

Título: Estudio experimental de las aplicaciones medioambientales de un residuo alcalino de la industria papelera.
Experimental assessment of the environmental applications of an alkaline waste produced by the paper industry.

Autor: J.C. Castillo Hernández

Directores: Rafael Pérez López y José Miguel Nieto

Centro: Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Huelva

Fecha de lectura: 15 Diciembre 2008

Tribunal: Gabriel Ruiz de Almodóvar, José Miguel Nieto Liñan y José Torres Ruiz.

Calificación: Sobresaliente.

Estudio Experimental de las Aplicaciones Medioambientales de un Residuo Alcalino de la Industria Papelera

/ J. C. CASTILLO HERNÁNDEZ *

(*) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Campus de El Carmen - Universidad de Huelva. 21071 - Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

Los residuos mineros constituyen el mayor volumen de materiales desechados por una actividad antropogénica (ICOLD, 1996). Los residuos procedentes de la extracción de sulfuros son potencialmente peligrosos ya que causan el deterioro paisajístico, y su oxidación genera un drenaje extremadamente ácido que contiene elevadas concentraciones de sulfatos, metales y metaloides, conocido como drenaje ácido de mina (AMD). La Faja Pirítica Ibérica (FPI), localizada en el suroeste de la Península Ibérica, es una de las mayores provincias metalogénicas de sulfuros masivos del mundo con reservas originales del orden de 1700 Mt (Sáez et al., 1999) y representa el paradigma mundial de región afectada por AMD. Este tipo de contaminación se produce principalmente en la provincia de Huelva debido a una prolongada historia minera que se remonta al Tercer Milenio a.C. (Nocete et al., 2005) y a la gran cantidad de explotaciones con toneladas de residuos mineros (escombreras, balsas mineras, etc.) que actualmente se encuentran en estado de abandono. Los lixiviados ácidos y ricos en metales llegan a los principales cursos fluviales de la región (ríos Tinto y Odiel), que al no contar con mecanismos naturales de neutralización sufren una fuerte degradación.

La búsqueda de una solución a la problemática relacionada con el AMD y el posible aprovechamiento de los recursos hídricos que actualmente están contaminados han motivado a la reali-

zación de este trabajo de investigación. El principal objetivo sería conseguir la mejora en la calidad de los AMD de la FPI mediante la neutralización de acidez y la retención de metales a partir de la interacción de este tipo de lixiviados mineros con una sustancia alcalina. Con este propósito, se presenta un estudio preliminar de laboratorio antes de efectuar un futuro tratamiento en campo.

Como aditivo alcalino para el tratamiento se ha utilizado un lodo calizo (LC) producido en la industria de pasta de celulosa ENCE (Empresa Nacional de Celulosa S.A. España) por los siguientes motivos: (1) su caracterización física, química y mineralógica indica una elevada capacidad de neutralización; (2) el LC utilizado procede de la industria ENCE-Huelva localizada relativamente cerca de la FPI, lo cual disminuye el coste de transporte de este aditivo alcalino; y (3) aunque este sub-producto se suele vender para la fabricación de cemento y como enmienda alcalina en suelos agrícolas, su reciclado está limitado por la presencia de cloro y metales y en numerosas ocasiones debe almacenarse cerca de las instalaciones industriales. Esto le confiere al tratamiento un aliciente adicional ya que se utilizará un residuo para neutralizar otro residuo.

MATERIALES

Sustancias Alcalinas

El LC es el rechazo de la calcinación y conversión de carbonato cálcico a cal

para la caustificación de los líquidos residuales de la cocción en la fabricación de pasta de celulosa. El tamaño de partícula oscila entre 1 y 100 µm con un tamaño medio de 15 µm. El pH de este residuo es de 11.96, medido en agua destilada en una proporción sólido/líquido de 1:2.5. Está constituido por portlandita (55 wt%), calcita (33%) y hidroxiapatito (12%). La composición química muestra altas concentraciones de Ca (83.2 wt% CaO), C (10.3 wt% CO₂), P (2.4 wt% P₂O₅), S (2 wt% SO₃), Na (0.88 wt% Na₂O), Mg (0.35 wt% MgO), Si (0.34 wt% SiO₂), Al (0.17 wt% Al₂O₃) y K (0.13 wt% K₂O), y menores proporciones de Cl (590 ppm), Fe (137 ppm), Ni (130 ppm), Sr (114 ppm) y Cu (108 ppm).

