zona es frecuentemente rica en átomos libres y es la parte de la llama más ampliamente utilizada en espectroscopía. En la zona de combustión secundaria, los productos formados en la región interior se convierten en óxidos moleculares estables que se dispersan por los alrededores.

Perfiles de absorbancia de la llama

El magnesio presenta un máximo de absorbancia aproximadamente a la mitad de la llama debido a dos efectos opuestos. El aumento inicial de la absorbancia a medida que la distancia a la base de la llama aumenta se debe al gran número de átomos de magnesio producidos por el mayor tiempo de exposición al calor de la llama. Sin embargo, al acercarse a la zona secundaria de combustión

comienza una apreciable oxidación del magnesio. Este proceso origina el consiguiente descenso de la absorbancia, ya que las partículas de óxido formadas no absorben la longitud de onda empleada. Por ello, para obtener la máxima sensibilidad analítica, la llama debe ajustarse con respecto al haz hasta obtener una absorbancia máxima.

El comportamiento de la plata, la cual no se oxida fácilmente, es bastante diferente; se observa un aumento continuo del número de átomos y, por tanto, de la absorbancia desde la base hasta la periferia de la llama. Por el contrario, el cromo, que forma óxidos muy estables muestra una disminución continua de la absorbancia desde una zona próxima al extremo del mechero, lo que sugiere que la formación de óxidos predomina desde el principio. Sin duda, para el análisis de cada uno de estos elementos se debería utilizar una zona distinta de la llama.

Atomizadores de llama

En un típico mechero de flujo laminar de fabricación comercial que emplea un nebulizador de tubo concéntrico, el aerosol formado por el flujo del gas oxidante, se mezcla con el combustible y pasa a través de una serie de deflectores que eliminan las gotitas de disolución que no sean muy finas. Como consecuencia de la acción de estos deflectores, la mayor parte de la muestra se recoge en el fondo de la cámara de mezcla, donde se drena hacia un contenedor de desechos. El aerosol, el oxidante y el combustible se queman pues es un mechero provisto de una ranura que produce una llama que generalmente mide entre 5 y 10cm de longitud.

Los mecheros de flujo laminar proporcionan una llama relativamente estable y larga. Estas propiedades tienden a aumentar la sensibilidad y la reproducibilidad.

Reguladores de combustible y oxidante

En la espectroscopía de llama, los caudales de oxidante y de combustible constituyen variables importantes que requieren un control preciso. Por lo general, el combustible y el oxidante se combinan aproximadamente en una proporción estequiométrica. Sin embargo, en la determinación de metales que forman óxidos estables es más conveniente el empleo de una llama que contenga un exceso de combustible. Los caudales se controlan, por lo general, por medio de reguladores de

presión de doble diafragma seguidos de válvulas de aguja situadas en el instrumento. El sistema de medición del caudal más empleado es el rotámetro.

Características del funcionamiento de los atomizadores de llama

En términos de reproducibilidad, la atomización con llama resulta ser superior a todos los demás métodos que se han desarrollado hasta ahora para la introducción de muestras líquidas, tanto para espectrometría de absorción atómica como de fluorescencia atómica. Sin embargo, en términos de eficacia en la introducción de la muestra y, por ello, de sensibilidad, otros métodos de atomización son claramente mejores.

A-2.4 ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE AGREGADO FINO Y GRUESO (ICCUCV, 2009)

Alcance

Este método cubre la determinación de la distribución por tamaño de las partículas de agregado fino y grueso mediante tamizado. Una muestra de agregado seco de masa conocida es separada en una serie de tamices colocados progresivamente desde el más pequeño al más grande para determinar su distribución por tamaño.

Equipo

Balanzas. Las balanzas usadas tendrán una legibilidad y una exactitud como sigue:

Agregado fino: legible a 0.1g y con una precisión de 0.1g o 0.1% de la carga de la prueba para cualquier punto en el rango de uso, el que sea mayor.

Agregado grueso o mezclas de agregado fino y grueso: legible y precisa a 0.5g o 0.1% de la carga de prueba para cualquier punto en el rango de uso, el que sea mayor.

Tamices. Que cumplan con las especificaciones de tamices de la Norma ASTM E11 y que la malla del tamiz se encuentre montada en un marco sólido de tal manera que se prevenga la pérdida de

material durante el tamizado. Se recomiendan tamices que estén montados en marcos más grandes que 203.2mm (8 pulg) de diámetro para el agregado grueso y así reducir las posibilidades de sobrellenado.

Agitador mecánico de tamices. Un dispositivo mecánico de tamizado, si se usa, que sea capaz de crear movimiento en los tamices y provocar que las partículas reboten, volteen o giren de manera que presenten diferentes orientaciones en la superficie de tamizado. El uso de un agitador mecánico se recomienda cuando la muestra es igual o mayor a 20kg y puede ser usada para muestras pequeñas incluyendo agregado fino. Un tiempo excesivo de tamizado (más de 10 minutos aproximadamente) puede causar segregación de la muestra.

Horno. De tamaño apropiado capaz de mantener una temperatura uniforme de $110\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Equipo adicional. Cucharas metálicas, recipientes, guantes.

Muestreo

El objetivo del muestreo es obtener una muestra representativa del agregado de acuerdo con la Norma ASTM D75. El tamaño de la muestra de campo será la cantidad determinada en ASTM D75 o cuatro veces la cantidad requerida en agregado grueso y mezclas de agregado fino y grueso (excepto si ha sido modificada, como en muestras de agregado grueso de gran tamaño), la que sea mayor.

Mezclar completamente la muestra y reducirla a una cantidad adecuada para el ensayo según la norma ASTM c702. La muestra para ensayo será de aproximadamente la medida deseada cuando seque y será el resultado final de la reducción. La reducción a una cantidad predeterminada exacta no se permite.

Agregado fino. El tamaño de la muestra de ensayo, después del secado, será de un mínimo de 300g.

Agregado grueso. El tamaño de la muestra de ensayo estará conforme a la Tabla A-2.2.

Tabla A- 2.2 Tamaño de muestra de agregados para ensayo

Tamaño máximo nominal aberturas cuadradas máx. nom. abs. cuad.	Tamaño de la muestra de ensayo, mín.
Milímetros (pulg)	kg (lb)
9.5 (3/8)	1 (2)
12.5 (1/2)	2 (4)
19.0 (3/4)	10 (22)
25.0 (1)	15 (33)
37.5 (1 ½)	20 (44)
50 (2)	35 (77)
63 (2 ½)	60 (130)
75 (3)	100 (220)
90 (3 ½)	150 (330)
100 (4)	300 (660)

Mezclas de agregados finos y gruesos. El tamaño de la muestra de ensayo será el mismo que para el agregado grueso.

Muestras del agregado grueso de gran tamaño. El tamaño de la muestra requerido para agregados con un tamaño máximo nominal de 50mm o mayor es tal que imposibilita una reducción conveniente de la muestra y su prueba como una unidad excepto cuando se utilizan divisores mecánicos y agitadores grandes. Como una opción cuando el equipo no está disponible, en lugar de combinar y mezclar incrementos de muestra y luego reducir la muestra de campo al tamaño de ensayo, conduzca el análisis granulométrico en un número de aproximadamente iguales incrementos de muestra tal que la masa total ensayada se adapte a los requerimientos del agregado grueso.

En el caso de que la cantidad de material más fino que se determine sea del tamiz de 75µm (No. 200) por el método de ensayo de la Norma ASTM C117, proceder como sigue:

Para agregados con un tamaño máximo nominal de 12.5 mm (1/2 pulg) o menor use la misma muestra de ensayo para realizar la prueba según ASTM C117 y este método. Primero ensaye la muestra de acuerdo con la norma ASTM C117 completamente hasta la operación final de secado, luego criebe la muestra.

Para agregados con un tamaño máximo nominal de 12.5 mm (1/2 pulg) o menor, use la misma muestra de ensayo para realizar la prueba según ASTM C117 y luego este método. Primero ensaye la muestra de acuerdo con la norma ASTM C 117 y este método.

Cuando las especificaciones requieran la determinación de la cantidad total de material más fino que 75µm por lavado y tamizado seco, use el procedimiento descrito en la literatura.

Procedimiento

- 1 Secar la muestra hasta masa constante a una temperatura de $110 \pm 5^\circ\text{C}$
- 2 Colocar apropiadamente los tamices en orden decreciente de tamaño
- 3 Colocar la muestra desde la parte superior de los tamices
- 4 Agitar los tamices con la mano o por medios mecánicos
- 5 No cargar excesivamente ningún tamiz individual, use tamices tapa o pruebe la muestra en incrementos. Para tamices con aberturas menores a 4.75mm (No. 4), la cantidad de muestra retenida no debe exceder 7 Kg/m^2 de la superficie del área del tamiz. Para tamices de malla de 4.75mm (No.4) o mayores, la cantidad de material retenido en kg, no debe exceder el producto de 2.5 x abertura del tamiz, mm x (área efectiva del tamiz, m^2)
- 6 Para mezclas de agregado grueso y agregado fino, el material bajo el tamiz 4.75mm puede cribarse en incrementos o partirse apropiadamente en una muestra más pequeña para cribarse
- 7 Cribar hasta que no más del 1% de la masa de partículas retenidas pase un tamiz determinado durante 1 minuto de agitación (típicamente 7 a 10 minutos). Golpee un extremo del tamiz 159 veces por minuto, y gire el tamiz alrededor de 1/6 de revolución a intervalos de veinticinco golpes
- 8 Alternativamente, la porción más fina que 4.75mm (No. 4) puede ser reducida de tamaño por un bifurcador de acuerdo a la práctica ASTM C 702. Al usar este procedimiento se debe calcular la masa de cada incremento como sigue:

$$A = (W1/W2) \times B \quad (\text{A-2})$$

donde:

A= masa del tamaño incrementado sobre el total de la muestra base

W1 = masa de la fracción más fina que 4.75 mm (No. 4) en la muestra total

W2 = masa de la porción reducida del material más fino que 4.75 mm (No. 4) actualmente tamizada, y

B = masa del tamaño incrementado, en la porción reducida del tamiz

9 Determinar la masa del material retenido en cada tamiz al 0.1%

10 Sumar la masa de todos los incrementos individuales de tamaño y verificar que este resultado no varíe en más de 0.3% de la masa de la muestra original

11 Si la muestra fue lavada previamente (ASTM C117), agregar la masa del material pasante del tamiz No. 200 determinado por lavado a la masa de material pasante por cribado seco

5 Cálculos

Calcular porcentajes pasantes en cada tamiz al 0.1% en base a la masa total de la muestra inicial seca. Calcular el módulo de finura sumando los porcentajes retenidos acumulados en cada tamiz y dividiendo para 100: 150 μ m (No. 100), 300 μ m (No. 50), 600 μ m (No. 30), 1.18mm (No. 16), 2.36mm (No. 8), 4.75mm (No. 4), 9.5mm (3/8 pulg.), 19.0mm (3/4 pulg), 37.5mm (1 1/2 pulg), y mayores, en incrementos de dos a uno

Reporte

Reportar los porcentajes con aproximación a un número entero, excepto si el porcentaje que pasa el tamiz 75 μ m (No. 200) es menor que el 10%, este debe ser reportado con aproximación del 0.01

A-2.5 POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN (SOBEK Y COL., 1978)

Principios

La cantidad de bases neutralizantes, incluyendo carbonatos, presentes en los materiales se halla tratando una muestra con un exceso conocido de ácido clorhídrico normalizado. La muestra y el ácido se calientan para asegurar que la reacción entre el ácido y los neutralizantes se lleva a la totalidad.

El equivalente de carbonato de calcio de la muestra se obtiene por la determinación de la cantidad no consumida de ácido mediante la titulación con hidróxido de sodio normalizado

Comentarios

Una evaluación de efervescencia del potencial de neutralización se lleva a cabo en cada muestra para asegurar la adición de la cantidad suficiente de ácido para reaccionar con todo el carbonato de calcio presente.

Durante la digestión, no se debe permitir la ebullición de las muestras. Si llegan a ebullición, desecar la muestra y volver a correrla. Antes de titular con ácido, llenar la bureta con ácido y drenar completamente. Antes de titular con base, llenar la bureta con base y drenar completamente para asegurar que se adiciona titulante libre a la muestra.

Reactivos

1. Agua libre de dióxido de carbono: calentar agua destilada justo a ebullición en un matraz. Permitir que se enfríe lentamente y verterlo en un contenedor equipado con un tubo servidor. Enfriar a temperatura ambiente antes de usarla
2. Solución de ácido clorhídrico, 0.1N grado certificado
3. Hidróxido de sodio (NaOH), aproximadamente 0.5N: disolver 20.0 g de NaOH en agua libre de dióxido de carbono y diluir a 1 litro. Proteger del CO₂ en el aire con el tubo servidor. Normalizar la solución colocando 50mL de HCl 0.1N certificado en un matraz y titulado con la solución preparada de NaOH 0.5N hasta valor de pH 7.00. Calcular la normalidad del NaOH usando la siguiente ecuación:

$$N_2 = (N_1 V_1) / V_2,$$

A-3

donde:

V_1 = volumen utilizado de HCl

N_1 = Normalidad del HCl usado

V_2 = Volumen de NaOH usada

N_2 = Normalidad de NaOH calculada

4. Hidróxido de sodio (NaOH) aproximadamente 0.1N: diluir 200mL de solución 0.5N de NaOH con agua libre de dióxido de carbono en un litro, proteger del CO₂ en el aire con el tubo servidor Normalizar la solución colocando 20mL de HCl 0.1N certificado en un matraz y titulando con el NaOH 0.1 N preparado hasta que se obtenga un valor de pH de 7.00. Calcular la normalidad del NaOH usando la misma ecuación anterior (A-3)

5. Solución de ácido clorhídrico aproximadamente 0.5N: Diluir 42mL de ácido clorhídrico concentrado a un litro con agua destilada. Normalizar la solución colocando 20mL de la solución preparada de NaOH en un matraz y titulando con el HCl preparado hasta obtener un valor de pH de 7.00. Calcular la normalidad del HCl usando la siguiente ecuación:

$$N_2 = (N_1 V_1) / V_2 \quad (A-4)$$

donde:

V₁ = volumen utilizado de NaOH

N₁ = Normalidad del NaOH usado

V₂ = Volumen de HCl usado

N₂ = Normalidad de HCl calculada

6. Solución de HCl aproximadamente 0.1N: Diluir 200mL de HCl 0.5N a un volumen de 1L con agua destilada. Normalizar la solución con las ecuaciones anteriores

7. Ácido clorhídrico 1 parte de ácido por 3 partes de agua: diluir 250mL de ácido clorhídrico concentrado en 750mL de agua destilada

Materiales

1. Matraz Erlenmeyer
2. Bureta, 100mL (se requiere una por cada ácido y por cada base)
3. Parrilla de calentamiento, puede sustituirse con un baño de vapor

4. Potenciómetro equipado con electrodo combinado
5. Balanza capaz de leer 0.01g

Procedimiento

1. Colocar aproximadamente 0.5g de la muestra (menor a malla 60) en una hoja de papel aluminio
2. Adicionar una o dos gotas de HCl 1:3 a la muestra. La presencia de CaCO_3 se indica por un burbujeo o un silbido audible
3. Calificar el burbujeo o el silbido audible como se indica en la Tabla A-2.3.
4. Pesar 2.00g de la muestra (menor a malla 60) en un matraz Erlenmeyer
5. Adicionar cuidadosamente el HCl indicado en la Tabla A-2.3 en el matraz que contiene la muestra
6. Calentar hasta casi ebullición agitando el matraz cada 5 minutos, hasta que la reacción esté completa. Nota: la reacción está completa cuando no hay evolución de gas visible y las partículas sedimentan sobre el fondo del matraz
7. Adicionar agua destilada para obtener un volumen total de 125mL
8. Llevar a ebullición el contenido del matraz por un minuto y enfriar a temperatura ambiente. Cubrir totalmente y enfriar a temperatura ambiente. PRECAUCIÓN: No colocar una tapa de plástico en matraces calientes pues pueden implotar al enfriarse
9. Titular usando NaOH 0.1N o 0.5n (de concentración exactamente conocida), a pH 7.0 usando un potenciómetro y una bureta. La concentración de NaOH usada en la titulación debe corresponder a la concentración del HCl usado en el paso 5. NOTA: Titular con NaOH hasta que una lectura constante de valor de pH 7.0 permanezca por lo menos 30s
10. Si se utilizan menos de 3mL de NaOH para obtener un valor de pH de 7.0 es porque el HCl añadido no fue suficiente para neutralizar todas las bases presentes en los 2.00g de muestra. Debe correrse una muestra por duplicado usando el siguiente volumen más alto o la concentración de ácido como se indica en la Tabla A-2.3
11. Correr un blanco para cada volumen o normalidad de ácido usados en los pasos 5, 7, 8 y 9

Cálculos

1. Constante (C) = (mL ácido en el blanco)/(mL de base en el blanco)
2. mL ácido consumido = (mL ácido adicionado) – (mL de base adicionada xC)

3. Ton CaCO₃ equivalentes/ 1000 Ton de material (mL de ácido consumido) x 25.0 x N ácido

Tabla A- 2.3 Volumen y normalidad de ácido usado para cada calificación de silbido

HCl		
Calificación de silbido	(mL)	Normalidad
Ninguno	20	0.1
Débil	40	0.1
Moderado	40	0.5
Fuerte	80	0.5

A-2.6 DENSIDAD DE PARTÍCULA (SOBEK Y COL., 1978)

Principio

La relación de las partículas sólidas del suelo con respecto a su volumen total excluyendo los espacios entre los poros entre partículas se llama la densidad de partícula. Ésta normalmente se expresa como gramos por centímetro cúbico. La masa de las partículas sólidas se halla por pesada y su volumen total se determina por el desplazamiento de un líquido cuya masa y densidad son conocidas

Comentarios

Si la medida del volumen y pesada se hacen cuidadosamente, este método es preciso. La falta de precisión en las dos medidas puede dar errores serios

