

Movilidad de Contaminantes Durante la Neutralización Anóxica de Drenajes Ácidos de Mina

/SERGIO CARRERO (1*) PABLO CRUZ-HERNÁNDEZ (1), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), JOSÉ MIGUEL NIETO (1)
(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21007, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

El Drenaje Ácido de Mina (Acid Mine Drainage, AMD) es uno de los principales problemas ambientales que se presentan en la provincia de Huelva (SO de la Península Ibérica), generado por la actividad minera abandonada en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) y que afecta, principalmente, a los ríos Tinto y Odiel. El bajo pH, característico de los AMD, permite que contaminantes, tales como el Fe, Al o As, sean móviles en solución. Los ríos Tinto y Odiel mantengan un pH bajo y una elevada carga de contaminantes hasta su desembocadura en el parque natural "Marismas del Odiel", declarado reserva de la biosfera por la UNESCO. Este hecho conlleva la necesidad de buscar estrategias de remediación en las descargas procedentes de las minas abandonadas de la FPI.

Los sistemas clásicos de remediación implican la adición de una sustancia alcalina sobre el AMD en estado oxidado. El aumento de pH hasta valores próximos a la neutralidad supone la retirada total de Fe(III) y Al de la solución. Sin embargo, cuando un AMD surge de galerías subterráneas presenta condiciones reductoras, con el hierro como Fe(II). En estos casos es necesario instalar un sistema previo al tratamiento que incentive la oxidación. Tradicionalmente se busca el tratamiento del AMD oxidado ya que el Fe(III) presenta un mínimo de solubilidad a pH inferiores que el Fe(II).

Este trabajo estudia la evolución de los precipitados y los contaminantes en dos muestras de AMD, una oxidada y otra reducida, durante una valoración alcalina. El objetivo es hacer una comparativa entre un tratamiento tradicional de AMD en condiciones oxidantes y otro en anóxicas.

METODOLOGÍA Y MATERIALES

Los materiales de laboratorio empleados en este trabajo fueron

previamente lavados con HNO₃ al 10% y posteriormente con agua milli-Q repetidas veces. Las muestras de AMD se tomaron en la salida de una galería que drena agua subterránea en la mina de *El Perrunal (Calañas, Huelva)*, donde todo el hierro se presenta como Fe(II).

Ambas valoraciones, óxicas y anóxicas, se llevaron a cabo usando una solución de Ca(OH)₂ a 0.01 M, el cual fue guardado en cámara de guantes para evitar la carbonatación. El valorante fue añadido gota a gota bajo continua agitación. El pH fue medido de forma continua con un equipo CRISON. De forma periódica se tomaron alícuotas de 20 mL, las cuales fueron filtradas a 0.45 µm y aciduladas con HNO₃. Para la caracterización de los precipitados generados durante la valoración, se procedió a centrifugar las muestras, retirando el sobrenadante. Estos sólidos fueron analizados química y mineralógicamente. Todas las soluciones fueron analizadas con ICP-OES en el centro de investigación CIDERTA, de la Universidad de Huelva.

Para la valoración en condiciones oxidantes (V1) fue necesario esperar la oxidación espontánea de todo el Fe(II), para lo cual, la muestra fue expuesta a condiciones atmosféricas durante 34 días. Pasado este periodo, se tomaron 100 ml del sobrenadante, previamente filtrado. El proceso de valoración de la alícuota se desarrolló de pH 2.28 a 10.2 con la adición de 830 mL de valorante alcalino. Para la valoración en condiciones anóxicas (V2) se tomaron 100 ml de agua ácida, previamente desoxigenada, que se sometió a una atmósfera inerte de N₂ dentro de una caja de guantes. La alícuota de AMD fue llevada de pH 3.26 a 10.4 con la adición de 500 mL de valorante alcalino.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curva de valoración

El estudio desarrollado en condiciones oxidantes dio como resultado una curva

de valoración que consumió 8200 mg/L de CaCO₃ equivalentes (mg/L CaCO₃ eq.) para alcanzar un pH 10 (Fig. 1A). Desde la adición de la primera alícuota de valorante se observó un fuerte tampón que se mantuvo hasta pH 3.2. El tamponamiento del pH se produce por la hidrólisis de Fe(III) y la generación de un abundante precipitado de tono ocre cuyo análisis muestra un alto contenido en Fe y SO₄ (Tabla 1) y un patrón de difracción con un pico amplio en 34° 2θ característico de la schwertmannita (sch-V1). Después de este primer tampón, existe otro entre pH 4.2 y 4.8 que corresponde a la hidrólisis de Al y a la generación de un segundo precipitado de tono blanco con alto contenido en Al y SO₄ (Tabla 1) y con un patrón de difracción característico de basaluminita por la presencia de amplios picos a 6 y 20° 2θ (bas-V1). Esto datos son congruentes con los observados por Sánchez-España et al. (2011).