En el LC, la presencia de altas concentraciones de portlandita le confiere una elevada capacidad para secuestrar grandes cantidades de CO₂, y por tanto, para disminuir las emisiones de este gas de efecto invernadero a la atmósfera mediante carbonatación acuosa [Ca(OH)₂+CO₂→ CaCO₃+H₂O] (Pérez-López et al., 2008). El residuo del secuestro de CO₂ (SC) contiene mayoritariamente calcita, y por tanto, también se caracteriza por una elevada alcalinidad (pH 10.01). En este trabajo de investigación también se evalúa la capacidad del SC como agente neutralizador de los AMD de la FPI.

Drenajes Ácidos de Mina

Los AMD seleccionados proceden de los distritos mineros de Cueva de la Mora, cuya facie hidrogeoquímica es la

palabras clave: Drenaje Acido de Mina, Lodo Calizo, Neutralización. **key words:** Acid Mine Drainage, Calcium Mud, Neutralization.

típica dentro de la FPI (Sánchez-España *et al.* 2005), y Tharsis que presenta unas características hidrogeoquímicas mucho más extremas. Los AMD de Tharsis y Cueva de la Mora se caracterizan por presentar un pH ácido (2.24 y 3.63), elevada conductividad (8.01 y 4.63 mS/cm), y elevadas concentraciones de sulfatos (12414 y 3783 ppm) y metales pesados tales como Fe (1486 y 348 ppm), Al (374 y 95 ppm) y Zn (322 y 399 ppm), respectivamente.

METODOLOGÍA

El diseño experimental consistió en hacer interactuar el material alcalino con el AMD en tubos de centrífuga sometidos a agitación continua en un agitador orbital y temperatura ambiente. En total se llevaron a cabo 4 series de interacciones donde la proporción sólido/líquido fue de 1:400 (0.1 g en 40 mL) y 1:80 (0.5 g en 40 mL) para el AMD de Cueva de la Mora y Tharsis, respectivamente. Cada serie se compone de 12 sub-muestras donde la reacción de neutralización se detiene a un determinado intervalo de tiempo: 0 min, 5 min, 15 min, 40 min, 2 h, 6 h,

12 h, 24 h, 48 h, 96 h, 216 h y 288 h.

Al finalizar el tiempo para cada submuestra, la solución resultante del tratamiento se extrae por centrifugación, se filtra y se separa en dos viales, uno acidificado con ácido nítrico suprapur al 65% destinado al análisis de cationes mediante espectroscopia óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES), y el otro sin acidificar destinado para la determinación de pH, conductividad, Eh y al análisis de la concentración de aniones mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La fase sólida se seca a 40 °C y se almacena para un posterior análisis morfológico y caracterización mineralógica mediante microscopía electrónica de barrido con un espectrómetro de dispersión de energía (SEM-EDS) y difracción de rayos X (DRX), respectivamente.

Los índices de saturación de los lixiviados resultantes se calcularon usando el modelo termodinámico PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2005) con la base de datos del modelo MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1990). Para un estado de supersaturación,

se espera la precipitación de la fase sólida, lo cual debe ser corroborado por la caracterización mineralógica realizada.

RESULTADOS

La interacción de ambos AMD con los materiales alcalinos resultó en la eficaz neutralización del pH y en un descenso significativo de la conductividad, y por tanto, de la carga contaminante. En las interacciones con el LC, el valor final de pH fue similar (aprox. 8.18) y más elevado que el valor alcanzado en los experimentos con SC (aprox. 6.55). Los valores de conductividad del AMD de Tharsis y Cueva de la Mora descendieron de 8.01 a un valor medio de 3.60 mS/cm y de 4.63 a un valor medio de 2.07 mS/cm, respectivamente. Estos valores reflejan una posible mejora en la calidad de los AMD que se confirmó con el análisis de contaminantes en solución y de los productos sólidos finales.

En las cuatro interacciones se produjo un rápido descenso en la concentración de sulfatos. El AMD de Tharsis alcanzó valores finales de aprox. 2770 y 4100