Se utiliza un líquido no polar en el procedimiento en lugar de agua debido a que la densidad del agua es muy alta para las partículas finamente divididas y polvos activos. Pueden usarse tolueno, xileno o tetracloruro de carbono pero todos necesitan cuidados especiales en el manejo. En esta investigación se empleó tolueno con las debidas precauciones

Materiales

1. Picnómetro
2. Balanza que pueda leer hasta 0.0001g
3. Desecador de vacío

Procedimiento

NOTA: Todas las masas se registran con ± 0.0001

1. Secar en el horno por lo menos 2mm de muestra a 60°C toda la noche
2. Pesarse un picnómetro seco y limpio. Registrar la masa
3. Adicionar aproximadamente 10g de la muestra secada al horno al picnómetro. Limpiarlo por afuera y el cuello de cualquier fracción de muestra que pueda haber salpicado durante la transferencia
4. Pesarse el picnómetro, incluyendo la capucha, y su contenido. Registrar la masa
5. Llenar el picnómetro aproximadamente a la mitad con el líquido no polar, lavar cualquier adherencia de la muestra en el cuello del picnómetro
6. Colocar el picnómetro en el desecador de vacío, aplicar vacío, y quite cualquier partícula de aire atrapada. El aire atrapado se elimina hasta que desaparece todo burbujeo
7. Sacar el picnómetro y agitarlo suavemente. NOTA: Repetir los pasos 6 y 7 hasta que cese todo burbujeo
8. Llenar el picnómetro con la cantidad suficiente de líquido no polar de forma que cuando la capucha se coloque en su lugar, el espacio en la capucha se llene completamente con el líquido no polar
9. Insertar la capucha y colocarla cuidadosamente
10. Secar y limpiar por fuera al picnómetro con un trapo seco
11. Pesar el picnómetro y su contenido. Registrar la masa (W_{sv})
12. Eliminar la muestra y el líquido no polar del picnómetro. NOTA: Lavar totalmente con líquido no polar al picnómetro y la capucha hasta asegurar la eliminación total de la muestra
13. Llenar el picnómetro con el líquido no polar de forma que cuando se coloque la capucha esta se llene completamente al ser colocada
14. Insertar y colocar la capucha. Secar perfectamente por fuera con un trapo seco
15. Pesarse el picnómetro lleno con el líquido no polar. Registrar la masa (W_v)

Cálculos

$$\text{Densidad de partícula (Dp)} = d_v (W_s - W_a) / [(W_s - W_a) - (W_{sv} - W_v)],$$

donde:

d_v = Densidad del líquido no polar en g/cc

W_s = Masa del picnómetro más la muestra

W_a = Masa del picnómetro lleno de aire

W_{sv} = Masa del picnómetro lleno con la muestra y el líquido no polar

W_v = Masa del picnómetro lleno con el líquido no polar

NOTA: La densidad del líquido no polar debe determinarse para cada nuevo lote de líquido no polar. Usando una pipeta, adicionar exactamente 50cc en un vaso previamente tarado. Registrar la masa del líquido no polar

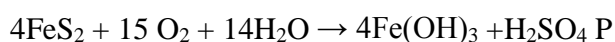
$$D_v = \text{Masa (g) del líquido no polar} / 50\text{cc}$$

A-2.7 AZUFRE TOTAL. ESTIMACIÓN POR OXIDACIÓN CON PERÓXIDO (SOBEK Y COL., 1978)

Principios

Los minerales piríticos cambian a dos nuevos productos cuando se exponen a la atmósfera. El cambio puede ocurrir lentamente a lo largo de un gran periodo antes de que los productos finales (“niño amarillo” y ácido sulfúrico) se formen. El producto final, “niño amarillo”, se forma sólo cuando el sulfato está total o parcialmente neutralizado por una sustancia básica. La ecuación química del cambio completo en la pirita es la siguiente:

pirita + oxígeno + agua igual a niño amarillo + ácido sulfúrico



El peróxido de hidrógeno reduce grandemente el tiempo que necesita la pirita para oxidarse a ácido sulfúrico y hierro amarillo (hidróxido férrico)

Comentarios

Los materiales alcalinos interfieren con la eficiencia del peróxido de hidrógeno para oxidar a la pirita, así, las muestras que contengan carbonatos necesitan lixiviarse con ácido y agua como se indica en los pasos del 2 al 5 del procedimiento

Cuando las muestras contienen materia orgánica que puede oxidarse, el paso 7 en el procedimiento tal vez tenga que repetirse hasta que la reacción pare

El peróxido de hidrógeno utilizado en este método debe ser peróxido de hidrógeno 30%. No debe contener estabilizadores

Una cosa importante por recordar es que el procedimiento trabaja con muestras frescas y no con mezclas complejas de materiales de mina

Reactivos

1. Nitrato de plata (AgNO_3), 10%: Disolver 10.0g de AgNO_3 con agua destilada en un volumen de 100mL. Almacenar en una botella ámbar protegida de la luz
2. Ácido clorhídrico (HCl), 2 partes de ácido por 3 partes de agua: Mezclar 400mL de ácido clorhídrico concentrado con 600mL de agua destilada
3. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2), 30% (certificado Fisher No. H-325 o equivalente)
4. Hidróxido de sodio (NaOH), 1.0N: disolver 40.0g de lentejas de NaOH en agua destilada libre de carbonatos hasta un volumen de 1L. Proteger del CO_2 en el aire con un tubo "servidor" (pendiente hacia abajo)
5. Hidróxido de sodio (NaOH), 0.1N: Diluir 10mL de la solución 1.0N de NaOH a un volumen de un litro con agua destilada libre de dióxido de carbono. Normalizar la solución. Proteger del CO_2 en el aire con un tubo servidor

Materiales

1. Muestra, que pase por una malla 60
2. Embudos
3. Parrilla de calentamiento. NOTA: Puede sustituirse por un mechero Bunsen
4. Termómetro, °C
5. Vasos de precipitado altos de 300mL
6. Probeta de 25mL
7. Filtro de fibra de vidrio
8. Buretas de 50mL
9. Balanza, que pueda leer hasta 0.01 g
10. Potenciómetro con electrodo combinado

Procedimiento

1. Pesar 2.00 gramos de muestra menor a malla 60
NOTA: Si la muestra no contiene carbonatos o sulfatos y el valor de pH en pasta es menor que 5.5, entonces los pasos del 2 al 5 pueden eliminarse, puede continuarse el procedimiento desde el paso 6
2. Colocar la muestra en un embudo con papel filtro y lixiviar con 200mL de HCl 2:3 llenando cada vez el embudo
3. Lixiviar la muestra con agua destilada (llenando cada vez el embudo) hasta que los efluentes estén libres de cloruros, lo que se detecta con el nitrato de plata al 10%. Nota: Adicionar tres gotas de nitrato de plata. Si se forma un precipitado blanco, hay cloruros en la muestra
4. Secar el filtro y la muestra con aire por toda la noche o colocar en un horno de flujo forzado hasta que se seque
5. Raspar cuidadosamente la muestra seca de la superficie del filtro y mezclar la muestra
6. Colocar la muestra en un vaso alto de 300mL
7. Adicionar 24mL de H₂O₂ al 30% y calentar en la parrilla de calentamiento hasta que la solución alcance aproximadamente 40°C. Quitar el vaso de la parrilla de calentamiento y permitir que la reacción se complete que se notará cuando cese el burbujeo. NOTA: Se correrán tres blancos para

cada lote de muestras manipulándose de la misma manera. **PRECAUCIÓN.** La reacción inicial puede ser algo turbulenta cuando las muestras contienen más de 0.1% de azufre

8. Colocar 12mL adicionales de peróxido de hidrógeno 30% en el vaso y permitir a la reacción completarse lo que se notará cuando cese el burbujeo

9. Colocar el vaso en la parrilla de calentamiento y calentar aproximadamente a 90 o 95°C, a la solución, hasta que cualquier cantidad de peróxido de hidrógeno remanente en el vaso se haya destruido, lo que se notará cuando el burbujeo termine. No permitir que llegue a sequedad

10. Lavar los lados del vaso con agua destilada y llevar a la solución a un volumen de 100mL

11. Colocar el vaso en la parrilla de calentamiento y permitir que llegue a ebullición para eliminar el CO₂ que pudiera haberse disuelto, entonces enfriar la solución a temperatura ambiente

12. Titular la solución con NaOH 0.0100N, que esté libre de CO₂ y protegida de la atmósfera, hasta un valor de pH 7.0 utilizando un potenciómetro

Cálculos

1. $\text{meq H}^+ / 100\text{g} = (\text{mL de NaOH}) \times (\text{N de NaOH}) \times (100\text{g}/\text{masa de la muestra})$

2. $\%S = 0.0185 (\text{meq H}^+ / 100\text{g}) - 0.0806$

3. Para transformar el por ciento de azufre (%S) a CaCO₃ máximo equivalente: multiplicar %S por 31.25 para obtener las toneladas de CaCO₃ equivalente/1000Ton de material

A-2.8 BALANCE ÁCIDO-BASE (SOBEK Y COL 1978)

En las áreas húmedas de los Estados Unidos, la toxicidad asociada con la acidez proviene principalmente de la oxidación de los disulfuros de hierro. Este proceso se lleva a cabo cuando hay actividades que disturbán la tierra como el minado o la construcción de una autopista que exponen los disulfuros de hierro a la atmósfera. Desde que la población en los Estados Unidos ha apoyado la legislación con respecto a que no debe exponerse a los metales potencialmente tóxicos (una fuente de contaminación), surgió la necesidad de establecer bases para evaluar a los materiales.

El balance ácido-base es un criterio para evaluar los materiales. Un balance ácido base consiste de dos mediciones (1) azufre total o pirítico y (2) potencial de neutralización. En el balance se equilibra el potencial máximo de acidez (proveniente de las fuentes titulables inmediatas más el equivalente

de ácido sulfúrico calculado a partir del azufre total) contra los neutralizantes totales (provenientes de los carbonatos alcalinos, bases intercambiables, silicatos meteorizables u otras fuentes rocosas capaces de neutralizar ácidos fuertes como medida de los potenciales de neutralización).

El contenido de azufre total o pirítico cuantifica precisamente el potencial de acidez de los materiales cuando todo el azufre está presente como mineral pirítico. Cuando se encuentra yeso en una muestra o los materiales se han intemperizado, el azufre se presenta en forma de sulfatos. Las muestras con alto contenido de carbono orgánico por lo general contienen azufre orgánico. Cuando una parte del azufre se presenta en formas no generadoras de ácido, el potencial máximo de acidez calculado será muy alto. Es por esta razón que tales cálculos se refieren como máximos y, en caso de duda, deberán hacerse lixiviados ácidos y con agua para evitar estas formas de azufre que no producen ácido. Entonces, a partir de la ecuación estequiométrica de la oxidación de la pirita, el potencial máximo de oxidación puede calcularse en términos de equivalentes de carbonato de calcio. Un material que contiene 0.1% de azufre (todo como pirita) lleva a una cantidad de ácido sulfúrico que requiere 3.125 toneladas de carbonato de calcio para neutralizar mil toneladas del material. El potencial de neutralización de los materiales, el segundo componente de un balance neto ácido-base, mide la cantidad de neutralizantes presentes en los materiales. Esta medida se halla mediante el tratamiento de una muestra con una cantidad conocida de ácido clorhídrico normalizado, calentado para asegurar la reacción completa y titulando con una base normalizada. El resultado se expresa en equivalentes de carbonato de calcio. Cuando se balancea contra la acidez proveniente de la medición de azufre total, puede hacerse un balance neto ácido-base.

A partir del balance ácido-base, se define a un material como potencialmente tóxico y es cualquier roca o material proveniente del suelo o subsuelo que tenga una deficiencia de 5.0 toneladas de carbonato de calcio equivalente o más por cada mil toneladas de material. Las 1000 toneladas se basan en la suposición de que 0.4046873 hectáreas (un acre) de terreno labrado contiene 1000 toneladas (2 millones de libras) de suelo. Sin tomar en cuenta el balance ácido-base, los materiales que tienen un valor de pH de menos de 4.0 en un lodo de roca pulverizado en agua destilada se definen como tóxicos por acidez. La selección de la deficiencia de 5 Ton de carbonato de calcio equivalente por 1000 toneladas de materiales obviamente es arbitraria.

El método de balance ácido-base proporciona una herramienta útil para la evaluación de la sobrecarga de materiales en las zonas húmedas de los Estados Unidos, ya que es inútil al buscar condiciones tóxicas en las plantas, debidas a elementos tales como el aluminio, el boro, etc., hasta que los problemas de acidez se hayan eliminado.

ANEXO A-3 INFORMACIÓN GENERAL SOBRE LOS REACTIVOS QUÍMICOS UTILIZADOS EN EL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN (pd, 2010; IMP, 2005; SE, 2005; USGS, 2005)

Las calizas son rocas carbonatadas, compuestas por lo general de calcita, aunque la dolomita puede, a veces, ser un constituyente importante. El carbonato de calcio en la gran mayoría de los casos se extrae del agua del mar por medio de organismos diminutos y luego es depositado en capas que, finalmente se consolidan como rocas. Estas rocas son, por lo general, de estructura de grano fino y uniforme y algunas veces bastante densas. Algunas calizas son casi calcita pura, mientras que otras contienen materiales parecidos a la arcilla y varios óxidos como impurezas (S E, 2005). Por su importancia comercial, los principales derivados de la caliza son: Cal, carbonato de calcio y cemento.

Producción de cal

La caliza u otras rocas calcáreas se calientan en hornos hasta 903 °C, de forma que se expulse el CO₂ y queda la cal viva (CaO). Ésta se apaga con agua y se mezcla con arena para formar el mortero. Comúnmente, la cal se separa en forma de cal hidratada, Ca(OH)₂, añadiendo el agua necesaria. Cien kilogramos de caliza pura producen 56 kilogramos de cal. Puede emplearse también dolomita que da CaO-MgO, que se apaga más lentamente y despiden menos calor que la cal viva.

Cal viva

Material obtenido de la calcinación de la caliza que al desprender anhídrido carbónico, se transforma en óxido de calcio. La cal viva debe ser capaz de combinarse con el agua, para transformarse de óxido a hidróxido y una vez apagada (hidratada), se aplique en la construcción, principalmente en la elaboración de mortero de albañilería.

Cal hidratada

Se conoce con el nombre comercial de cal hidratada a la especie química de hidróxido de calcio, la cual es una base fuerte formada por el metal calcio unido a dos grupos hidróxido. El óxido de calcio al combinarse con el agua se transforma en hidróxido de calcio.

Cal hidráulica

Cal compuesta principalmente de hidróxido de calcio, sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) o mezclas sintéticas de composición similar. Tiene la propiedad de fraguar y endurecer incluso debajo del agua.

Costos

En general el precio de la cal se determina por la calidad del producto, es decir, a mayor pureza mayor precio. Las diferentes marcas comerciales reflejan el grado de pureza marcando la diferencia de precios entre una marca y otra. La cal es un producto de bajo costo y de amplia disponibilidad en el país, por lo que se mueve en mercados regionales provocando que el precio varíe de región a región y de productor a productor (S E, 2005).

Usos de la cal

La cal tiene diversas aplicaciones industriales como en la industria metalúrgica, de la construcción, de la pulpa y papel, de productos químicos, de medio ambiente, cerámica, alimentos y recubrimientos, con aplicaciones que incluyen el aprovechamiento de su capacidad amortiguadora de valor de pH, propiedades de cementación, pigmentos, desinfectante, etc. En la Tabla A.3.2 se muestran los principales usos de la cal (S E, 2005).

Carbonato de calcio

El carbonato de calcio (CaCO_3) se presenta en formas muy diversas: cáscara de huevo, conchas, perlas, corales, piedra caliza, mármol, estalactitas, estalagmitas siendo su composición química: CO_2 44%, CO 56%.

Tabla 3.1 Principales usos del carbonato de calcio (S E, 2005)

Metalurgia	Construcción
Industria del acero Fabricación de magnesia y alúmina Flotación de metales Fundición de metales no ferrosos	MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN ESTABILIZACIÓN DE SUELOS Y CARRETERAS
Pulpa y papel	Productos químicos
Medio ambiente	Cerámica
Tratamiento de agua Tratamiento de aguas residuales Tratamiento de residuos industriales Tratamiento en plantas empacadoras de alimentos Eliminación de azufre en los gases de combustión Neutralizador de tierras ácidas	Vidrio Refractarios
Recubrimientos	Alimentos
Pigmentos Pinturas de agua Barnices	Industria lechera Industria azucarera Industria de gelatina y goma animal Industria panificadora Almacenaje de frutas y legumbres Desinfectante

Variedades comerciales

Molido

Producto obtenido del proceso de molienda de roca caliza

Precipitado

El producto obtenido del proceso de carbonatación, en el cual se precipita el calcio en forma de carbonato de calcio. Éste se caracteriza por tener menos impurezas, mayor brillo y una morfología controlada; se utiliza como relleno y extensor en plástico, así como pintura, papel, adhesivos, en recubrimientos, elastómeros, productos aplicados en los sectores alimentario y farmacéutico.

La mecánica del proceso consiste en pasar CO₂ en forma de gas a una solución de lechada de cal, dando lugar a las siguientes reacciones químicas:

Calcinación	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	A-3.1
Hidratación o apagamiento	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + (\text{OH})_2$	A-3.2
Carbonatación	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	A-3.3

Proceso de obtención

Carbonato de calcio molido

Extracción

Se desmonta el área y se lleva a cabo el descapote del área que se minará; posteriormente, se procede a barrenar aplicando el patrón de barrenación para homogenizar la fragmentación de la roca, iniciando así el proceso de minado, rezagado, carga y acarreo a la planta de trituración

Trituración

La roca fragmentada se introduce a las quebradoras con el fin de reducir su tamaño y facilitar la siguiente etapa que corresponde a la molienda

Molienda

El producto triturado se introduce a los molinos para reducir aún más el tamaño del grano del carbonato de calcio hasta convertirlo en polvo.

Clasificación

El producto obtenido en la molienda contiene varios tamaños de partículas por lo que es necesario separarlas y remover las sustancias extrañas. Lo anterior es importante porque los requerimientos de la industria están relacionados con la granulometría, blancura y pureza, entre otros.