La curva obtenida en condiciones anóxicas supone el consumo de 5500 mg/L CaCO₃ eq. para alcanzar un pH de 10 (Fig. 1B). En ella se observa la existencia de dos tampones de pH. El primero se desarrolla entre pH 4 y 4.6, cuyos precipitados corresponden también con basaluminita (bas-V2), similar a la observada en el segundo tampón de la curva anterior. El segundo tampón se extiende de pH 6.1 a 7.9 dando lugar a un precipitado de tono verde oscuro con alto contenido en Fe y muy susceptible a la oxidación. Estos precipitados se definen en la bibliografía como *greenrust* (gr-V2) (Misawa et al., 1974).

Los resultados representados en la Figura 1 reflejan que la valoración V2 requiere alcanzar un pH de 8 para conseguir una retirada total del Fe y Al en solución, frente a un pH de 5 necesario para V1. Además, la retirada de contaminantes una vez pasado el tampón de sch-V1 (pH 3.2) es mucho más efectivo que tras el tampón de bas-V2 (pH 4.6).

Muestra	Mineral	Al ₂ O ₃	Fe T	SO ₃	As	Zn	Cu	Pb
sch-V1	Sch	4.00	42.21	17.11	0.003	0.003	0.029	0.000
bas-V1	Bas	42.81	0.33	16.24	0.001	1.508	1.031	0.001
bas-V2	Bas	37.24	3.55	20.60	0.076	0.049	0.182	0.000
gr-V2	GR	0.51	45.62	6.78	0.009	1.053	0.139	0.001

Tabla 1: Análisis químico (wt%) de los sólidos de las valoraciones V1 y V2.

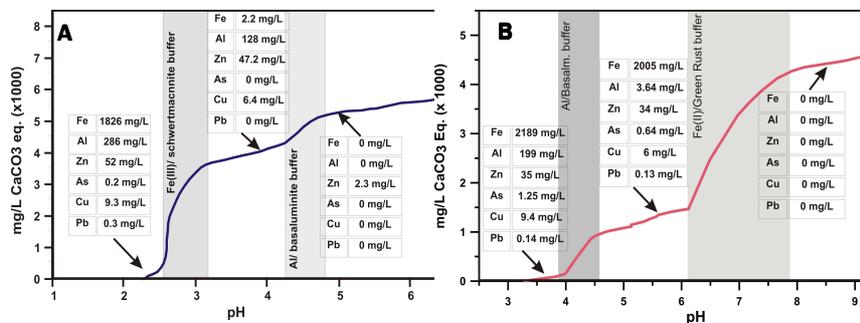


Fig. 1: Curva de valoración de pH aplicada a AMD en (A) condiciones oxidantes y (B) condiciones anóxicas.

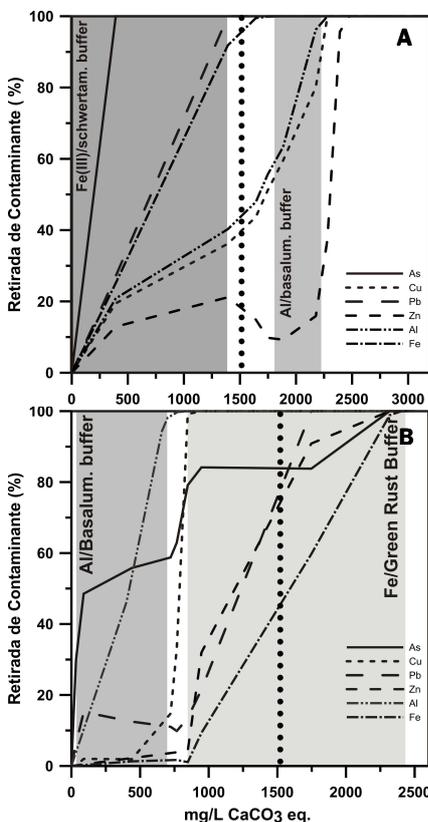


Fig. 2: Evolución de la retirada de contaminantes con respecto a los mg/L de CaCO₃ eq. añadidos en condiciones (A) oxidantes y (B) anóxicas.