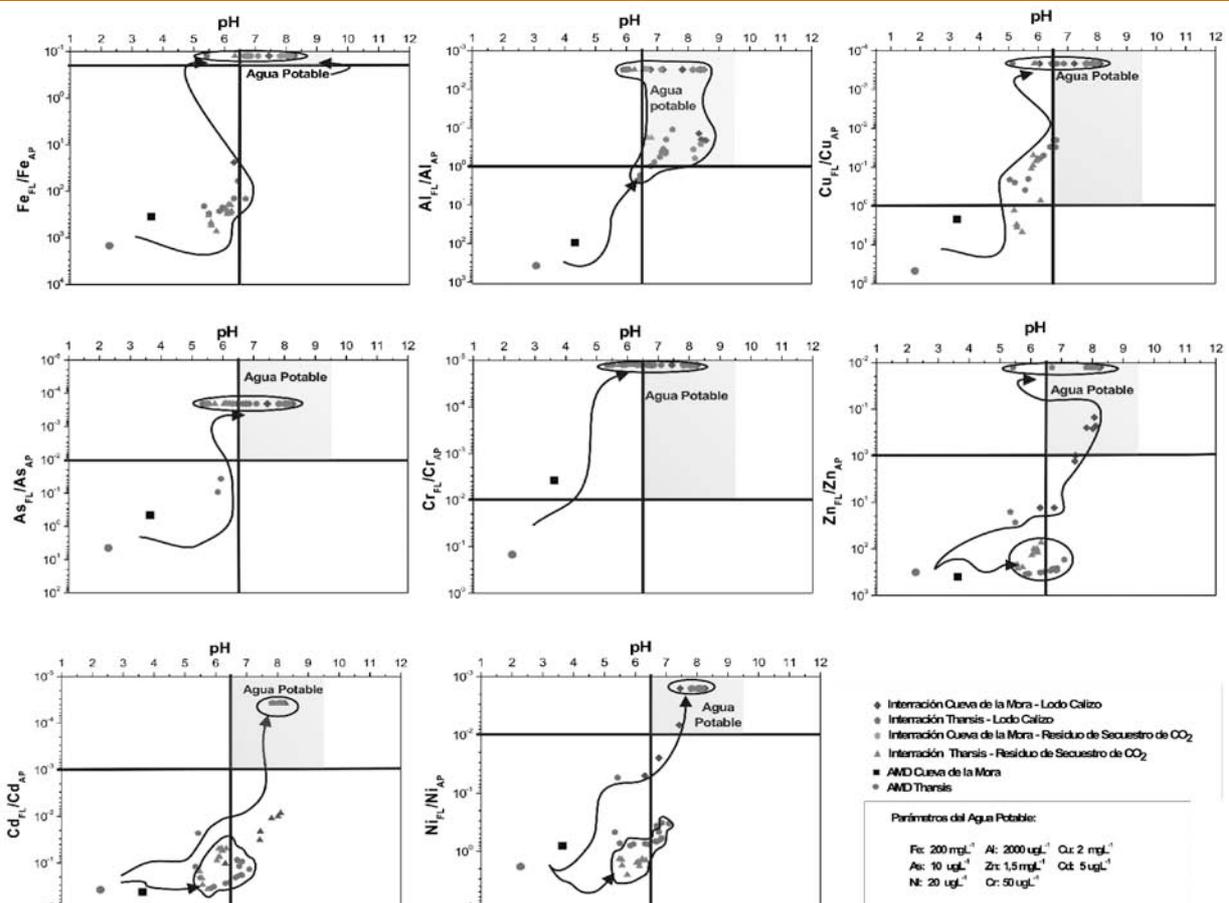


fig 1. Variación de las concentraciones de hierro, aluminio, cobre, arsénico, cromo, zinc, cadmio y níquel con respecto al pH en las 4 interacciones. Los valores de la fase de líquida (FL) fueron normalizados con respecto a los parámetros del agua potable (AP). Las líneas divisorias y el cuadro sombreado determinan los límites de calidad para el agua potable.

ppm al reaccionar con el LC y SC, respectivamente. Mientras que el AMD de Cueva de la Mora descendió hasta 1970 y 2600 ppm al reaccionar con el LC y SC, respectivamente. Por otra parte, las concentraciones de Fe siempre disminuyen hasta alcanzar valores inferiores al límite de detección en todas las interacciones. Las concentraciones de Al, As, Cu y Cr también se caracterizan porque con el tiempo están muy próximas, e incluso por debajo en la mayoría de los casos, al límite de detección del ICP-OES. En cambio, las concentraciones de Zn, Ni y Cd se caracterizan porque su total retención o inmovilización se produce solamente en los experimentos con LC, mientras que en los experimentos con SC sólo se retienen parcialmente.

Esta mejora es tan significativa que los valores alcanzados por el Fe, Al, Cu, As, Cr, Zn, Ni y Cd en los últimos lixiviados de los diferentes experimentos estuvieron por debajo de los valores que debe de tener un agua para cumplir las características de pre-potabilidad para consumo según la normativa europea (Directiva 98/83/CE, DOCE L nº 330 de 5 de Diciembre de 1998) y la normativa nacional (Real Decreto 140/2003, BOE nº 45 de 21 de Febrero de 2003), a excepción del Zn, Cd y Ni en los experimentos con el SC (véase fig. 1).

La modelización con PHREEQC indica que los lixiviados de las 4 interacciones están sobresaturados con respecto a yeso y a un grupo de fases de baja cristalinidad conocido como oxihidróxidos y/o oxihidrosulfatos de Fe (ferrihidrita, schwertmannita, goethita y K-jarosita) y Al (Al(OH)₃ amorfo, alunita, basaluminita y gibsita). De las fases férricas, la ferrihidrita es la más estable termodinámicamente.