Envase y embarque

El carbonato de calcio es envasado a través de una tolva de envase en bolsas de papel, de hule o cargado directamente en carros para su entrega a granel.

Usos del carbonato de calcio

En la Tabla A.3.2 se agrupan los usos más comunes para el carbonato de calcio en cualquiera de sus formas

Tabla A- 3.2 Principales usos del carbonato de calcio

Industria farmacéutica	Pintura
Cosméticos y artículos de aseo	Plástico
Cerámica y vidrio	Hule
Alimentos	Otros
Papel	

Costos

El precio del carbonato de calcio depende del tipo o de las especificaciones del producto. En este rubro intervienen los costos de producción y fletes (S E, 2005).

En general, la venta del producto procesado (carbonato de calcio) se realiza directamente con las industrias consumidoras. Raras veces el producto pasa a través de un distribuidor o comercializador.

Bisulfito de sodio (IMP, 2005)

El bisulfito de sodio es un agente reductor común en la industria química. Se utiliza para la reducción de la concentración de cloro en algunas soluciones empleadas en fotografía. Reacciona con oxígeno generando bisulfato. Como reductor, se utiliza para eliminar oxígeno disuelto en sistemas de ductos para transporte de aguas.

Específicamente, en la industria petrolera se utilizan aditivos a base de bisulfito para evitar la corrosión por picadura. El aditivo a base de bisulfito es un producto que se utiliza para disminuir el contenido de oxígeno disuelto en agua ya que su presencia (en conjunto con otros factores) afecta seriamente la estructura de tuberías al incrementar potencialmente la corrosión por picadura. Al aumentar la concentración de CO_2 en el agua el valor de pH disminuye; cuando el O_2 aumenta, éste reacciona con los iones OH^- . En ambos casos ocurre la despolarización del área catódica y, por lo

tanto, se presenta la corrosión en superficie de la tubería que permanece en contacto con el fluido (IMP, 2005).

El aditivo a base de bisulfito de amonio es un producto líquido translúcido incoloro, de olor fuerte y característico, es soluble en agua e insoluble en aceites e hidrocarburos (IMP, 2005).

La Tabla A-3.3 resume las propiedades fisicoquímicas del producto a base de sales de bisulfito (IMP, 2005).

El aditivo a base de bisulfito se aplica en ductos que transportan aguas, su uso principalmente se fundamenta en la disminución del oxígeno disuelto que favorece los procesos de corrosión; la causa más común de la corrosión es la presencia del oxígeno (O_2) y otros gases tales como el dióxido de carbono (CO_2), el dióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3) que forman ácidos cuando se disuelven en el agua (IMP, 2005). Por ello se hizo la aplicación en los jales a fin de limitar la disposición de oxígeno en ellos y, de esta forma disminuir la oxidación de la pirita que es el paso principal en la generación de drenaje ácido.

La dosificación en una corriente de agua a tratar para obtener los resultados óptimos se establece en 20ppm (mg/L) en base al volumen de producción establecido. Aplicado así, se alcanzan eficiencias en la disminución de oxígeno disuelto de mínimo 95% (IMP, 2005). En un medio sólido no se ha aplicado el bisulfito, por lo que ésta sería una aportación en caso de que fuera positiva.

Es por estas razones que se aplicará en los desechos de mina en las celdas de humedad un reactivo a base de bisulfito de sodio a fin de establecer si hay una diferencia significativa en los parámetros de control para la formación de drenajes ácidos de mina.

Tabla A- 3.3 Propiedades fisicoquímicas del aditivo a base de bisulfito utilizado para evitar corrosión en ductos que transportan agua (IMP, 2005)

PRUEBA	UNIDADES	METODO	ESPECIFICACIÓN
Masa específica A 20/4°C	--	ASTM-D-70	1.0 - 1.4
Viscosidad cinemática a 40°C	CSt	ASTM -D-445	2.0 – 5.0
Apariencia	--	Visual	Liq. transp. amarillo verdoso
Contenido de sulfatos	% masa	ASTM D-1339	6.0 max
Bisulfito de amonio	% masa	Titulación	60 min
Eficiencia (1)	%	Comparador visual para análisis de oxígeno disuelto Mediante método colorimétrico rojo-carmesí	95 min

ANEXO A-4 TABLAS DE RESULTADOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Tabla A- 4.1 Análisis de la varianza para los valores de pH obtenidos con hidróxido de calcio a diferentes proporciones en masa con respecto a los jales

Análisis de la varianza (ANDEVA)					
Fuente	Suma de cuadrados	Dif. Medias	Cuadrados	Relación de F	Valor de P
Entre grupos	167.032	3	55.6773	1157.28	0.0000
Dentro de grupos	0.577325	12	0.04881104		
Total (Corr.)	167.609	15			

La tabla de ANDEVA (*ANOVA* por sus siglas en inglés), descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de grupos. La relación de F, la cual en este caso es igual a 1157.28, es una relación de la estimación entre grupos. Dado que el valor de P de la prueba F es menor a 0.05, hay una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las cuatro variables a un nivel de confianza de 95.0%. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se realiza la “Prueba de Intervalos Múltiples” (STATGRAPHICS, 2005).

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son estadísticamente diferentes de otras. La parte media de abajo muestra la diferencia estimada entre cada par de medias.

Se ha colocado un asterisco cerca de tres pares de medias, indicando que estos pares son estadísticamente diferentes a un nivel de confianza de 95.0%. En la parte superior de la página, se han identificado dos grupos homogéneos usando las columnas de X. Entre cada columna, los niveles con X forman un grupo de medias entre las cuales no hay diferencia estadística. Por lo general, el método que suele discriminar entre las medias es el procedimiento Fisher de la mínima diferencia (LSD por sus siglas en inglés). Con este método hay un 5.0% de riesgo de considerar a cada par de celdas como significativamente diferentes cuando la actual diferencias es igual a cero (STATGRAPHICS, 2005).

Tabla A- 4.2 Resultados de la prueba de intervalos múltiples

MÉTODO: 95.0% LSD			
	Contador	Media	Grupos homogeneous
0.1%	4	4.6725	X
1.0%	4	12.1475	X
5.0%	4	12.2425	X
10%	4	12.005	X

CONTRASTE	DIFERENCIA	LÍMITES +/-
5.0%-10%	0.2375	0.337929
5.0%-1.0%	0.095	0.337929
5.0%-0.1%	*7.57	0.337929
10%-1.0%	-0.1425	0.337929
10%-0.1%	*7.3325	0.337929
1.0%-0.1%	*7.475	0.337929

*Indica una diferencia estadísticamente significativa

Es decir, sólo hay diferencia estadísticamente significativa entre las pruebas de 0.1% con respecto a las demás. En la gráfica de caja y bigotes de la Figura A-4.1 se observa claramente esta condición.

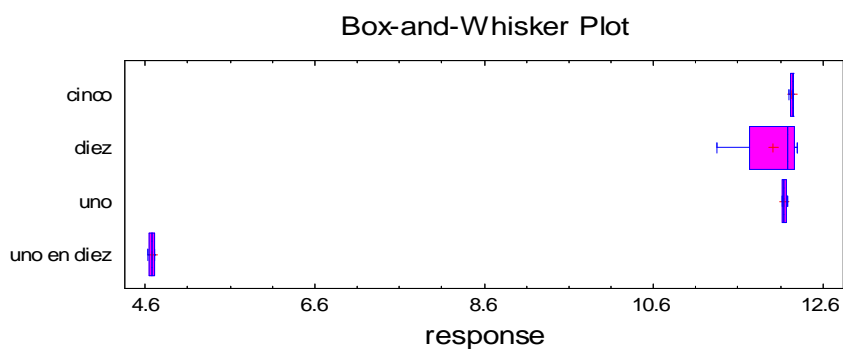


Figura A- 4.1 Diagrama de caja y bigotes de los valores de pH obtenidos con el tratamiento de hidróxido de sodio

A-4-1 Análisis de la varianza para los valores de pH y sulfatos obtenidos con un tratamiento con hidróxido de sodio a proporción de 1.0 y 0% en masa de los jales de este estudio.

La tabla de ANDEVA (ANOVA, en inglés) descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de grupos.

Tabla A- 4.3 Análisis de la varianza para los valores de pH y sulfatos disueltos obtenidos con hidróxido de calcio a diferentes proporciones en masa con respecto a los jales

Análisis de la varianza (ANDEVA)					
Fuente	Suma de cuadrados	Dif. medias	Cuadrados	Relación de F	Valor de P
Entre grupos	1.18355E6	3	394517.0	327.59	0.0000
Dentro de grupos	77074.1	64	1204.28		
Total (corr.)	1.26062E6	67			

Tabla A- 4.4 Resultados de la prueba de intervalos múltiples

MÉTODO: 95.0% LSD

	Contador	Media	Grupos homogéneos
pH blanco	17	5.16588	X
pH adicionado	17	6.58559	X
SO ₄ blanco	17	264.941	X
SO ₄ adicionado	17	274.353	X

CONTRASTE	DIFERENCIA	LÍMITES \pm
pH adicionado –pH blanco	1.41971	23.7789
pH adicionado -SO ₄ adicionado	*-267.767	23.7789
pH adicionado – SO ₄ blanco	*-258.356	23.7789
pH blanco- SO ₄ adicionado	*-269.187	23.7789
pH blanco- SO ₄ blanco	*-259.775	23.7789
SO ₄ adicionado - SO ₄ blanco	9.41176	23.7789

*Indica una diferencia estadísticamente significativa

La relación de F, la cual en este caso es igual a 327.595, es una relación de la estimación entre grupos con respecto a la estimación dentro de grupos. Dado que el valor de P de la prueba F es menor a 0.05, hay una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las cuatro variables a un nivel de confianza de 95.0%. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se realiza la “Prueba de Intervalos Múltiples”.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son estadísticamente diferentes de otras. La parte media de abajo muestra la diferencia estimada entre cada par de medias.

Se colocó un asterisco cerca de tres pares de medias, indicando que estos pares son estadísticamente diferentes a un nivel de confianza de 95.0%.

Es decir, no hay diferencia estadísticamente significativa entre los valores de pH ni entre los valores de concentración de sulfatos disueltos obtenidos en las pruebas. En la gráfica de caja y bigotes de la Figura A-4.2 se observa claramente esta condición.

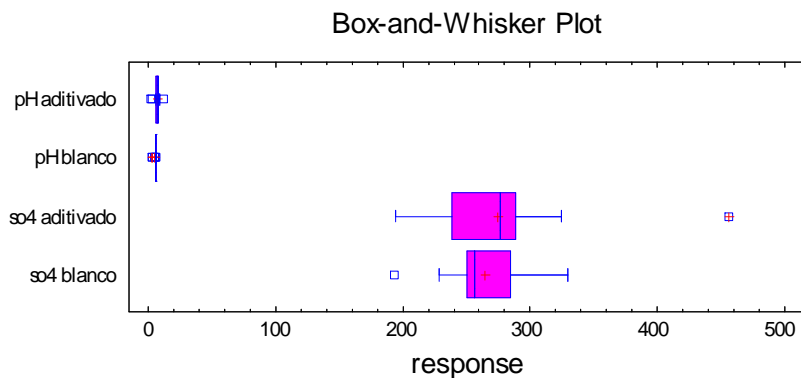


Figura A- 4.2 Diagrama de caja y bigotes de los valores de pH y concentración de sulfatos

Las Tablas A-4.5 a A-4.24 contienen los resultados de los valores de pH en el sobrenadante, lixiviado, conductividad eléctrica, concentración de sulfatos, y concentración de metales como hierro, calcio, cobre, plomo, zinc y plata, así como los promedios de las réplicas. Obtenidos en la operación de las celdas de humedad por veinticuatro semanas.

Tabla A- 4.5 Resultados experimentales para valor de pH en el sobrenadante

Ciclos	Celda 1A	Celda 1B	Celda 2A	Celda 2B	Celda 3A	Celda 3B	Celda 4A	Celda 4B	Celda 5	Celda 6	Celda 7A	Celda 7B	Celda 8A	Celda 8B	Celda 9A	Celda 9B
1	7.5	9.8	10.1	8.8	10.8	9.5	8.2	8.7	7.4	7.4	9.6	7.4	10.8	9.0	6.6	3.9
2	8.7	9.4	9.7	9.2	10.8	9.5	8.4	9.3	7.4	6.9	9.0	7.6	10.8	9.5	5.8	4.6
3	9.0	9.2	9.5	9.0	9.6	9.3	8.6	9.0	7.5	8.8	8.6	8.3	9.5	8.0	5.2	4.5
4	9.4	9.2	9.3	8.5	8.9	9.0	8.8	8.5	7.4	8.1	9.0	8.3	9.0	7.8	4.9	4.5
5	9.4	8.8	9.3	9.1	8.2	8.3	8.3	9.3	8.4	9.0	7.4	7.2	7.1	6.5	4.6	4.2
6	9.3	8.8	8.8	8.1	8.0	8.0	8.6	9.0	7.6	9.0	8.0	7.1	8.0	7.1	4.0	3.9
7	8.7	9.2	9.4	8.7	9.1	7.3	9.4	9.2	9.2	7.3	8.1	7.7	8.5	8.3	5.2	4.8
8	8.0	8.6	9.1	9.3	9.1	6.8	8.6	8.9	6.6	7.0	8.0	7.2	8.0	8.4	4.6	4.1
9	8.5	9.6	9.6	9.8	9.1	5.7	7.7	8.0	7.7	7.5	8.0	7.6	8.4	9.2	4.4	4.8
10	8.8	9.2	9.2	9.2	9.1	6.9	9.2	9.0	7.7	7.5	7.1	7.3	6.5	9.7	4.5	4.7
11	8.6	8.8	8.8	9.4	9.1	9.1	8.8	7.9	8.6	8.1	8.0	7.2	7.7	4.8	4.5	7.9
12	6.5	6.5	7.2	6.6	7.2	9.0	7.0	7.2	6.6	7.3	6.8	7.2	7.0	5.0	4.6	3.3

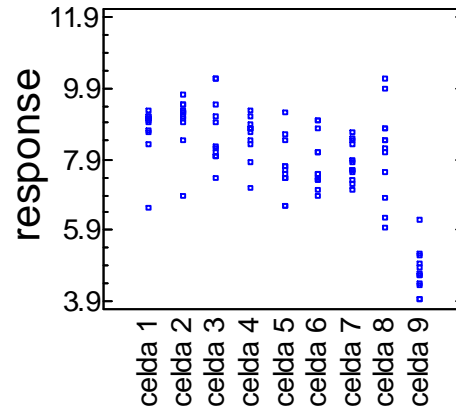
Tabla A- 4.6 Promedio para el valor de pH en el sobrenadante entre las réplicas de celdas

Ciclos	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6	Celda 7	Celda 8	Celda 9
1	8.7	10.1	10.2	8.5	7.4	7.4	8.5		6.6
2	9.1	9.5	10.2	8.9	7.4		8.3	10.8	5.2
3	9.1	9.3	9.5	8.8	7.5	8.8	8.5	8.8	4.9
4	9.4	8.9	9.0	8.7	7.4	8.1	8.3	8.4	4.7
5	9.1		8.3	8.8	8.4	9.0		6.5	4.4
6	9.1		8.0	8.8	7.6		7.6	7.6	4.0
7	8.7	9.1	8.2			7.3	7.9	8.4	4.8
8	8.6	9.3	8.0	8.8	6.6	7.0	7.6	8.2	4.4
9	8.5		7.4	7.7		7.5		8.8	4.6
10		9.2	8.0		7.7	7.5	7.3		4.6
11	8.7	9.1	9.1	8.4		8.1	7.6	6.3	4.5
12	6.5	6.9	8.1	7.1	6.6	7.3	7.0	6.0	4.0

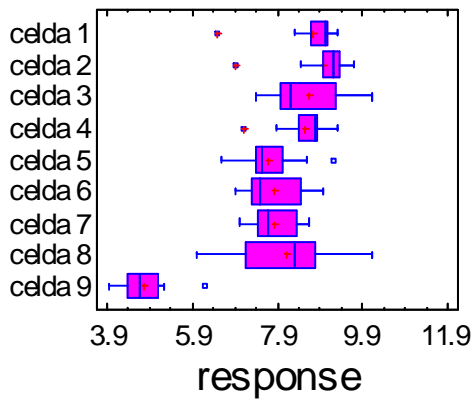
SnapStat: Multiple Sample Comparison

Sample	Count	Mean	Sigma
celda 1	12	8.72917	0.75029
celda 2	12	8.9875	0.7268
celda 3	12	8.64167	0.904241
celda 4	12	8.56667	0.590198
celda 5	12	7.675	0.755736
celda 6	12	7.825	0.759336
celda 7	12	7.82083	0.546251
celda 8	12	8.10833	1.29226
celda 9	12	4.75417	0.620652
	108	7.90093	1.42653

Scatterplot



Box-and-Whisker Plot



ANOVA Table

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio
Between	154.402	8	19.3003	30.17
Within	63.3425	99	0.639823	
Total	217.745	107		

