

*Título: Neutralización y retención de metales en drenajes ácidos de mina de la faja pirítica ibérica con residuos de la industria papelera de Huelva.*

*Neutralization and metal retention in acid mine drainage from the Iberian Pyrite belt with paper industry waste from Huelva.*

*Autor: Dino Lucio Quispe Guzmán*

*Directores: Rafael Pérez López y José Miguel Nieto Liñán.*

*Centro: Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Huelva*

*Fecha de lectura: 15 Diciembre 2008*

*Tribunal: Gabriel Ruiz de Almodovar Sel, José Torres Ruiz, Jose Miguel Nieto Liñán.*

*Calificación: Sobresaliente*

# Neutralización y Retención de Metales en Drenajes Ácidos de Mina de la Faja Pirítica Ibérica con Residuos de la Industria Papelera de Huelva

/ DINO LUCIO QUISPE GUZMÁN\*

(\* ) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias. Universidad de Huelva. Campus de «El Carmen». Avenida de las Fuerzas Armadas, S/N. 21071 Huelva

## INTRODUCCIÓN

La provincia de Huelva está enclavada en la Faja Pirítica Ibérica (FPI). La FPI es la mayor provincia metalogénica de sulfuros masivos del mundo caracterizada por presentar un elevado número de yacimientos (Sáez *et al.*, 1999) y es heredera de las consecuencias de la incesante actividad minera desarrollada durante siglos. La oxidación superficial de los sulfuros contenidos en los residuos mineros se traduce en la liberación de enormes cantidades de drenajes ácidos de mina (AMD) ricos en metales disueltos que son la causa fundamental de la contaminación de los ríos de la provincia (Sánchez-España *et al.*, 2005).

En contraposición, la provincia de Huelva alberga un importante polígono industrial conocido como Polo Químico donde potencialmente pueden generarse cantidades considerables de residuos sólidos industriales de naturaleza alcalina capaces de neutralizar la acidez y retener metales del AMD.

## OBJETIVOS

Los principales objetivos de esta investigación se centran en: (1) buscar un aditivo alcalino de bajo coste para la neutralización de los AMD de la FPI; (2) comprobar también su eficacia en los procesos de inmovilización de contaminantes en solución; y (3) lograr con dicho tratamiento la mejora significativa

de la calidad de los lixiviados ácidos, y por tanto, de los cursos fluviales de la región.

La condición ideal sería tratar el agua ácida de la FPI mediante el método pasivo (método por el cual se mejora la calidad del agua por reacciones biogeoquímicas y de neutralización sin el uso de reactivos sintéticos y/o energía externa) usando un material alcalino residual de algún proceso industrial, lo cual significaría reducir los costes económicos ya que se usaría un residuo para neutralizar otro residuo.

Aunque el poder neutralizante de algunos residuos industriales como las cenizas volantes está satisfactoriamente demostrado en la literatura actual (Pérez-López *et al.*, 2007), no existen centrales térmicas cercanas geográficamente a la FPI. Sin embargo, en el Polo Químico de Huelva se localiza una planta industrial de pasta de celulosa de ENCE (Empresa Nacional de Celulosas S.A.) a 50 km de la FPI y que genera una gran cantidad de residuos alcalinos. La naturaleza alcalina de estos residuos los convierten en el aditivo ideal para el tratamiento del AMD. Además, la cercanía entre la fábrica ENCE y la FPI también disminuiría el coste de transporte en un futuro plan de tratamiento.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Con objeto de encontrar un método ade-

cuado para el tratamiento del AMD de la FPI, se realizaron ensayos de laboratorio previos en los que se utilizaron como materiales de partida (1) drenaje ácido de mina procedente de dos distritos mineros de la FPI: Tharsis y Monte Romero (Cueva de la Mora, Almonaster) y (2) dos residuos sólidos de distintas fases de fabricación de pasta de papel en la planta de celulosa ENCE de Huelva como producto neutralizante: rechazo de apagador y escoria. Ambos productos presentan una naturaleza química opuesta. La hipótesis de partida sería aprovechar la elevada alcalinidad de los residuos de celulosa para neutralizar la acidez del AMD y retener la carga contaminante que presenta en disolución.