Movilidad de contaminantes

El estudio de los contaminantes se ha centrado en el As, Cu, Zn y Pb. En la valoración V1, se aprecia como el 100% de As y Pb es retirado de la solución una vez transcurrido el tampón del Fe, mientras que el Cu y el Zn reducen su concentración un 30% y un 20% respectivamente (Fig. 2A). A continuación, superado el tampón del Al, todo el Cu y la gran mayoría del Zn es retirado. En la valoración V2, el tampón del Al, en primer lugar, retira el 50% del As, el 15% del Pb y el 10% del Cu,

mientras que el Zn no presenta una variación significativa (Fig. 2B). Una vez superado el tampón de los *greenrust*, la retirada de todos los elementos contaminantes es prácticamente total.

Por otro lado, la Tabla 1 refleja la composición química de los precipitados generados en ambas valoraciones. Estos análisis muestran que sch-V1 presenta bajo contenido en metal(oides) traza, destacando la presencia de Cu y As, mientras que bas-V1 tiene un contenido mayor en Zn y Cu. De los precipitados generados en condiciones anóxicas cabe destacar que bas-V2 tiene un alto contenido en As y Cu, mientras que gr-V2 presenta principalmente Zn y, en menor medida, Cu.

La afinidad de schwertmannita por As y de basaluminita por Cu es un hecho descrito en la literatura (Bigham y Nordstrom, 2000). Los resultados obtenidos en la valoración V2 muestran que la basaluminita presenta también una gran afinidad por As, ya que retira aprox. un 50% de la solución. Aunque la schwertmannita en V1 retira el 100% de As, la capacidad de retención de este metaloide por basaluminita en V2 es aún más significativa si tenemos en cuenta que: (1) la concentración de As en el agua de V2 es mucho más alta que en V1 ya que en V1 parte del As se retiene por la oxidación espontánea de Fe(II) previa a la valoración; y (2) la cantidad total de precipitados de Al obtenidos en ambas valoraciones es mucho más baja que la de precipitados de Fe debido a la baja relación Al/Fe en el AMD. En un tratamiento convencional, la afinidad de basaluminita por el As quedaría enmascarada por la precipitación previa de schwertmannita. Por otro lado, las curvas de retirada de contaminantes parecen reflejar que el Pb es retenido por las fases de Fe,

independientemente del estado de oxidación del agua, mientras que el Zn no parece mostrar una afinidad clara por ninguno de los precipitados, pudiendo formar sus propias fases a altos valores de pH.

Si comparamos ambas valoraciones vemos como el primer tampón de V1 retira un porcentaje mayor de contaminantes que el observado en V2. A pesar de esto, una vez añadidos 1500 mg/L CaCO₃ eq. en ambos sistemas, se aprecia como en V1 aun queda en solución en torno al 40% de Cu y el 20% de Zn, mientras que en V2 todos los elementos, a excepción del Fe, presentan una retirada superior al 80%. Del mismo modo, para superar el tampón de Al en V1, se requiere del consumo de unos 5000 mg/L CaCO₃ eq., en comparación con los 4200 mg/L CaCO₃ eq. necesarios en V2 para superar el tampón de los *greenrust*. Esto se debe a que el proceso de hidrólisis generado por la precipitación del Fe(III) es mucho más intenso que la asociada al Fe(II).

CONCLUSIONES

Los sistemas de tratamiento convencionales suponen la adición de álcalis a un AMD en condiciones oxidantes. Este proceso permite la retirada del Fe y Al en solución, y al mismo tiempo, de la gran mayoría de los elementos contaminantes asociados a estos. Sin embargo, la aplicación de sistemas de remediación sobre AMD en condiciones anóxicas, manteniendo el Fe(II) en solución, supondría la necesidad de un mayor incremento del pH, pero a la vez una menor adición de álcalis al sistema, consiguiendo la completa desaparición de los contaminantes disueltos con un menor consumo de reactivos.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por un proyecto de excelencia de la Junta de Andalucía (P12-RNM-2260).

REFERENCIAS

Bigham and Nordstrom (2000): *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **40**, 351-403.
 Misawa, T., Hashimoto, K., Shimodaira, S., (1974): *The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature*. *Corrosion Science*, **14**, 131-149.
 Sánchez-España, J., Yusta, I., Díez-Ercilla, M. (2011): *Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes*. *Applied Geochemistry*, **26**, 1752-1774.