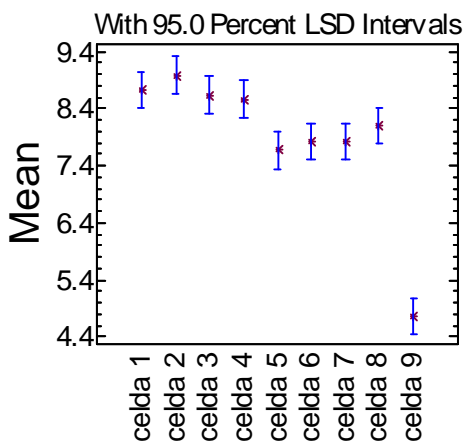
P-Value=0.0000

Variance Check

Cochran's C test: 0.289998

P-Value=0.0079

Means Plot



Analysis of Means Plot

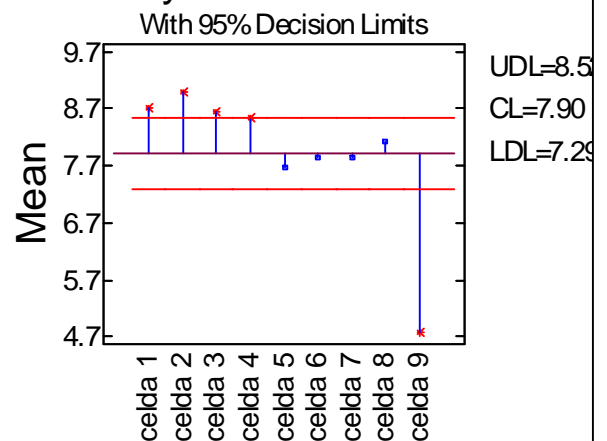


Figura A- 4.3 Análisis estadístico para los promedios de pH en el sobrenadante

Tabla A-4.7 Resultados experimentales para valor de pH en el lixiviado

Ciclos	Celda 1A	Celda 1B	Celda 2 ^a	Celda 2B	Celda 3A	Celda 3B	Celda 4A	Celda 4B	Celda 5	Celda 6	Celda 7A	Celda 7B	Celda 8A	Celda 8B	Celda 9A	Celda 9B
1	4.5	4.3	4.5	4.6	3.3	3.2	3.5	2.5	2.9	3.5	3.4	3.3	3.5	3.8	3.1	3.0
2	3.1	4.0	2.9	3.3	3.1	2.8	3.0	2.8	2.9	3.0	2.8	4.0	3.7	5.5	2.7	3.1
3	2.8	2.6	2.7	2.6	2.6	2.6	2.9	3.1	3.2	3.3	2.7	2.9	3.0	3.1	2.6	2.8
4	3.6	2.8	3.0	3.8	2.8	2.8	3.9	3.2	3.1	3.4	2.8	3.0	2.8	3.0	3.0	2.8
5	3.2	3.2	3.3	3.5	3.0	3.1	4.0	3.2	3.4	3.2	3.0	3.6	5.3	4.1	3.5	3.0
6	3.3	3.1	3.0	4.0	3.2	3.5	3.2	3.2	3.7	3.2	3.7	3.2	3.3	3.3	3.3	3.3
7	3.4	3.1	3.2	4.5	3.1	3.8	3.1	3.3	3.3	3.3	3.0	3.8	3.8	3.2	3.9	3.5
8	5.5	3.9	4.0		3.3	4.9	3.8	3.6	3.4	3.2	3.6	4.4	3.5	3.5	3.6	3.3
9	4.1	3.3		3.2	3.1	4.6	4.6	3.2	3.3	3.0	4.9	4.0	3.1	3.2	3.4	3.3
10	3.4	3.6	3.2	3.1	3.2	3.1	3.6	3.2	3.3	3.0	3.3	4.2	4.6	3.2	3.4	3.2
11	3.4	3.8	4.2	3.0	3.2	3.8	3.6	3.4	3.3	3.1	2.9	4.1	3.3	3.7	3.1	2.9
12	4.0	3.8	4.3	3.0	4.3	3.3	4.4	4.1	3.5	4.2	3.5	4.9	3.5	4.1	3.1	3.3

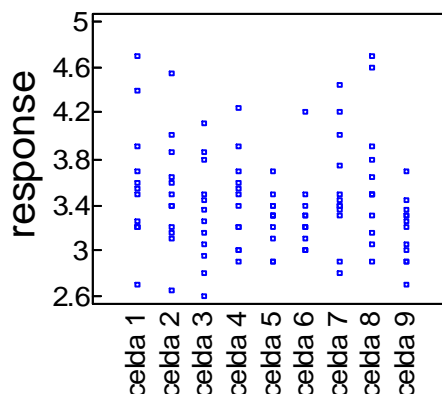
Tabla A-4.8 Promedio para el valor de pH en el lixiviado entre las réplicas de celdas

Ciclos	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6	Celda 7	Celda 8	Celda 9
1	4.4	4.55	3.3	3.0	2.9	3.5	3.4	3.65	3.1
2	3.4	3.1	3.0	2.9	2.9			4.6	2.7
3	2.8	2.7	2.6	3.0	3.2	3.3	2.8		2.7
4	2.8	3.0	2.8	3.2	3.1	3.4	2.9		2.9
5	3.2	3.5	3.1	3.2	3.4	3.2	3.0	4.7	3.0
6	3.2	3.5	3.4	3.2	3.7	3.2	3.45		3.3
7	3.4	3.9	3.5	3.3		3.3	3.8	3.5	
8	3.9	4.0	4.1	3.7	3.4	3.2	4.0	3.5	3.5
9	4.1		4.6	3.9	3.3	3.0	4.45	3.1	3.4
10	3.6			3.4	3.3	3.0	3.75	3.2	3.3
11	3.6		3.8	3.5	3.3	3.1	3.5	3.5	3.0
12	3.9	3.7	3.8	4.4			4.2	3.5	

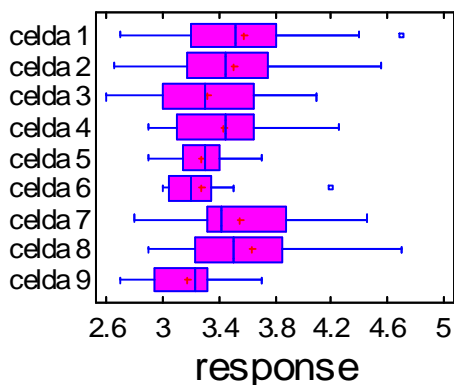
SnapStat: Multiple Sample Comparison

Sample	Count	Mean	Sigma
celda 1	12	3.575	0.553296
celda 2	12	3.50417	0.488252
celda 3	12	3.32083	0.447446
celda 4	12	3.43333	0.401324
celda 5	12	3.275	0.230119
celda 6	12	3.28333	0.32983
celda 7	12	3.54167	0.487961
celda 8	12	3.62917	0.559813
celda 9	12	3.175	0.276751
	108	3.41528	0.44346

Scatterplot



Box-and-Whisker Plot



ANOVA Table

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio
Between	2.39042	8	0.298802	1.59
Within	18.6519	99	0.188403	
Total	21.0423	107		

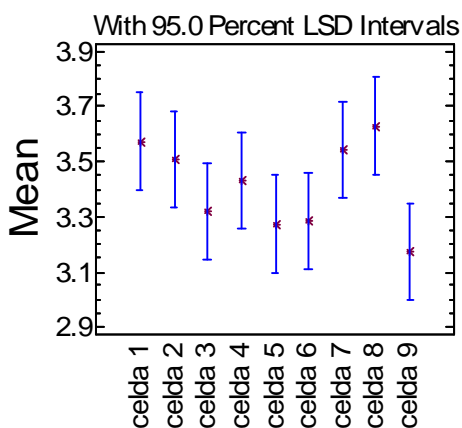
P-Value=0.1386

Variance Check

Cochran's C test: 0.184823

P-Value=0.5702

Means Plot



Analysis of Means Plot

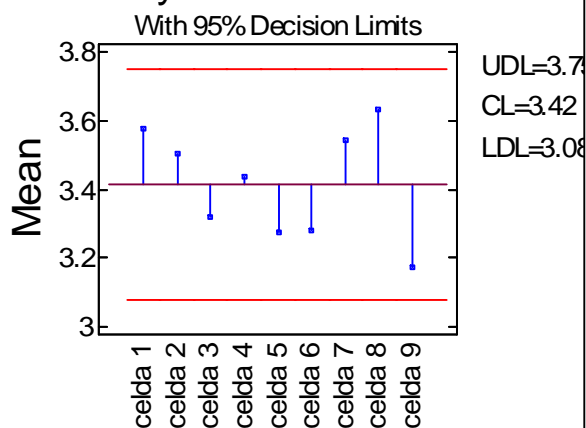


Figura A- 4.4 Análisis estadístico para los datos de pH promedio en el lixiviado de las celdas

Tabla A-4.9 Promedio de los resultados experimentales para conductividad eléctrica en el lixiviado entre las réplicas de celdas

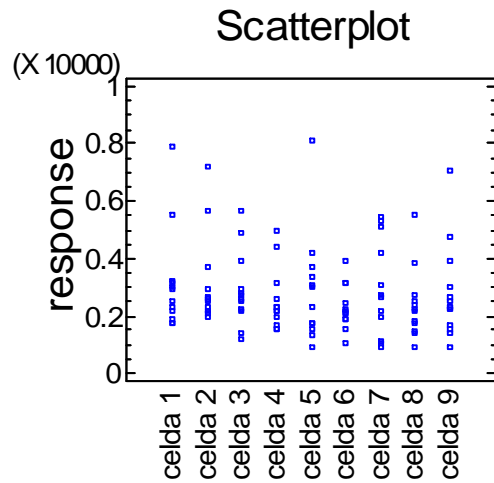
Ciclos	Celda 1A	Celda 1B	Celda 2 ^a	Celda 2B	Celda 3 ^a	Celda 3B	Celda 4 ^a	Celda 4B	Celda 5	Celda 6	Celda 7 ^a	Celda 7B	Celda 8A	Celda 8B	Celda 9A	Celda 9B
1	7847	8030	7195	7170	5717	5580	5933	4040	8140	3940	5940	4610	9070	2020	10030	4073
2	2420	2710	3440	4057	3413	4400	3893	1335	3007	2200	2930	2353	2723	953	1463	3043
3	5620	5380	5290	6030	5010	4830	5160	3667	4190	2063	4120	4320	3710	1661	5380	4190
4	3023	1313	3373	1947	1903	3097	1863	2510	2277	1079	3357	7553	2793	4867	2610	2690
5	4200	2237	2640	2553	2657	2597	2180	4203	3680	1904	4003	2173	1625	1206	2377	5410
6	3500	2703	3560	2230	1333	3183	2510	2083	968	1904	2953	2493	1913	3237	3253	2783
7	2820	3000	2673	2050	2830	3127	2170	2170	1747	2223	2213	2177	1097	3687	1298	3687
8	1625	1861	2530	1845	1230	3135	1232	1851	1747	3123	1464	757	2073	2333	1668	1668
9	1150	2410			1973	833	1154	1908	1346	3123	1038	712	2773	1706	1703	1177
10	4367	1707	2320	1496	1532	879	596	2740	1506	1506	834	1281	1239	1674	901	864
11	2160	1608	2157	2090	2423	3093	1795	2830	3063	2153	2327	7847	1600	1903	846	2220
12	2070	2513	1848	3117	2807	2830	1479	2463	3377	2460	2183	1753	994	917	1229	3397

Tabla A-4.10 Resultados experimentales para conductividad eléctrica en el lixiviado

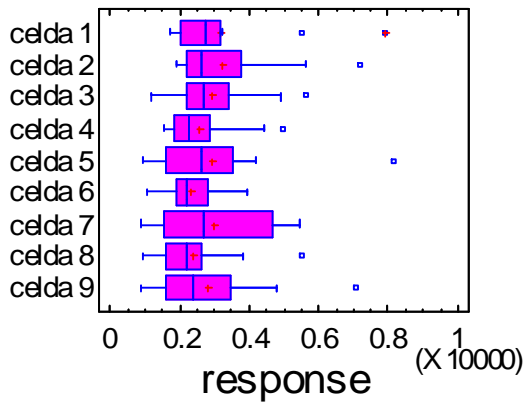
Ciclos	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6	Celda 7	Celda 8	Celda 9
1	7938	7182	5648	4986	8140	3940	5275	9070	7051
2		4057	3906	2614					
3	5500				4190	2063	4220	2685	5380
4	3023	2660	2500	2186	2277	1079	3357	2793	2650
5	3218	2596	2627		3680	1904	3088	1415	2377
6	3101	2895	2258	2510	968	1904	2723	2575	3018
7	2910	2361		2170	1747	2223	2195	2392	1298
8	1743	2187	2182	1541	1747	3123	1110	2203	1668
9	1780		1403	1531	1346	3123	875	2239	1440
10	1707	1908	1205	1668	1506		1057	1456	882
11	1884	2123	2423	2312	3063	2153		1751	1533
12	2291	1848	2818	1479			1968	955	2313

SnapStat: Multiple Sample Comparison

Sample	Count	Mean	Sigma
celda 1	12	3178.08	1809.65
celda 2	11	3255.05	1673.3
celda 3	12	2933.83	1312.21
celda 4	12	2573.54	1103.05
celda 5	12	2920.67	1933.63
celda 6	12	2306.5	774.477
celda 7	12	2974.63	1673.97
celda 8	12	2407.25	1235.63
celda 9	12	2831.67	1713.93
	107	2816.07	1486.19



Box-and-Whisker Plot



ANOVA Table

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio
Between	1.0122E7	8	1.26525E6	0.55
Within	2.24005E8	98	2.28577E6	
Total	2.34127E8	106		

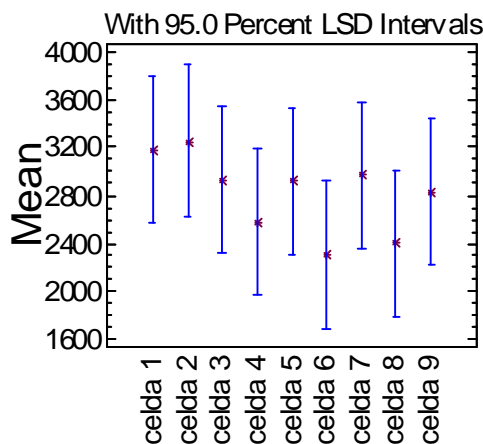
P-Value=0.8132

Variance Check

Cochran's C test: 0.181337

P-Value=0.6472

Means Plot



Analysis of Means Plot

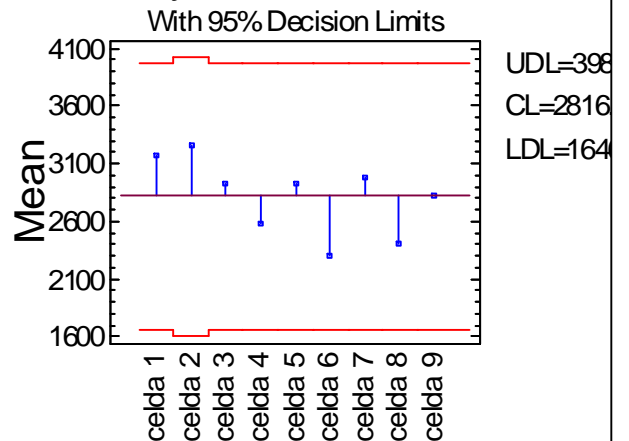


Figura A-4.5 Análisis estadístico para conductividad eléctrica en los lixiviados

Tabla A-4.11 Resultados experimentales para concentración de sulfatos en el lixiviado

Ciclos	Celda 1A	Celda 1B	Celda 2A	Celda 2B	Celda 3A	Celda 3B	Celda 4A	Celda 4B	Celda 5	Celda 6	Celda 7A	Celda 7B	Celda 8A	Celda 8B	Celda 9A	Celda 9B
1	1485	1058	479	913	235	228	1058	388	906	1500	296	388	372	45	1370	433
2	1820	3267	860	692	799	2170	2421	4103	2141	2141	1881	1005	1050	319	1347	1622
3	829	1043	1324	593	1058	2025	1050	1271	2261	525	1187	5315	1324	775	2512	684
4	1073	892	1774	456	677	951	1628	892	892	803	1545	532	814	860	1347	593
5	1427	903	1070	1093	803	1003	639	2241	1204	1037	4059	937	702	836	983	1650
6	1003	1238	937	769	769	959	433	531	937	2119	1037	903	937	1070	937	1773
7	1204	1109	279	1472	1606	1861	228	1048	855	797	947	415	1070	1094	400	937
8	890	1040	1202	816	762	415	473	1005	843	940	338	427	1023	843	589	508
9	338	1098			809	681	647	797	542	1804	392	427	542	531	832	1318
10	2903	1144	1098	1804	346	473	450	855	770	994	986	1966	843	739	346	415
11	654	963	608	778	870	1541	311	847	855	855	1217	554	554	778	377	1202
12	832	1063	855	1217	1881	1456	384	1456	2000	461	1873	384	600	577	832	2128

Tabla A-4.12 Promedio de los resultados experimentales para concentración de sulfatos en el lixiviado entre las réplicas de celdas

Ciclos	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6	Celda 7	Celda 8	Celda 9
1	1271							208	901
2		776	799	2421	2141	2141	1005	684	
3	1043	958	1058	1160	2261	525	1187	1049	684
4	982	1115	951	1260	892	803	1038	837	970
5	1165	1081	903		1204	1037	937		983
6	1003		864	433	937		970	1003	937
7		1472		638	855	797	681	1082	668
8	965	1202	588	739	843	940	382.5	843	548
9	718		745	797	542		409		
10		1451		652	770	994		791	380
11	808		1205	579	855	855	885	666	
12	947	1036	1668				1128	588	