La neutralización del AMD con residuos alcalinos se estudió mediante experimentos de tipo "batch". El diseño experimental consistió en hacer interactuar a temperatura ambiente ambos residuos (líquido-ácido y sólido-alcalino) en tubos de centrífuga mezclados por agitación continua y a intervalos de tiempo que van desde 0 minutos a 12 días. La relación masa/volumen fue de 0.2 y 0.5 g de aditivo alcalino para neutralizar 40 mL del AMD de Cueva de la Mora y Tharsis, respectivamente.

Las aguas ácidas de partida y los lixiviados resultantes del proceso de neutralización generados en cada fracción de tiempo fueron caracterizados mediante la determinación de los parámetros fisi-

**palabras clave:** Neutralización de Drenajes Ácidos de Mina.

**key words:** Neutralization of Acid Mine Drainage.

co-químicos (pH, conductividad y Eh), el análisis de cationes mediante espectrometría óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES) y la determinación de aniones mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La determinación de estos parámetros permitirá conocer la evolución temporal del proceso de neutralización.

La composición química de los materiales alcalinos de partida se analizó en los laboratorios Acme (Acme Analytical Laboratories LTD, Canadá) mediante digestión y posterior determinación por ICP-OES para elementos mayoritarios y por espectrometría de masa acoplada inductivamente (ICP-MS) para elementos traza. El análisis mineralógico de los materiales alcalinos de partida y los productos finales de reacción se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS).

La modelización termodinámica de las soluciones se ha realizado usando el código informático PHREEQC con la base de datos del modelo de especiación MINTEQ (Parkhurst, 1995). Así, se ha calculado el índice de saturación [ $IS = \log(PAI/Ks)$ ; donde PAI es el producto de la actividad de iones y  $Ks$  es el producto de solubilidad;  $IS = 0$  equilibrio;  $IS < 0$  subsaturación;  $IS > 0$  sobresaturación] de las fases que pueden precipitar en cada experimento. Según el modelo, para un estado de sobresaturación mineral se espera la precipitación de la fase sólida.

## RESULTADOS

### Materiales de partida

El AMD de Cueva de la Mora se seleccionó porque presenta una composición que se ajusta al promedio de todos los drenajes ácidos de la FPI (Sánchez-España et al., 2005). Se caracteriza por un pH ácido (3.6) y una conductividad relativamente alta (5.7 mS/cm), además de elevadas concentraciones de sulfatos (3725 ppm), hierro (348 ppm), zinc (399 ppm) y arsénico (447 ppb), entre otros metales tóxicos. Sin embargo, el AMD del distrito de Tharsis se seleccionó para probar el tratamiento alcalino en condiciones de contaminación extremas. De hecho, su elevada acidez ( $pH=2.62$ ) y su carga contaminante (conductividad 11.09 mS/cm) es la más elevada de la FPI, con altas concentraciones de sulfato (15558 ppm), hierro (2172 ppm), zinc (332 ppm), arsénico (1605 ppb).

El elevado potencial neutralizador de los residuos sólidos de ENCE se debe a la presencia fundamentalmente de calcita, y en menor proporción de portlandita, de acuerdo a la DRX. Los contenidos en calcio son aproximadamente 29 y 40% en la escoria y rechazo de apagador, respectivamente. Además, presentan elevadas concentraciones de otros elementos (Mg, Al, Na, K) que también proporcionan carácter químicamente alcalino. Esto explica que ambos residuos sólidos de ENCE sean un excelente aditivo para el tratamiento de aguas ácidas.

### Productos de reacción

En todos los experimentos, se considera que el proceso de neutralización alcanza un estado estacionario a las 48 horas aproximadamente iniciado el contacto, verificado por una serie de valores constantes que difieren menos del 5%.

En los experimentos con AMD de Cueva de la Mora, el pH aumenta hasta 6.75 y 6.82 en el estado estacionario para la interacción con escoria y rechazo de apagador, respectivamente (fig. 1). En el tratamiento de neutralización de las muestras de AMD de Tharsis, el pH de la solución aumenta hasta 5.87 y 5.57 en el estado estacionario en las soluciones resultantes de la interacción con la escoria y el rechazo de apagador, respectivamente (fig. 1).