Los resultados del modelo termodinámico concordaron perfectamente con la caracterización mineralógica de los productos sólidos finales. La presencia de yeso ha sido reconocida tanto en DRX como en SEM. Por otra parte, los oxihidróxidos y/o oxihidrosulfatos de Fe-Al se reconocieron solamente mediante SEM (no difractan los rayos X) como agregados granulares ricos principalmente en S, Fe y Al (véase fig. 2). Estas fases amorfas no solo retienen estos elementos sino también el resto de metales trazas disueltos en los drenajes ácidos por medio de procesos de adsorción y coprecipitación, como se observa en los análisis de EDS.

La retención de metales fue total (aprox. 100%) en las interacciones con LC para la mayoría de los elementos analizados (Fe, Al, Zn, Cu, Cd, Ni, As y Cr).

En las interacciones con SC, la retención promedio del Fe, Al, As, Cu y Cr también fueron del 100%; en cambio la retención del resto de elementos fue parcial (79.85% de Cd, 55.7% de Zn y 32.68% de Ni). No obstante, los resultados obtenidos permiten concluir que ambos residuos son eficaces para la retención de metales en solución.

CONCLUSIONES

En conclusión, la adición del lodo calizo y del residuo procedente del secuestro de CO₂ podría ser un tratamiento eficaz para la inmovilización de elementos tóxicos en los drenajes ácidos de mina que derivan de la oxidación de sulfuros en la Faja Pirítica Ibérica y podría contribuir al descenso de la carga contaminante que descargan los cursos fluviales al Océano Atlántico. Este tratamiento es también extensible a cualquier distrito minero con residuos ricos en

sulfuros del mundo.

Es relevante también mencionar el uso del lodo calizo para secuestrar CO₂ ya que a través de este proceso se reduce las emisiones de este gas de efecto invernadero a la atmósfera. Por tanto, los residuos alcalinos de la industria papelera podrían ser utilizados para el tratamiento eficaz de dos graves problemas medioambientales a nivel internacional.

REFERENCIAS

Allison, J. D., Brown, D. S. & Novo-Gradac, K. J. (1990). *E P A. Athens, Ga.* 106 pp.

Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J. (2005). <<http://www.brr.cr.usgs.gov>>.

ICOLD (1996). *Bulletin (UNEP) nº. 106*, 239 pp.

Nocete, F., Sáez, R., Nieto, J.M., Cruz-Auñón, R., Cabrero, R., Alex, E. & Bayona, M.R. (2005). *J. Anthropol. Archaeol.* 24, 62-81.

Pérez-López, R., Montes-Hernández, G., Nieto, J. M., Renard, F. & Charlet, L. (2008). *Appl. Geochem.*, 23(8), 2292-2300.

Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. & Almodóvar, G. (1999). *Mineral. Deposita*, 34, 549-570.

Sánchez-España, J., López Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. & Baretino, D. (2005). *Appl. Geochem.*, 20, 1320-1356.

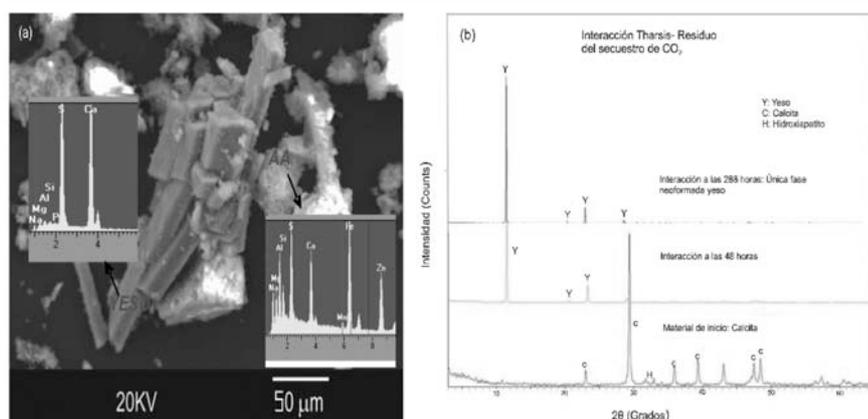


fig 2. (a) Imagen de SEM-EDS de las partículas precipitadas de yeso y minerales neoformados (con sistema cristalino no definido) compuestos de Fe, S, Ca, Al, Zn, Mn, P, Mg como se observa en el espectro. AA: Agregado granular amorfo. (b) Difractogramas de las fases sólidas de la interacción Tharsis- Residuo de secuestro de CO₂