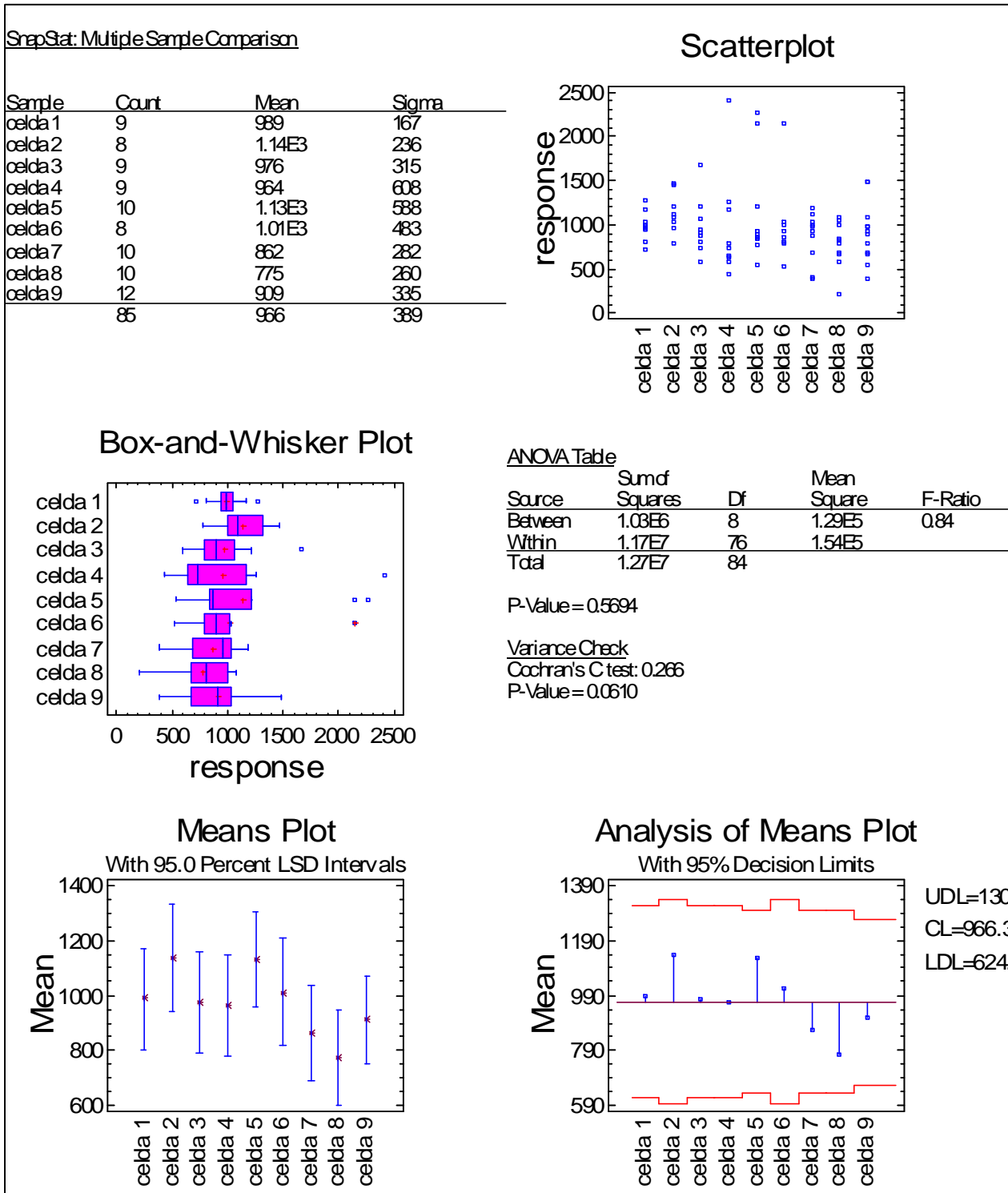


Figura A-4.6 Análisis estadístico para sulfatos solubles en el lixiviado

Tabla A-4.13 Resultados experimentales para concentración de hierro en el lixiviado

Ciclos	Celda 1A	Celda 1B	Celda 2 ^a	Celda 2B	Celda 3A	Celda 3B	Celda 4A	Celda 4B	Celda 5	Celda 6	Celda 7A	Celda 7B	Celda 8A	Celda 8B	Celda 9A	Celda 9B
1	206.8	862.0	264.8	32.3	20.8	10.2	52.2	133.6	1231.0	40.3	6.0	2396.0	611.8	24.2	557.2	142.0
2	65.2	25.6	93.0	53.5	41.2	45.4	43.1	1845.0	228.1	0.3	129.0	21.8	33.6	13.1	3518.0	494.6
3	511.9	121.3	494.7	1138.0	160.5	159.1	786.5	227.8	518.0	1954.0	170.1		74.5	64.7	520.4	540.7
4	1706.0	291.4	104.0	98.5	68.5	91.1	93.7		81.9	8.9	137.8	74.7	143.8	598.4	495.9	200.2
5	84.1	146.2	104.7	68.0	358.1	500.9	95.4	118.9	481.9	114.2	145.9	71.6	49.3	32.3	431.9	282.5
6	889.9	168.2	142.8	37.6	6.8	117.2	56.5	179.0	11.7	62.6	103.4	456.2	48.4	73.8	458.2	395.5
7	82.7	550.9	247.6	29.4	63.9	24.0	152.5	44.0	267.6	25.0	42.8	71.3	4239.0	78.3	409.4	541.1
8	50.0	16.1	41.0	23.4	14.7		9.9	111.5	29.0	77.0	61.8	4.5	53.9	104.4	102.5	362.9
9	53.2				62.5	40.0	11.6	38.8	62.5	31.4	8.8	2.9	107.4	65.2	39.8	137.4
10	67.6	225.0	412.9	70.9	27.4	35.4	5.2				92.8	141.3	141.0	46.1	40.5	84.7
11	25.4	29.2	27.7	343.7	17.6	26.4	53.5	58.6	165.2	353.1	172.3	14.2	63.3	34.9	202.0	241.8
12	209.0	205.0	49.6	79.8	94.4	81.7		146.8	17.9		71.9	13.3	17.3	41.0	131.2	533.1

Tabla A-4.14 Promedio de los resultados experimentales para concentración de hierro en el lixiviado entre las réplicas de celdas

Ciclos	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6	Celda 7	Celda 8	Celda 9
1	534.4	148.5	15.5	92.9	1231.0	40.3	1201.0	318.0	349.6
2	45.4	73.2	43.3	944.0		0.3	75.4	23.3	
3	316.	816.3	159.7	507.1	518.0		170.1	69.6	530.6
4	998.7	101.3	79.8	93.7	81.9	8.9	106.2	371.1	348.1
5	115.1	86.4	429.5	107.2	481.9	114.2	108.8	40.8	357.2
6	529.1	90.2	62.0	117.8	11.7	62.6	279.8	61.1	426.8
7	316.8	138.5	43.9	98.3	267.6	25.0	57.1		475.3
8	33.1	32.2	14.7	60.7	29.0	76.9	33.1	79.2	232.7
9	53.2		51.3	25.2	62.5	31.4	5.9	86.3	88.6
10	146.3	241.9	31.4	5.2			117.1	93.6	62.6
11	27.3	185.7	22.0	56.0	165.2	353.1	93.3	49.1	221.9
12	207.0	64.7	88.0	146.8	17.9		42.6	29.1	332.1

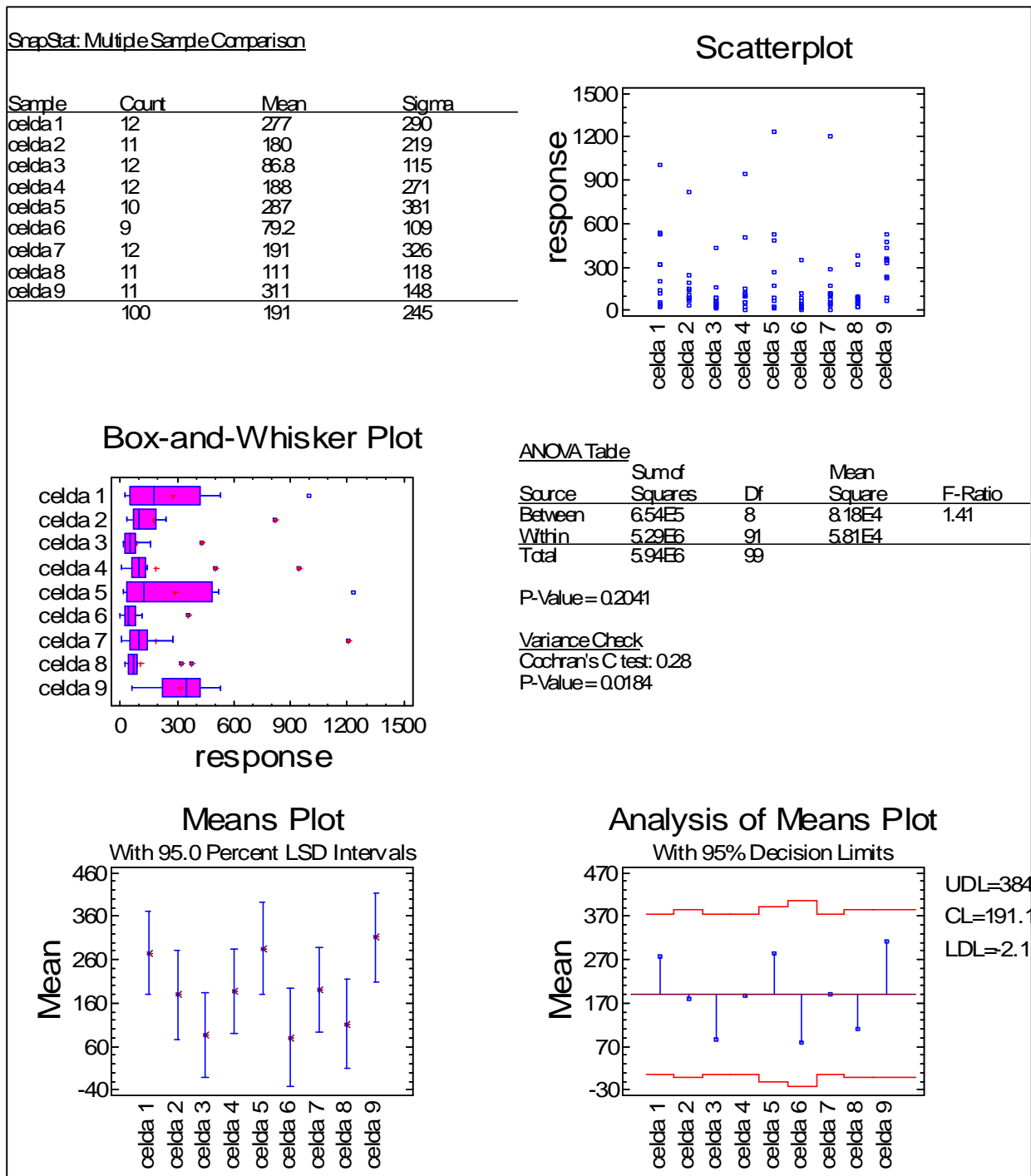


Figura A-4.7 Análisis estadístico para la concentración de hierro en los lixiviados

Tabla A-4.15 Resultados experimentales para concentración de calcio en el lixiviado

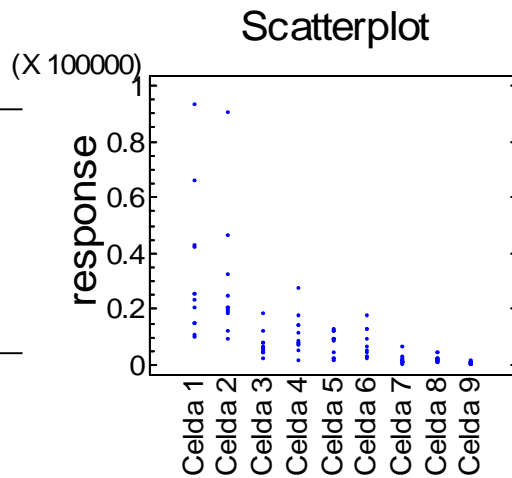
Ciclos	Celda 1A	Celda 1B	Celda 2 ^a	Celda 2B	Celda 3 ^a	Celda 3B	Celda 4 ^a	Celda 4B	Celda 5	Celda 6	Celda 7A	Celda 7B	Celda 8A	Celda 8B	Celda 9A	Celda 9B
1	87540	98430	88200	4073	4452	3347	23660	31450	12295	12780	264	628	793	901	2824	430
2	9496	75582	20530	20400	4968	3972	9205	18505	12197	17769	886	1022	915	1036	343	741
3	32877	18202	148010	31350	7812	6862	18408	9742	12555	13065	646		1829	1360	402	631
4	30096	19480	25859	10222	2911	5385	4976		4248	3148	1168	1829	1958	6277	345	522
5	27036	19140	41391	22842	5535	19300	3866	10988	8900	8704	1198	2601	887	2336	310	1700
6	59631	71928	31752	9367	4683	7492	3826	13096	2037	4851	1095	4590	16614	3247	939	290
7	20980	63180	29792	7477	3553	32584	16420	5710	9456	2995	953	2433	1188	1362	429	1029
8	12370	8491	39510	9423	4024		4313	9729	2059	3897	963	811	1748	2141	517	662
9	14830				5026	6680	10345	5395	8242	2060	729		1326	1373	311	479
10	37449	3747	31378	8007	1401	3454	1749				7558	5635	6869	939	277	178
11	7153.	12750	9387	8519	4977	4532	5448	8010	8826	6480	1068	957	1285	3061	183	277
12	17136	12130	16501	7498	5737	8923		17425	1801		1000	816	728	1620	305	579

Tabla A-4.16 Promedio de los resultados experimentales para concentración de calcio en el lixiviado entre las réplicas de celdas

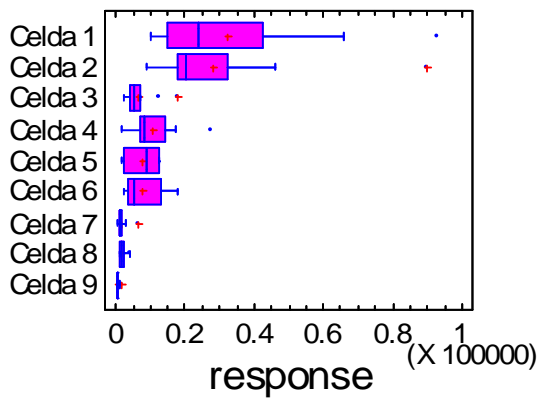
Ciclos	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6	Celda 7	Celda 8	Celda 9
1	92985	46136	3899	27555	12295	12780	446	847	1627
2	42539	20465	4470	13855	12197	17769	954	976	542
3	25539	89680	7337	14075	12555	13065	646	1594	517
4	24788	18040	4148	4976	4248	3148	1498	4117	433
5	23088	32116	12417	7427	8900	8704	1899	1611	1005
6	65779	20559	6087	8461	2037	4851	2843	2454	615
7	42080	18634	18068	11065	9456	2995	1693	1275	729
8	10430	24466	4024	7021	2059	3897	887	1944	589
9	14830		5853	7870	8242	2060	729	1349	395
10	20598	19692	2427	1749			6596	3904	227
11	9951.	8953	4754	6729	8826	6480	1012	2173	230
12	14633	11999	7330	17425	1801		908	1174	442

SnapStat: Multiple Sample Comparison

Sample	Count	Mean	Sigma
Celda 1	12	32270.2	25087.1
Celda 2	11	28249.6	22691.3
Celda 3	12	6734.97	4393.56
Celda 4	12	10684.2	6853.75
Celda 5	11	7510.84	4256.69
Celda 6	10	7575	5328.77
Celda 7	12	1676.54	1686.68
Celda 8	12	1952.01	1072.13
Celda 9	12	613.079	383.03
	104	10733.5	15817.2



Box-and-Whisker Plot



ANOVA Table

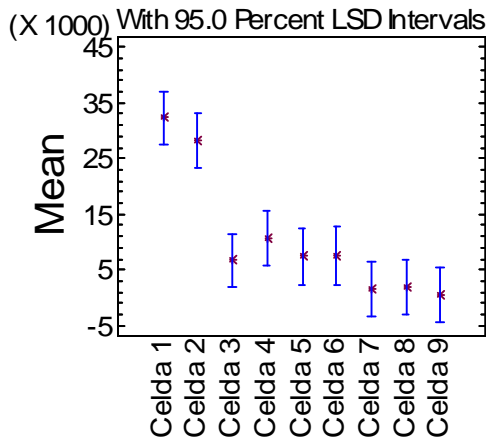
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio
Between	1.24856E108		1.5607E9	11.16
Within	1.32833E1095		1.39824E8	
Total	2.57689E10103			

P-Value = 0.0000

Variance Check

Cochran's C test: 0.499024
P-Value = 0.0000

Means Plot



Analysis of Means Plot

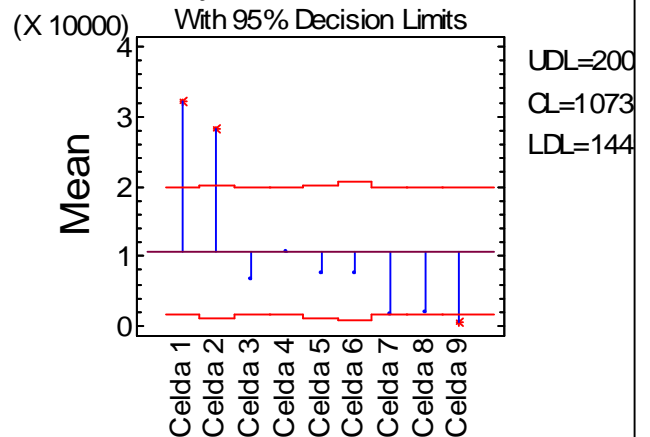


Figura A-4.8 Análisis estadísticos para concentración de calcio en los lixiviados

Tabla A-4.17 Resultados experimentales para concentración de cobre en el lixiviado

Ciclos	Celda 1A	Celda 1B	Celda 2A	Celda 2B	Celda 3A	Celda 3B	Celda 4A	Celda 4B	Celda 5	Celda 6	Celda 7A	Celda 7B	Celda 8A	Celda 8B	Celda 9A	Celda 9B
1	16.214	17.183	18.538	0.558	0.129	0.079	18.538	0.435	10.893	2.918	0.364	0.068		4.224	18.732	6.653
2	1.58	0.119	0.23	2.277	5.306	0.233	6.125	5.508	9.618	0.089	1.975	0.109	0.119	0.223	0.227	0.229
3	10.56	28.6	16.24	9.201	5.124	2.199	0.813	7.594		14.19	0.515		0.14	0.13	11.98	17.57
4	1.958	4.375	7.476	0.017	3.164	3.699	1.139		3.776	0.395	5.33	6.402	9.579	6.378	2.079	7.86
5	3.128	4.492	6.133	15.03	4.969	10.43	8.152	4.637	6.713	2.443	5.098	1.773	0.048	3.206	0.058	14.77
6	5.412	17.9	0.466	0.099	0.089	0.099	0.152		0.333	0.226	0.089	15.56	9.133	0.109	0.996	1.644
7	3.718	14.33	7.142	0.079	2.708	3.376	11.882	4.566	10.13	1.167	2.93	0.16	3.154	0.18	0.077	3.113
8	0.028	0.028	6.229	0.517	0.354		0.119	5.332	2.333	0.527	0.017	0.017	1.546	2.009	0.089	5.801
9	0.16					0.017	0	3.101	10.09	1.731	0	0.374	6.605	4.02	4.187	3.055
10	7.153	0.14	13.33	7.681	0.497	0	0.425				17.641	15.918	16.235	0.853	0.252	2.187
11	7.008	0.068	0.058	4.068	0.496	0.058	0.344	2.056	17.06	2.311	4.24	0.028	1.159	0.616	4.103	4.284
12	0.109	0.109	0.598	1.159	0.058	1.944		5.41	3.287		3.649	0.058	0.048	1.93	2.25	3.338