En los experimentos con AMD de Cueva de la Mora y Tharsis, los contenidos de Fe y sulfatos, como componentes mayoritarios de las aguas ácidas, presentan un comportamiento temporal distinto,

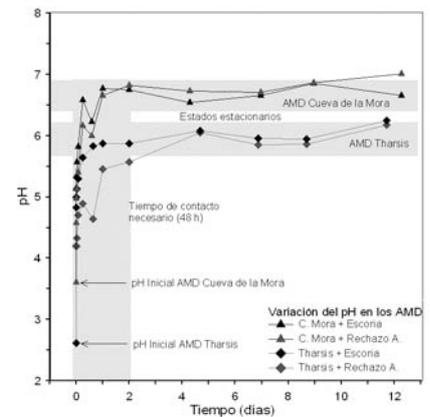


fig. 1. Variación del pH hasta llegar al estado estacionario.

aunque con un denominador común: ambos disminuyen su concentración respecto al AMD inicial. En las interacciones con AMD de Cueva de la Mora, las concentraciones de Fe disminuyen un 58% antes de los 5 primeros minutos de tratamiento con ambos residuos sólidos, llegando al 100% antes de 48 horas (fig. 2). El sulfato presenta un ligero ascenso al comienzo de los experimentos, aunque al final su concentración descende hasta un 44% con rechazo de apagador y 24% con la escoria. Caso similar ocurre en los experimentos de AMD de Tharsis que desciende hasta un 55% en el contenido promedio de sulfatos y 94% de hierro con el tratamiento de los dos residuos.

En la tabla 1 se muestran los porcentajes de retención de otros metales en cada una de las interacciones. Los valores de retención para Al, As, Cu y Cr en los experimentos con AMD de Cueva de la Mora y Tharsis son del 100%.

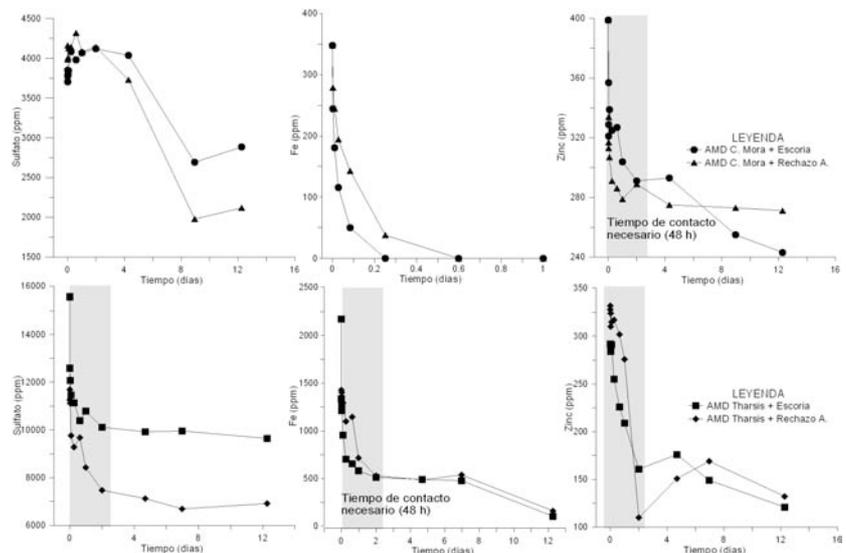


fig. 2. Evolución de la concentración de sulfato, hierro y zinc, en la neutralización de los dos AMD (Cueva de la Mora y Tharsis) con los dos residuos sólidos (escoria y rechazo de apagador)

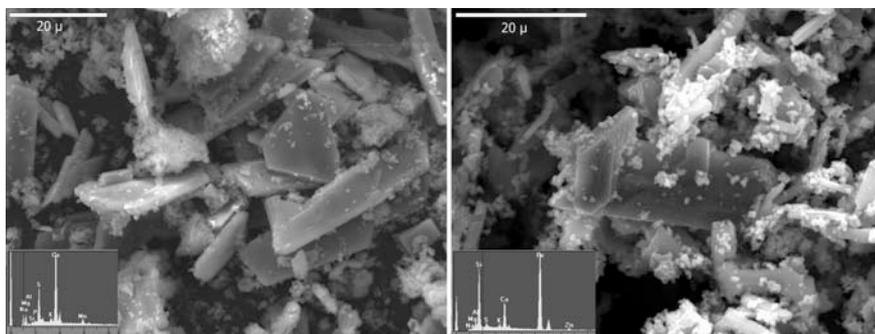


fig 3. Microfotografías de las fases neoformadas de yeso y oxi-hidróxidos y/o oxi-hidroxisulfatos de Fe y Al como la fase amorfa con alto contenidos de metales pesados.