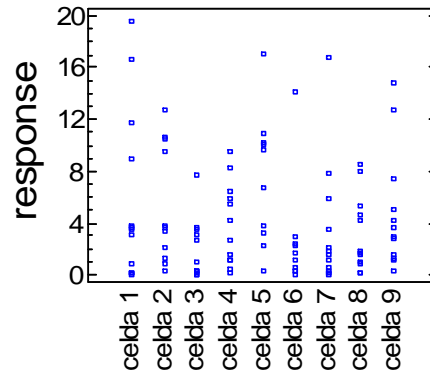
Tabla A-4.18 Promedio de los resultados experimentales para concentración de cobre en el lixiviado entre las réplicas de celdas

Ciclos	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6	Celda 7	Celda 8	Celda 9
1	16.699	9.548	0.104	9.487	10.893	2.918	0.216	4.224	12.693
2	0.850	1.254	2.770	5.817	9.618	0.089	1.042	0.171	0.228
3	19.580	12.720	3.662	4.204		14.190	0.515	0.135	14.775
4	3.167	3.747	3.431	1.139	3.776	0.395	5.866	7.979	4.970
5	3.810	10.582	7.700	6.394	6.713	2.443	3.436	1.627	7.414
6	11.656	0.282	0.094	0.152	0.333	0.226	7.825	4.621	1.320
7	9.024	3.610	3.042	8.224	10.130	1.167	1.545	1.667	1.595
8	0.028	3.373	0.354	2.726	2.333	0.527	0.017	1.778	2.945
9	0.160		0.017	1.551	10.090	1.731	0.187	5.313	3.621
10	3.647	10.506	0.249	0.425			16.780	8.544	1.220
11	3.538	2.063	0.277	1.200	17.060	2.311	2.134	0.888	4.194
12	0.109	0.879	1.001	5.410	3.287		1.854	0.989	2.794

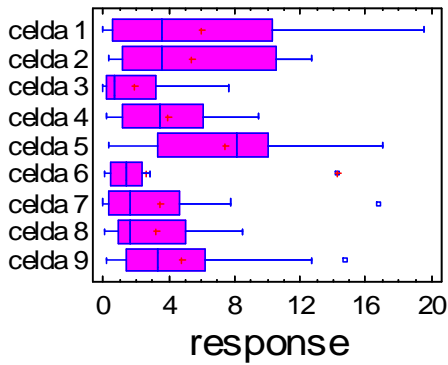
SnapStat: Multiple Sample Comparison

Sample	Count	Mean	Sigma
celda 1	12	6.02	6.71
celda 2	11	5.32	4.57
celda 3	12	1.89	2.33
celda 4	12	3.89	3.16
celda 5	10	7.42	5.07
celda 6	10	2.6	4.2
celda 7	12	3.45	4.84
celda 8	12	3.16	2.98
celda 9	12	4.81	4.61
	103	4.25	4.56

Scatterplot



Box-and-Whisker Plot



ANOVA Table

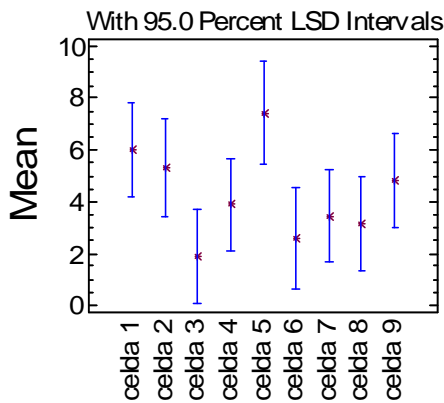
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio
Between	272	8	34	1.73
Within	1.85E3	94	19.7	
Total	2.12E3	102		

P-Value=0.1016

Variance Check

Cochran's C test: 0.253
P-Value=0.0503

Means Plot



Analysis of Means Plot

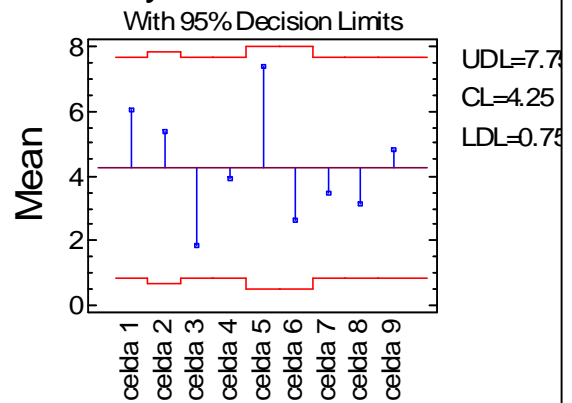


Figura A-4.9 Análisis estadístico para concentración de cobre en los lixiviados

Tabla A-4.19 Resultados experimentales para concentración de plomo en el lixiviado

Ciclos	Celda 1A	Celda 1B	Celda 2A	Celda 2B	Celda 3A	Celda 3B	Celda 4A	Celda 4B	Celda 5	Celda 6	Celda 7A	Celda 7B	Celda 8A	Celda 8B	Celda 9A	Celda 9B
1	0.247	0.231	0.283	0.011	2.127	0.073	0.894	1.168	0.138	0.139	0.276	0.058	0.009	0.004	0.301	0.266
2	0.061	0.116	0.009	0.095		0.081	0.126	0.114	0.011	0.414	0.009	1.716	0.092	0.009	0.034	0.086
3	0.159	0.186	0.192	0.009	1.716	1.236	1.647	0.089	1.716	0.103	0.100		1.510	1.784	0.009	0.098
4	0.132	0.102	0.173	1.168	0.051	0.166	1.305		0.088	1.579	0.112	0.082	0.053	0.142	0.026	0.077
5	0.195	0.108	0.209	0.149	0.165	0.125	0.106	0.103	0.234	0.099	0.023	0.173	1.990	0.442	0.688	0.233
6	0.201	0.213	0.825	1.373	1.373	1.510	0.086	0.010	1.373	0.013	0.414	0.190	0.177	1.031	0.337	0.065
7	0.059	0.009	0.082	1.647	0.100	0.310	0.142	0.757	0.153	0.026	0.063	0.346	0.138	1.853	0.551	0.128
8	1.305	0.346	0.116	0.620	1.099		0.483	0.049	0.064	0.106	1.031	0.104	1.853	0.274	0.894	0.216
9	1.716				0.962	2.332	0.346	0.063	0.164	0.009	0.176	1.716	0.131	0.009	0.008	0.009
10	0.141	0.032	0.089	0.172	0.021	0.176	0.026				0.200	0.167	0.245	0.065	0.008	0.008
11	0.055	0.825	0.962	0.012	0.894	0.414	0.551	0.115	0.382	0.159	0.131	0.414	0.160	0.012	0.009	0.114
12	1.305	1.236	0.825	0.053	1.784	0.091		0.139	0.009		0.129	1.099	1.099	0.502	0.483	0.080

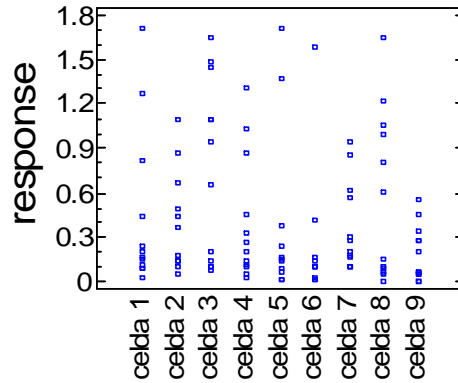
Tabla A-4.20 Promedio de los resultados experimentales para concentración de plomo en el lixiviado entre las réplicas de celdas

Ciclos	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6	Celda 7	Celda 8	Celda 9
1	0.239	0.147	1.100	1.031	0.138	0.139	0.167	0.007	0.284
2	0.089	0.052	0.081	0.120	0.011	0.414	0.8625	0.051	0.060
3	0.173	0.101	1.476	0.868	1.716	0.103	0.100	1.647	0.054
4	0.117	0.671	0.1085	1.305	0.088	1.579	0.097	0.098	0.052
5	0.152	0.179	0.145	0.105	0.234	0.099	0.098	1.216	0.461
6	0.207	1.099	1.4415	0.048	1.373	0.013	0.302	0.604	0.201
7	0.034	0.865	0.205	0.450	0.153	0.026	0.205	1.000	0.340
8	0.826	0.368	1.099	0.266	0.064	0.106	0.568	1.064	0.555
9	1.716		1.647	0.205	0.164	0.009	0.946	0.070	0.009
10	0.087	0.131	0.099	0.026			0.184	0.155	0.008
11	0.440	0.487	0.654	0.333	0.382	0.159	0.273	0.086	0.062
12	1.271	0.439	0.938	0.139	0.009		0.614	0.801	0.282

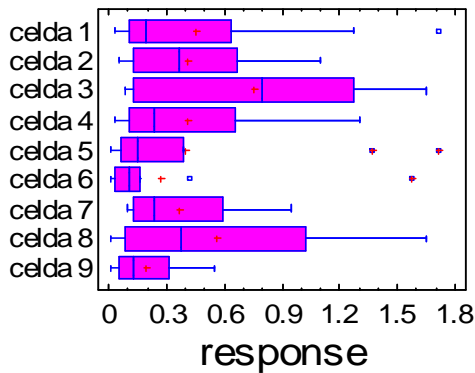
SnapStat: Multiple Sample Comparison

Sample	Court	Mean	Sigma
celda 1	12	0.446	0.542
celda 2	11	0.412	0.344
celda 3	12	0.749	0.606
celda 4	12	0.408	0.426
celda 5	11	0.394	0.584
celda 6	10	0.265	0.476
celda 7	12	0.368	0.303
celda 8	12	0.566	0.566
celda 9	12	0.197	0.187
	104	0.426	0.475

Scatterplot



Box-and-Whisker Plot



ANOVA Table

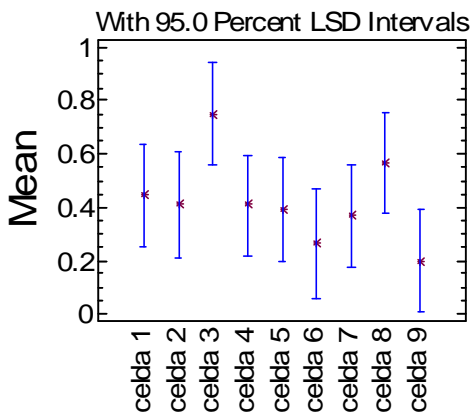
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio
Between	2.44	8	0.305	1.39
Within	20.8	95	0.219	
Total	23.3	103		

P-Value=0.2095

Variance Check

Cochran's C test: 0.186
P-Value=0.5762

Means Plot



Analysis of Means Plot

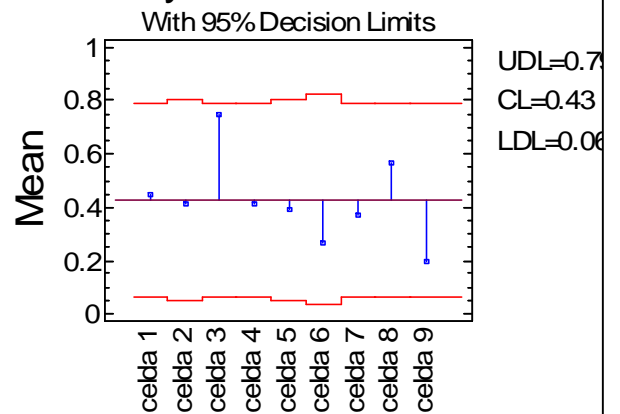


Figura A-4.10 Análisis estadístico para concentración de plomo en los lixiviados

Tabla A-4.21 Resultados experimentales para concentración de zinc en el lixiviado

Ciclos	Celda 1A	Celda 1B	Celda 2A	Celda 2B	Celda 3A	Celda 3B	Celda 4A	Celda 4B	Celda 5	Celda 6	Celda 7A	Celda 7B	Celda 8A	Celda 8B	Celda 9A	Celda 9B
1	875.4	984.3	882.0	42.9	111.3	83.7	473.2	698.9	351.3	511.2	26.4	66.2	83.5	100.2	2724.0	330.5
2	100.0	839.8	205.3	204.0	124.2	99.3	184.1	370.1	348.5	592.3	93.3	102.2	96.4	109.1	268.8	641.3
3	365.3	191.6	1558.0	313.5	173.6	152.5	460.2	216.5	418.5	373.3	71.9		182.9	136.0	352.3	556.9
4	334.4	194.8	272.2	107.6	64.7	107.7	124.4		141.6	78.7	129.8	192.6	195.8	627.7	295.0	472.9
5	300.4	191.4	459.9	253.8	110.7	386.0	85.9	274.7	356.0	217.6	126.2	289.0	93.4	245.9	235.3	1650.0
6	627.7	799.2	352.8	98.6	93.7	166.5	76.5	327.4	81.5	138.6	115.3	510.1	184.6	360.8	864.9	215.5
7	209.8	702.0	313.6	83.1	79.0	814.6	328.4	126.9	315.2	99.9	105.9	256.2	125.1	151.4	329.9	929.3
8	123.7	89.4	395.1	94.2	100.6		95.9	216.2	58.9	129.9	107.1	85.4	174.8	225.4	417.2	562.0
9	148.3				111.7	133.6	229.9	119.9	235.5	82.4	76.76		132.6	137.3	236.5	404.9
10	394.2	39.5	330.3	80.1	28.0	76.8	43.7				839.8	563.5	723.1	94.0	227.5	103.0
11	79.5	127.5	104.3	89.7	99.5	113.3	136.2	160.2	294.2	216.0	118.7	100.8	135.3	322.3	108.9	227.1
12	190.4	121.3	173.7	78.9	127.5	198.3		348.5	72.1		105.3	90.8	81.0	170.6	230.5	529.7

Tabla A-4.22 Promedio de los resultados experimentales para concentración de zinc en el lixiviado entre las réplicas de celda

Ciclos	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6	Celda 7	Celda 8	Celda 9
1		462.4	97.5	586.1	351.3	511.2	46.3	91.8	1527.3
2	469.9	204.7	111.8	277.1	348.5	592.3	97.8	102.8	455.1
3	278.5		163.1	338.4	418.5	373.3	71.9	159.5	454.6
4	264.6	189.9	86.2	124.4	141.6	78.7	161.2	411.8	384.0
5	245.9	356.9	248.4	180.3	356.0	217.6	207.6	169.6	942.7
6		225.7	130.1	202.0	81.5	138.6	312.7	272.7	540.2
7	455.9	198.3	446.8	227.7	315.2	99.9	181.1	138.3	629.6
8	106.5	244.7	100.6	156.0	58.9	129.9	96.3	200.1	489.6
9	148.3		122.7	174.9	235.5	82.4	76.8	135.0	320.7
10	216.8	205.2	52.4	43.7				408.5	165.3
11	103.5	97.0	106.4	148.2	294.2	216.0	109.8	228.8	168.0
12	155.9	126.3	162.9	348.5	72.1		98.0	125.8	380.1

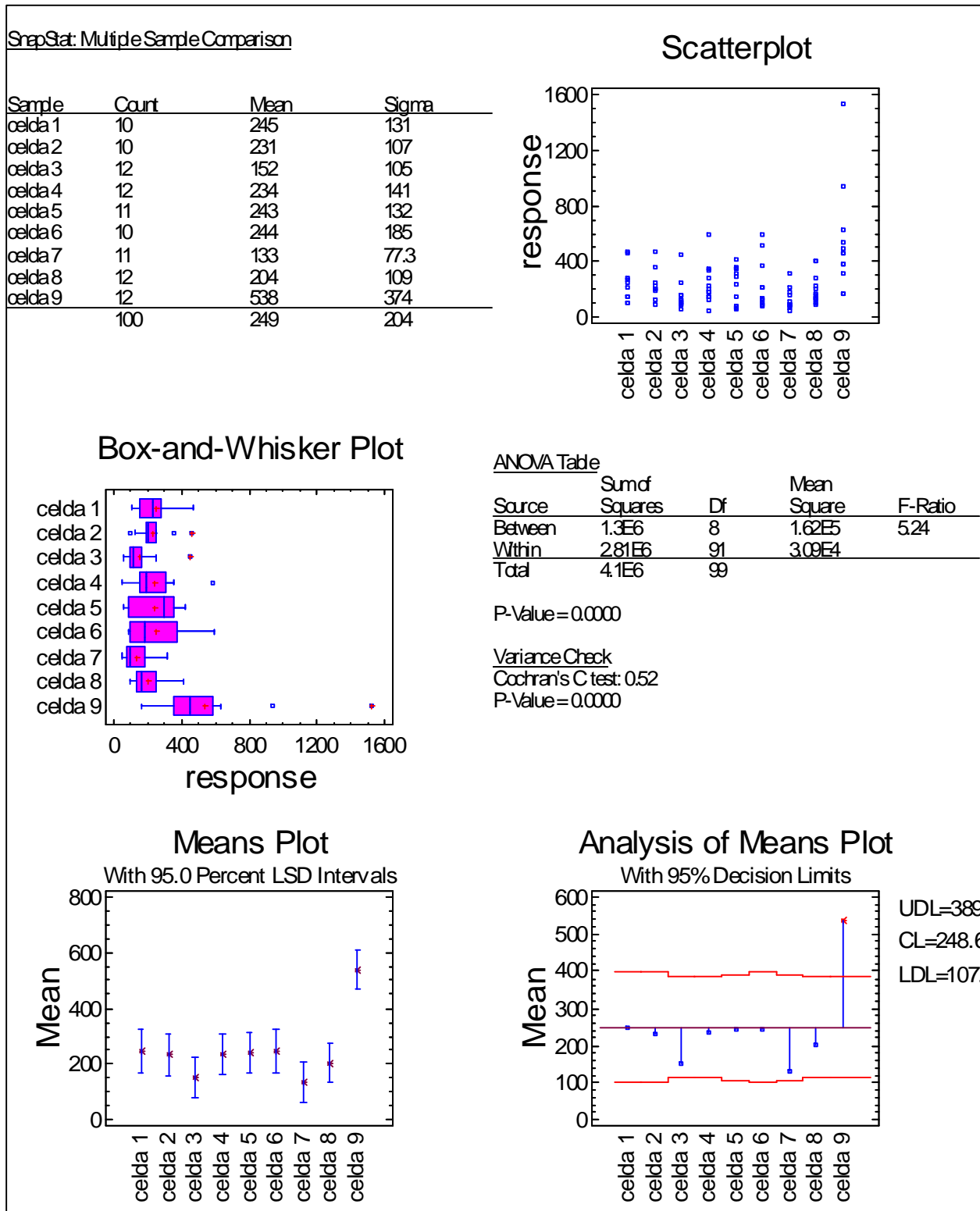


Figura A- 4.11 Análisis estadístico para concentración de zinc en el lixiviado

Tabla A-4.23 Resultados experimentales para concentración de plata en el lixiviado

Ciclos	Celda 1A	Celda 1B	Celda 2A	Celda 2B	Celda 3A	Celda 3B	Celda 4A	Celda 4B	Celda 5	Celda 6	Celda 7A	Celda 7B	Celda 8A	Celda 8B	Celda 9A	Celda 9B
1	0.066	0.051	0.049	0.070	0.016	0.061	0.013	0.010	0.066	0.039	0.064	0.058	0.033	0.044	0.009	0.009
2	0.028	0.088	0.026	0.035	0.028	0.029	0.029	0.048	0.075	0.08	0.029	0.024	0.012	0.031	0.028	0.029
3	0.042	0.073	0.044	0.035	0.001	0.074	0.079	0.073	0.070	0.075	0.073		0.050	0.009	0.023	0.051
4	0.037	0.055	0.048	0.050	0.069	0.035	0.012		0.046	0.077	0.028	0.054	0.055	0.061	0.036	0.073
5	0.059	0.032	0.041	0.050	0.058	0.031	0.066	0.040	0.054	0.036	0.046	0.035	0.075	0.039	0.007	0.074
6	0.062	0.055	0.008	0.001	0.075	0.013	0.044	0.075	0.069	0.032	0.010	0.052	0.039	0.013	0.044	0.069
7	0.062	0.040	0.047	0.087	0.048	0.046	0.041	0.010	0.063	0.039	0.046	0.013	0.040	0.076	0.072	0.044
8	0.011	0.081	0.031	0.071	0.077		0.073	0.064	0.062	0.060	0.079	0.001	0.052	0.068	0.073	0.055
9	0.075				0.072	0.076	0.007	0.027	0.060	0.036	0.077	0.009	0.047	0.023	0.052	0.026
10	0.075	0.066	0.035	0.055	0.066	0.048	0.041				0.033	0.064	0.050	0.029	0.031	0.060
11	0.07	0.073	0.082	0.060	0.078	0.088	0.013	0.044	0.048	0.029	0.048	0.079	0.070	0.035	0.041	0.039
12	0.081	0.075	0.073	0.044	0.015	0.038		0.044	0.054		0.034	0.081	0.005	0.067	0.070	0.054

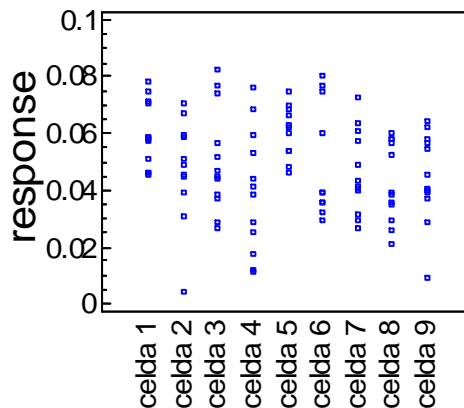
Tabla A-4.24 Promedio de los resultados experimentales para concentración de plata en el lixiviado entre las réplicas de celdas

Ciclos	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6	Celda 7	Celda 8	Celda 9
1	0.059	0.060	0.039	0.012	0.066	0.039	0.061	0.039	0.009
2	0.058	0.031	0.029	0.039	0.075	0.080	0.027	0.022	0.029
3	0.058	0.040	0.038	0.076	0.070	0.075	0.073	0.030	0.037
4	0.046	0.049	0.052	0.012	0.046	0.077	0.041	0.058	0.055
5	0.046	0.050	0.045	0.053	0.054	0.036	0.041	0.057	0.041
6	0.059	0.005	0.044	0.060	0.069	0.032	0.031	0.026	0.057
7	0.051	0.067	0.047	0.026	0.063	0.039	0.030	0.058	0.058
8	0.046	0.051	0.077	0.069	0.062	0.060	0.040	0.060	0.064
9	0.075		0.074	0.017	0.060	0.036	0.043	0.035	0.039
10	0.071	0.045	0.057	0.041			0.049	0.040	0.046
11	0.072	0.071	0.083	0.029	0.048	0.029	0.064	0.053	0.040
12	0.078	0.059	0.027	0.044	0.054		0.058	0.036	0.062

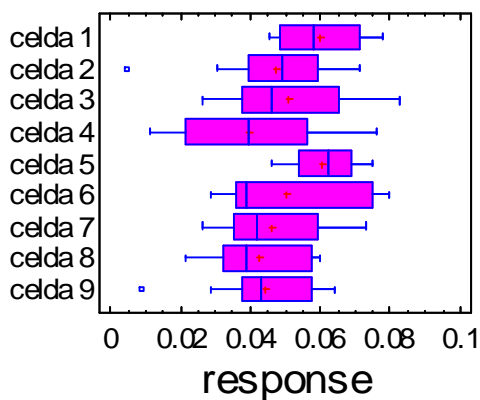
SnapStat: Multiple Sample Comparison

Sample	Court	Mean	Sigma
celda 1	12	0.0597	0.0116
celda 2	11	0.0474	0.0185
celda 3	12	0.0508	0.0186
celda 4	12	0.0396	0.0216
celda 5	11	0.0606	0.00929
celda 6	10	0.0503	0.0204
celda 7	12	0.0462	0.0147
celda 8	12	0.0426	0.0138
celda 9	12	0.0445	0.0158
	104	0.049	0.0172

Scatterplot



Box-and-Whisker Plot



ANOVA Table

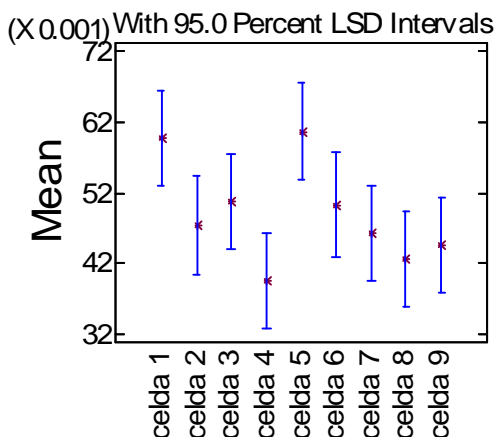
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio
Between	0.00482	8	6.03E-4	2.23
Within	0.0257	95	2.71E-4	
Total	0.0305	103		

P-Value=0.0320

Variance Check

Cochran's C test: 0.191
P-Value=0.4980

Means Plot



Analysis of Means Plot

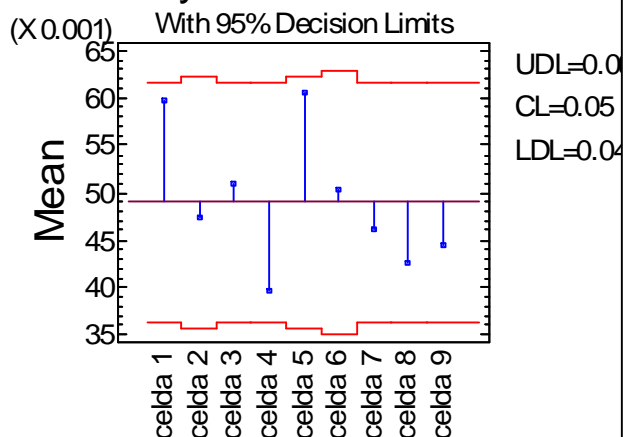


Figura A-4.12 Análisis estadístico para concentración de plata en el lixiviado

ANEXO 5 ESTABILIZACIÓN DE RESIDUOS

A-5.1 ESTABILIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE CARACTERIZACIÓN

Las pruebas de caracterización fisicoquímica como pH en pasta, análisis granulométrico y contenido de humedad no son destructivas por lo que no modifican las propiedades de los jales. Después de realizar estas pruebas, los jales utilizados se regresaron al contenedor para formar parte del material que se colocó en las celdas de humedad.

Las pruebas que sí son degenerativas de la muestra son el potencial de neutralización y el azufre total, así como los residuos producidos por la determinación de la densidad de partícula. En esta última prueba se utilizó tolueno, por lo que tanto los jales utilizados, como el tolueno y los residuos producidos por las pruebas degenerativas se dispusieron por medio del programa de gestión de residuos generados en los laboratorios de la Facultad de Química de la UNAM, controlado por la Unidad de Gestión Ambiental (UGA).

La disposición de estos residuos se realizó de acuerdo con los artículos 10 y 11 del Capítulo III del Reglamento para el Manejo, Tratamiento y Minimización de Residuos Generados en la Facultad de Química de la UNAM, publicado en la Gaceta de la Facultad de Química (Facultad de Química, 2007). En ellos se especifican los procedimientos para realizar el envío de residuos peligrosos a la UGA y de su recepción por la Unidad.

A-5.2 ESTABILIZACIÓN DE LOS LIXIVIADOS

Los lixiviados generados en las celdas de humedad tienen características que los hacen residuos peligrosos, pues tienen valores de pH muy bajos, concentraciones de metales que salen de la normativa mexicana, tanto para descarga al drenaje como hacia bienes nacionales.

Es por esto que para ser dispuestos de forma segura primero tienen que estabilizarse. La Figura A-5.1 muestra el diagrama de flujo del procedimiento utilizado. En general, se utilizan procesos de separación química con base en precipitación y floculación de los iones metálicos en los lixiviados y de los coloides formados.

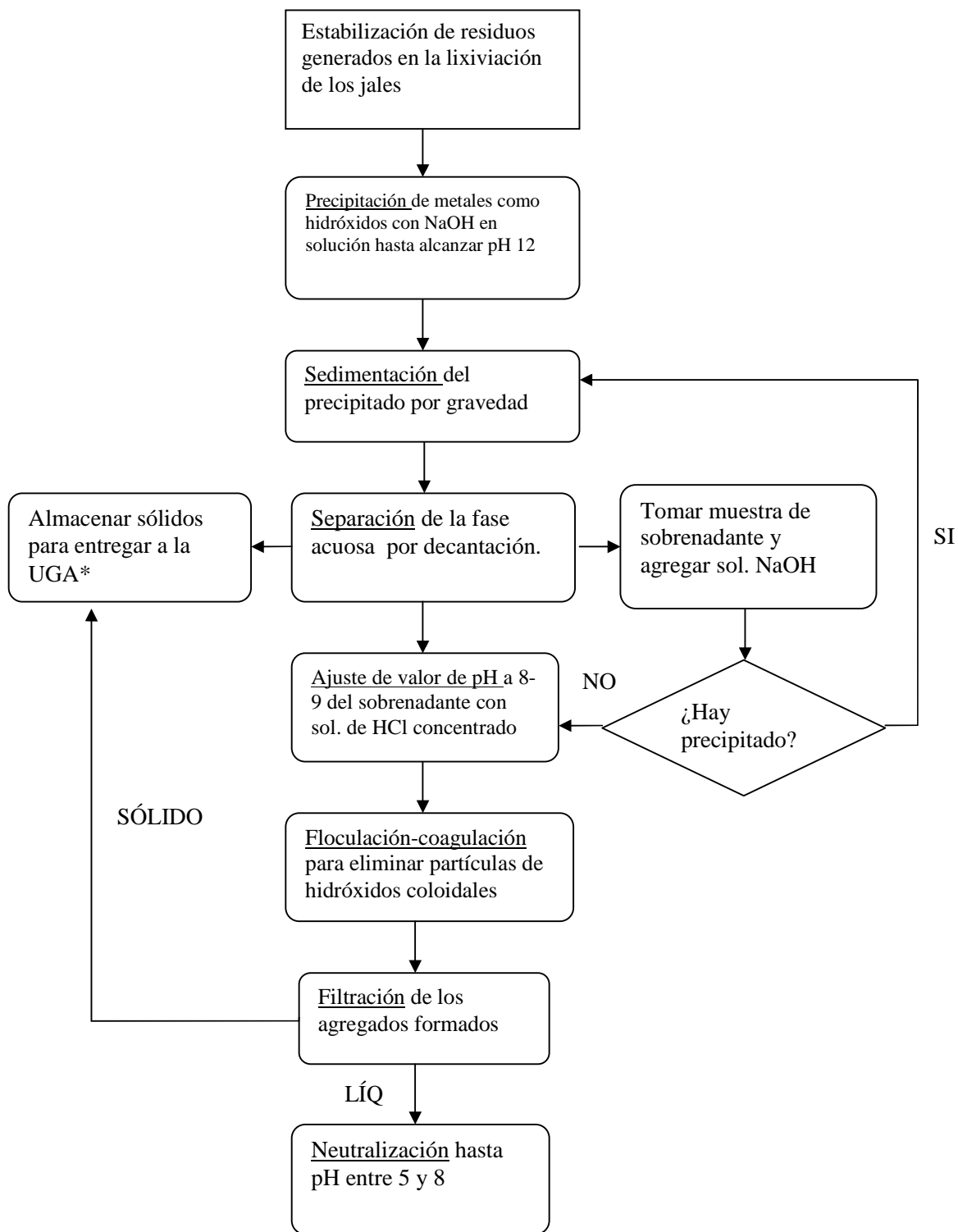


Figura 5.1 Estabilización de los lixiviados generados en las celdas de humedad (*UGA, Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM, México)

A-5.3 ESTABILIAZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE LA DETERMINACIÓN DE SULFATOS

Los líquidos generados en las pruebas de determinación de concentración de sulfatos tienen características que los hacen residuos peligrosos, pues tienen valores de pH muy bajos y contienen bario, que es tóxico. Es por esto que para ser dispuestos de forma segura primero tienen que estabilizarse. La Figura A-5.2 muestra el diagrama de flujo del procedimiento utilizado. En general, se utilizan procesos de separación química con base en precipitación y floculación de los iones de bario en los residuos generados.

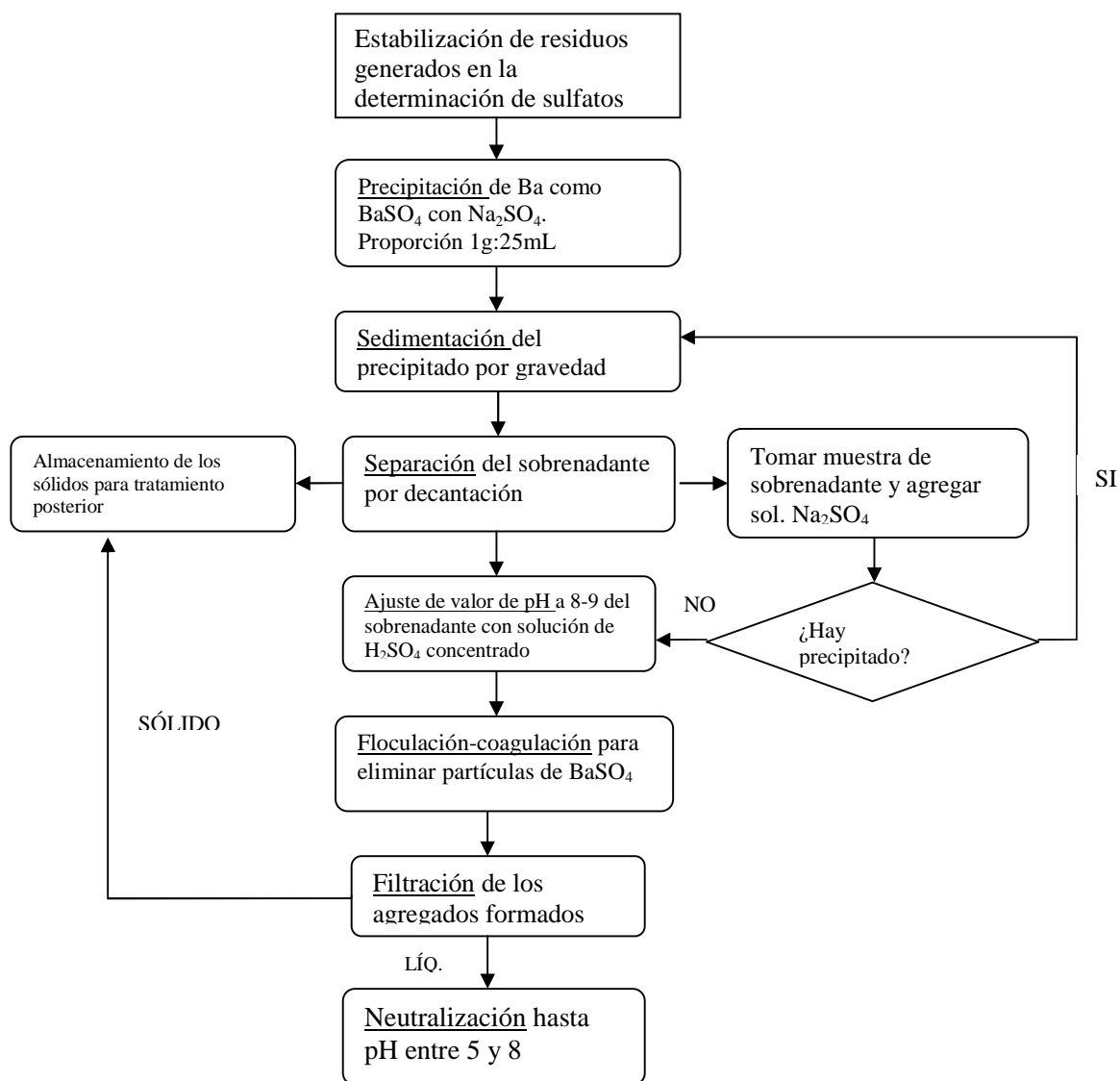


Figura A- 5.2 Estabilización de residuos de la determinación de sulfatos

A-5.4 DISPOSICIÓN DE LOS JALES QUE SE UTILIZARON EN ESTA INVESTIGACIÓN

Los jales que se utilizaron en esta investigación se encuentran almacenados en recipientes de plástico en el laboratorio 303 del Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM pues se pretende continuar este trabajo dirigido hacia la recuperación de metales con valor económico como la plata. Para evitar la oxidación se almacenan húmedos y sellados para evitar el transporte del oxígeno a través de ellos aún cuando la presencia de hierro $3+$ propicia la oxidación de la pirita.