Mientras que el resto de metales descienden con un promedio del 61 y 74% al final del experimento para los ensayos con el AMD de Cueva de la Mora y Tharsis, respectivamente.

La caracterización mineralógica de los productos sólidos finales de los experimentos de neutralización mediante DRX mostró como fase neoformada predominante el yeso. Esta fase fue corroborada mediante SEM-EDS. Además, al microscopio se pueden identificar elevadas proporciones de una fase neoformada constituida por agregados con morfología globular ricos principalmente en S, Fe, Al y otros metales tales como Cu, Zn, As. Esta fase debe ser amorfa ya que no difracta los rayos X (fig. 3).

La modelización geoquímica con PHREEQC de las soluciones resultantes de los experimentos con ambos AMD parece concordar con la caracterización mineralógica de los productos sólidos finales. Termodinámicamente, a partir de 2 h de interacción debe precipitar yeso y oxi-hidróxidos y/o oxi-hidroxisulfatos de Fe-Al. Las fases de Fe son ferrihidrita, schwertmannita (según las constantes termodinámicas de Yu *et al.*, 1999), goethita y jarosita; mientras que las fases de Al son Al(OH)<sub>3</sub> amorfo, alunita, basaluminita y gibsita. En general, estos oxi-hidróxidos y/o oxi-hidroxi-

sulfatos de Fe-Al son fases relativamente amorfas y no suelen ser identificadas mediante DRX.

La importancia de la precipitación de la fase amorfa de S, Fe y Al radica no solamente en la retención de estos elementos sino también en su eficacia para la retención del resto de metales trazas disueltos en los drenajes ácidos por medio de procesos de adsorción y coprecipitación. Por tanto, es la precipitación de los oxi-hidróxidos y/o oxi-hidroxisulfatos de Fe-Al la que explica el descenso de metales en solución. Además, la precipitación de estas fases y del yeso también explica el descenso de la concentración de sulfatos en solución.

### CONCLUSIONES

Definitivamente, el tratamiento de los AMD generados en la FPI con los residuos de ENCE demostró ser una alternativa viable, económica y eficiente, además de ser una tecnología limpia y capaz de neutralizar estas aguas hasta pH cercanos a 7 y reducir en más de un 95% el contenido de Fe en solución. Adicionalmente el proceso logra reducir apreciablemente el contenido de otros elementos potencialmente tóxicos tales como Zn, Ni, As, Mn, Cr, Cd, etc.

Como conclusión, la adición de los resi-

duos de ENCE en sistemas de tratamiento pasivo a escala real de campo podría ser una opción para la recuperación de numerosos cursos fluviales contaminados en la provincia de Huelva y para disminuir el aporte de contaminantes al Océano Atlántico.

### REFERENCIAS

Parkhurst, D.L., (1995). *Users's Guide to PHREEQC- A Computer Program for Speciation Reaction path, Advective-transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water Resources Investigation Report 95-4227. US Geological Survey, Lakewood, Colorado.*

Pérez-López, R., Nieto, J.M. & Almodóvar, G.R. (2007). *Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: Column experiments. Chemosphere. 67 (8) 1637-1646.*

Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. y Almodóvar, G.R. (1999). *The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. Mineralium Deposita, 34, 549-570.*

Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. & Almodóvar, G.R. (1999). *The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. Mineralium Deposita 34, 549-570.*

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 (7) 1320-1356*

Yu, J.Y., Heo, B., Choi, I.K., Cho, J.P. & Chang, H.W. (1999). *Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. Geochimica et Cosmochimica Acta. 63 (19-20) 3407-3416.*

Contaminante	Tharsis		Cueva de la Mora	
	Escoria	R. Apagador	Escoria	R. Apagador
SO <sub>4</sub>	62	45	76	56
Fe	95	93	100	100
Al	100	100	100	100
As	100	100	100	100
Cu	100	100	100	100
Cr	100	100	100	100
Ni	70	64	68	47
Cd	88	74	69	75
Mn	47	45	47	-23
Zn	64	60	39	32

tabla 1. Porcentajes de retención de contaminantes en los experimentos de neutralización de drenaje ácido de Cueva de la Mora y Tharsis a 12 días de interacción con los residuos alcalinos de ENCE.