REFERENCIAS

- Alakangas L., Öhlander B. 2006. Pilot-scale studies of different covers on unoxidised sulphide-rich tailings in Northern Sweden: The geochemistry of leachate waters. *Mine Water and the Environment*. 25:171–183.
- Almeida C.M.V.B., Giannetti B.F. 2002. Comparative study of electrochemical and thermal oxidation of pyrite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 6:111-118.
- Álvarez-Valero A. M., Pérez-López R., Matos J., Capitán M. A., Nieto J. M., Sáez R., Delgado J., Caraballo M. 2007. Potential environmental impact at Sao Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*. En línea: <http://www.springerlink.com/content/508520810577k72t/>
- Anónimo. 1999. Planta de Beneficio: Diagrama de Proceso. Departamento de Exploraciones. Información proporcionada por la empresa en estudio, en Pacheco-Gutiérrez, 2006. Propuesta de reaprovechamiento integral del a gua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de Maestría en Ingeniería Química (Procesos). Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D., F. México.
- Anónimo. 2007. Datos proporcionados por la empresa cooperante.
- ASTM. 2007. Standard test method for accelerated weathering of solid material using a modified humidity cell. Designation: D 5744-07. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 11.04. Environmental assessment; hazardous substances and oil spill responses; waste management. Sección 11. Water and Environmental Technology. Washington, DC, EEUU.
- Aubé B., Payant S. 1997. The Geco Process: A New High Density Sludge Treatment for Acid. Mine Drainage. Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, May 31-June 6, Vol. 1, pp. 165–179. Vancouver, British Columbia, Canadá.

- Audry S., Blanc G., Schäfer J. 2005. The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot–Garonne fluvial system (France). Applied Geochemistry. 20:919–931.
- Belzile N., Maki S., Chen Y., Goldsack D. 1997. Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. The Science of the Total Environment. 196:177-186.
- Bigham J., Nordstrom D., 2000. Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters. Alpers, C. N. Rev Mineral Geochem 40: 351-403.
- Brett D. M., Koenken L., Cordery G. 2009. TSF Water Covers in Tasmania, Australia Practice, Performance and Closure Issues. International Conference on Acid Rock Drainage. Skellefteå, Sweden (Suecia).
- Brousseau J. H. R., Seed L. P., Lin M. Y., Shelp. G. S., Fyfe, J. D. 2004. Electrochemical prevention of Acid Mine Drainage. ENPAR Technologies Inc. Ontario, Canadá.
- Brown J., Sander S., Craw D., Hunter K. 2005. Measurement of labile metals in acid rock drainage springs, New Zealand: Field application of anodic stripping voltammetry. Applied Geochemistry. 20:533–1545.
- Bullock S. E. T., Bell F. G. 1994. Ground and surface water pollution at a tin mine in Transvaal, South Africa. Proceedings of the First International Congress on Environmental Geotechnics. Edmonton, Alberta, Canadá.
- Carrillo-Chávez A., Morton-Bermea O., González-Partida E., Rivas-Solórzano H., Oesler G., García-Meza V., Hernández E., Morales P., Cienfuegos E. 2003. Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, México. Ore Geology Reviews. 23:277-297.
- Catalan L, Buset K., Yin G., 2002. Reactivity of Oxidized Sulfidic Mine Tailings during Lime Treatment. Environ Sci. Technol. 36:2766-2771.

- Catalan L., Yin G., 2003. Comparison of calcite to quick lime for amending partially oxidized sulfidic mine tailings before flooding. Environ. Sci. Technol. 37:1408-1413.
- Chtaini A., Bellaloui A., Ballivy G., Narasiah S. 2001. Field investigation of controlling acid mine drainage using alkaline paper mill waste. Water Air and Soil Pollution. 125:357–374
- Coastech Research Inc. 1991. Acid rock drainage prediction manual, en Paktunc, A.D. 1999. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. Environmental Geology. 39(2):103-112
- Cruz R., Monroy M., González I. 2006. Evaluación de la reactividad de sulfuros de hierro y residuos mineros: una metodología basada en la aplicación de la voltamperometría cíclica. Química Nova. 29(3):510-519.
- DOF. 2003. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. México D., F. México.
- DOF. 2004. Norma Oficial Mexicana NOM – 141 – SEMARNAT – 2003, que establece el procedimiento para caracterizar los jales así como especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México, D. F., México. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd38/Mexico/NOM141ECOL.pdf>
- Dold B. 1999. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting implications for acid mine drainage and element mobility. Tesis para obtener el grado de Doctor en ciencias mención de Ciencias de la Tierra por la Universidad de Ginebra. Ginebra Suiza.
- Duarte J. C., Costa M. C. 2005. Bioremediation of acid mine drainage using acid soil and organic wastes for promoting sulphate –reducing bacteria activity on a column reactor. Water, Air and Soil Pollution (2005) 165: 325-145.

- Edraki M., Golding S.D., Baublys K.A., Lawrence M. G. 2005. Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia. Applied Geochemistry. 20:789–805.
- Edwards K. J., Schrenk M. O., Hamers R., Banfield J. F. 1998. Microbial oxidation of pyrite: Experiments using microorganisms from an extreme acidic environment. American Mineralogist. 83:1444–1453.
- Elberling B., 2001. Environmental controls of the seasonal variations in oxygen uptake in sulfidic tailings deposited in a permafrost-affected area. Water Resources Research. 37:99–107
- Elberling B., Balić-Žunić T., Edberg A. 2003. Spatial variations and controls of acid mine drainage generation. Environmental Geology. 43:806–813
- EPA, 1986. Method 9038. Sulfate (turbidimetric) Revision 0. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EEUU.
- EPA, 1994. Acid mine Drainage Prediction. Environmental protection Agency. Office of Solid Waste. Special Waste Branch. Washington, DC, EEUU.
- Evangelou B. 1995. Pyrite Oxidation and Its Control. Solution Chemistry, Surface Chemistry, Acid Mine Drainage (AMD), Molecular Oxidation Mechanisms, Microbial Role, Kinetics, Control CAMeliorates and Limitations, Microencapsulation. CRC Press Inc. Boca Raton, New York. EEUU.
- Facultad de Química. 2007. Reglamento para el manejo, tratamiento y minimización de residuos generados en la Facultad de Química de la UNAM. Gaceta de la Facultad de Química Universidad Nacional Autónoma de México. Julio-Agosto. México D. F. México.
- Faure G. 1998. Principles and applications of geochemistry: A comprehensive textbook for geology students. Prentice-Hall. Upper Saddle River, New Jersey. EEUU

Forsberg L.S., Ledin S., 2003. Effects of iron precipitation and organic amendments on porosity and permeability in sulphide mine tailings. Water, Air, and Soil Pollution. 142:395-408.

García-Meza J.V. 2003. Caracterización fisicoquímica del desecho minero (jal) la Valenciana, Gto., previa y posterior a bioensayos diagnósticos enfocados a la generación de propuestas para su remediación. Tesis de doctorado en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México. México DF. México.

Gibert O., de Pablo J., Cortina J. L., Ayora, C. 2005. Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation: Metal retention mechanisms. Applied Geochemistry. 20:1648–1657.

González-Sandoval M. R. 2006. Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de maestría en ingeniería ambiental (Sustancias y residuos peligrosos). Universidad Nacional Autónoma de México, PMyDI. México D.F. México

González-Sandoval M. R., Lizárraga-Mendiola L., Sánchez-Tovar S. A., Durán-Domínguez M. C., 2009. Humidity Cell Tests: Effect of Air Flow and Cycle Duration in the Quality of Leachates. International Conference on Acid Rock Drainage. June 22nd – June 26th. Skellefteå, Sweden (Suecia).

González-Sandoval M.R. 2010. Procesos de oxidación de sulfuros en una presa de jales. Tesis de Doctorado en Ingeniería (Ingeniería Química, Procesos). Universidad Nacional Autónoma de México, PM y DI. México D.F., México.

Harris M., Megharaj M. 2001 The effects of sludge and green manure on hydraulic conductivity and aggregation in pyritic mine tailing materials. Environmental Geology. 41:285-296.

ICCUCV. 2009. Escuela de Ingeniería en Construcción, Universidad Pontificia de Valparaíso. Chile. Análisis granulométrico. Disponible en:
http://icc.ucv.cl/geotecnia/03_docencia/02_laboratorio/manual_laboratorio/granulometria.pdf

- IMP. 2005. Hoja técnica del Producto Secuestrante de Oxígeno IMP-SO₂. Instituto Mexicano del Petróleo. México D.F., México.
- INE. 2005. Fuentes de contaminación en México. Instituto Nacional de Ecología. Disponible en: <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicacioneslibros/372/fuentes.html>
- INEGI. 2010. Informe anual 2010 Cámara Minera de México Disponible en: <http://www.inegi.org.mx/Sistemas/temasV2/Default.aspx?s=est&c=23824>
- Jambor J. L., Dutrizac J. E., Groat L. A., Raudsepp, M. 2002. Static tests of neutralization potential of silicate and aluminisilicate minerals. Environmental Geology. 43:1-17
- Johnson D. B., Hallberg K. B. 2003. The microbiology of acidic mine waters. Research in Microbiology. 154:466-473
- Khozina E. I., Sheriff B. L. 2008. The accumulation of Cu, Zn, Cd, and Pb, in the aquatic biomass of sulphide tailing ponds. Geochemistry International. 46(9):897-911.
- Lacey E., Lawson F. 1979. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulphate by the bacterium thiobacillus ferrooxidans. Biotechnology and Bioengineering 12: 29-50.
- Lappako K., Berndt M. 2009. Laboratory dissolution under three different test conditions. 8th card Securing the Future. Skellefteå, Sweden.
- Lee Ch. H., Lee H. K. 2004. Environmental impact and geochemistry of old tailing pile from the Sanggok mine creek, Republic of Korea. Environmental Geology. 47:727-740
- Lizárraga-Mendiola L.G. 2008. Tesis de doctorado. Posgrado en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. México

- Martínez-Villegas, N. 2000. Acumulación de Fe, Mn, Pb y Zn en suelos aledaños a una presa de jales. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Tesis de Licenciatura. 96 pp. S. L. P., México.
- Maurice C., Vaillain L., Hargelius K. 2009. Green Liquor Dregs for the Remediation of Abandoned Mine Tailings – Opportunities and Limitations. International Conference on Acid Rock Drainage. June 22nd – June 26th. Skellefteå, Sweden (Suecia).
- Mazumdar A., Goldberg T., Strauss H. 2008. Abiotic oxidation of pyrite by Fe(III) in acidic media and its implications for sulfur isotope measurements of lattice-bound sulfate in sediments. Chemical Geology 253: 30–37
- McNearny R.L.1998. Revegetation of a mine tailings impoundment using municipal biosolids in a semi-arid environment. Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research. Snowbird, Utah. Mayo 18-21, 1998.
- Mendoza-Amézquita E., Armienta-Hernández M. A., Ayora C., Soler A., Ramos-Ramírez E. 2006 Potencial lixiviación de elementos traza en jales de las minas La Asunción y Las Torres en el Distrito Minero de Guanajuato, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. 23(1):75-183.
- Miller S., Schumann R., Smart R., Rusdinar Yuni. 2009. ARD control by limestone Induced armouring and passivation of pyrite mineral surfaces. 8th ICard International Conference on Acid Rock Drainage. June 22nd – June 26th. Skellefteå, Sweden (Suecia).
- Mphephu N. F., 2004. Rehabilitation of Tailings Dams on the Central Rand; Johannesburg. Centre for Applied Mining and Exploration Geology. School of Geosciences, University of the Witwatersrand. Johannesburg, South Africa (Sudáfrica).
- Nahir M., Mead S., and Hockley D. 2009. Faro Mine Complex Remediation Project: Options and Decision Making for Closure. 8th ICard International Conference on Acid Rock Drainage. June 22nd – June 26th. Skellefteå, Sweden (Suecia).

- Newschütz C. Isaksson K. E., Lundmark M. Greger M. 2009. Evaluation of a Dry-cover Treatment Consisting of Vegetation, Sewage Sludge and Fly Ash. International Conference on Acid Rock Drainage. June 22nd – June 26th. Skellefteå, Sweden (Suecia).
- Nyavor K., Egiebor N. O. 1995. Control of pyrite oxidation by phosphate coating. The Science of the Total Environment. 162:225–237.
- Pacheco-Gutiérrez L. A. 2006. Propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de Maestría en Ingeniería Química (procesos). Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México.
- Peacey V., Yanful E. K. 2003. Metal mine tailings and sludge co-deposition in a tailings pond. Water, Air, and Soil Pollution. 145:307–339.
- pd. 2010. Piedras decorativas.cl. Disponible en: <http://www.piedrasdecorativas.cl/carbonato-de-calcio-proceso.htm>
- Perry R. H., Green D. W. 2008. Chemical Engineers Handbook 8th Edition. McGraw Hill. New York. EEUU.
- Placencia-Gómez E., Parviainen A., Hokkanen T., Loukola-Ruskeeniemi. 2010. Integrated geophysical and geochemical study on AMD generation at the Haveri Au-Cu mine tailings, Sw Finland. Environ Earth Sci. 61: 1435-1447.
- Powell J. H., Powell R. E. 2001. Trace elements in fish overlying subaqueous tailings in the tropical West Pacific. Water, Air, and Soil Pollution. 125:81–104.
- Ramos-Arroyo Y. R. 2004. Caracterización geoquímica de depósitos de jales del distrito de Guanajuato. Tesis de Doctorado en Ciencias (Geoquímica). Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México.

Reforma. 2009. Suplemento comercial independiente bajo la responsabilidad de CAMIMEX. CAMIMEX México Minero. Cámara Minera de México. Disponible en: <http://mineroreforma.com>

Ruiz-López V. 2009. Remoción de cadmio y zinc de aguas residuales de una industria minera mediante reactores biológicos que simulan un humedal artificial. Tesis de Maestría en Ingeniería (Campo del conocimiento: Ingeniería Ambiental, Campo disciplinario: Sustancias y Residuos Peligrosos). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Septiembre 28. México D.F. México.

Sánchez-España J., López-Pamo E., Santofimia E., Aduvire O., Reyes J., Baretino D. 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. Applied Geochemistry. 20:1320–1356.

Schippers A., Jozsa P. G., Sand W. 2000. Microbiological pyrite oxidation in a mine tailings heap and its relevance to the death of vegetation. Geomicrobiology Journal. 17:151-162.

S E. 2005. Secretaría de Economía, Dirección general de promoción minera. Perfil de mercado de la caliza y sus derivados. Disponible en: <http://201.131.19.30/Estudios/Mineria/Sistema%20Mineria/caliza/comoWEB/caracteristicas.htm>

SEDESOL. 1993. Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección al ambiente 1991-1992. Secretaría de Desarrollo Social. Disponible en: <http://www.sedesol.gob.mx/>

Simon M., Martin F., García I., Bouza P., Dorronsoro C., Aguilar J. 2005. Interaction of limestone grains an acidic solutions from the oxidation of pyrite tailings. Environmental Pollution. 135: 65-72.

Sobek A. A., Schuller W. A., Freeman J. R., Smith R. M. 1978. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils. EPA 600/2-78-054, en Environmental Protection

- Agency, 1994. Acid Mine Drainage Prediction. Office of Solid Waste. Special Waste Branch. P. 19. Washington, DC, EEUU.
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. 2001. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. McGraw Hill Interamericana de España, S. A. Madrid, España.
- Stanford J.R., Martin J. H., Chappell G.D. 1978. Catalyst for sulfite scavengers. US Patent 4,098,716. Julio 4. Washington, DC. EEUU.
- USGS. 2010. US Geological Survey Mineral Industry Surveys. Disponible en http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lime/lime_50yr_bw.pdf.
- Vardanyan N. S., Akopyan V. P. 2003. Leptospirillum-Like bacteria and evaluation of their role in pyrite oxidation. Microbiology. 4:438–442.
- Velasco-Martínez G. 2000. Evaluación y optimización del circuito de flotación de zinc en Minera Tizapa, S.A. de C.V. Estudios mineralógicos y de flotación. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Tesis de Licenciatura. 237 pp. S.L.P., México
- Viñas L., López-Fernández A. 1994. Corrección medioambiental de impactos de origen minero en la Cuenca del Odiel. Residuos 3:67-71.
- Weber P.A., Stewart W.A., Skinner W.M., Weisener C.G., Thomas J.E., Smart R., St. C. 2004. Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques. Applied Geochemistry. 19:1953-1974.
- Wood T. A., Murray K. R., Burgess J. G. 2001. Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans* cells immobilized on sand for the purpose of treating acid mine drainage. Applied Microbiological Biotechnology. 56:560-565.

Woulds C., Ngwenya B. T., 2004. Geochemical processes governing the performance of a constructed wetland treating acid mine drainage, Central Scotland. Applied Geochemistry. 19:1773 – 1783.

Younger P. L., Banwart S. A., Hedin R.S. 2002. Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation. Kluwer Academic Publishers. P. 70. Bodmin, Cornwall, Reino Unido.

Zhang X., Borda M., Martin A., Schoonen A., Strongin D. 2003. Pyrite oxidation inhibition by a cross-linked lipid coating. Geochemical Transactions. 4(2). 8-11.