

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**PROPUESTA METODOLÓGICA DE TRATAMIENTO PASIVO
BASADO EN SUSTRATO ALCALINO DISPERSO PARA LA
REMEDIACIÓN AMBIENTAL DE METALES PESADOS
PROVENIENTES DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERO AMBIENTAL**

DANIEL FERNANDO CISNEROS FIGUEROA

danielcf_15@hotmail.com

DIRECTOR: DRA. CARLA PAOLA MANCIATI JARAMILLO

carla.manciati@epn.edu.ec

Quito, noviembre 2017

DECLARACIÓN

Yo, Daniel Fernando Cisneros Figueroa, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

DANIEL FERNANDO CISNEROS FIGUEROA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Daniel Fernando Cisneros Figueroa, bajo mi supervisión.

DRA. CARLA PAOLA MANCIATI JARAMILLO
DIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTO

Agradezco a la Escuela Politécnica Nacional junto a sus excelentes profesores, ya que su conocimiento impartido con mucho esfuerzo y dedicación día a día ha servido para preparar excelentes profesionales. De manera especial, agradezco a la Dra. Carla Manciatì, Dra. Cristina Villamar, y a la Dra. Katherine Vaca, gracias a sus conocimientos, su guía y sobre todo su apoyo, hicieron que este proyecto de investigación se desarrolle con éxito, cumpliendo los objetivos planteados. De manera especial, al CICAM-EPN, en especial a la Dra. Carola que con su guía y apoyo hicieron de este proyecto una realidad.

A Dios doy gracias por darnos su bendición y permitirnos cumplir todos nuestros sueños.

A mi familia, el gran motor y guía en mi vida, el infinito agradecimiento por su apoyo incondicional, en especial a mis padres Sergio y Judith, por su esfuerzo y sacrificio diario, y por amarnos a todos sin importar nada. Kamila, te agradezco por ser una hermana y amiga incondicional, brindarme tu apoyo en las buenas y malas. Uds son mi corazón y mi vida, LOS AMO.

A mis abuelitos, Mamia, Emma, y Gonzalo; uds han sido quienes impartieron sus valores y siempre vieron lo mejor de mí, apoyándome y queriéndome como nadie lo ha hecho. A mis tíos y primos, en especial a Jaque.

A mis hermanos, Juan, Julita, Sebastián, Pepe, Lucho y Gabriel; por apoyarme siempre. Jorge mi mejor amigo, quien junto a sus hermanos forman parte de mi familia.

A mis amigos, quienes compartieron una parte de mi vida e hicieron de la universidad una etapa única, Alexis, Pablo, Lichi, Kaiba, Isma, Renato, Meli, Dani, Belén, Pao, Juanito, Luchito, Alex, LVDS que a más de compartir el fútbol que tanto amamos, compartimos grandes momentos de alegría. A mi profesor Bolívar.

DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado a toda mi familia, en especial a mis padres por todo su sacrificio, esto es gracias a ustedes.

A Emma, Mamía y Gonzalo.

A todos quienes forman parte de mi vida.

Daniel

CONTENIDO

DECLARACIÓN	II
CERTIFICACIÓN	III
AGRADECIMIENTO	IV
DEDICATORIA	V
CONTENIDO	VI
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIII
RESUMEN.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
PRESENTACIÓN.....	XVI
CAPÍTULO 1.....	1
ASPECTOS GENERALES.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 GENERAL	3
1.2.2 ESPECÍFICOS	3
1.3 JUSTIFICACIÓN	3
1.4 ALCANCE	5
CAPÍTULO 2.....	6
MARCO TEÓRICO	6
2.1 DRENAJE ÁCIDO DE MINA.....	6
2.1.1 CLASIFICACIÓN DE DRENAJES MINEROS.....	7
2.1.2 ETAPAS DE FORMACIÓN DEL DAM	9
2.1.2.1 ETAPA I	10
2.1.2.2 ETAPA II	11
2.1.2.3 ETAPA III	11
2.1.3 FACTORES INFLUYENTES EN LA FORMACIÓN DEL DAM	12
2.1.3.1 MINERALOGÍA	13
2.1.3.2 HIDROLOGÍA.....	13
2.1.3.3 NEUTRALIZACIÓN	15
2.1.4 IMPACTOS AMBIENTALES	16

2.1.5	METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA	20
2.1.6	SITUACIÓN DEL DISTRITO MINERO ZARUMA-POTOVELO	22
2.2	TRATAMIENTOS Y ESTRATEGIAS DE GESTIÓN PARA EL DAM	26
2.2.1	ESTRATEGIAS DE TRATAMIENTO Y GESTIÓN EN LA PREVENCIÓN Y CONTROL.....	27
2.2.1.1	DESULFURACIÓN.....	28
2.2.1.2	INHIBICIÓN BACTERIANA	29
2.2.1.3	RECUBRIMIENTO Y SELLADO.....	30
2.2.1.4	AISLAMIENTO DEL AGUA	31
2.2.2	TRATAMIENTOS DE REMEDIACIÓN.....	33
2.2.2.1	TRATAMIENTOS ACTIVOS.....	33
2.2.2.2	TRATAMIENTOS PASIVOS.....	37
2.3	SISTEMA TIPO SUSTRATO ALCALINO DISPERSO.....	40
2.3.1	SOLUBILIDAD DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS	41
2.3.2	FUNCIONAMIENTO DAS-Ca	42
2.3.3	FUNCIONAMIENTO DAS-Mg.....	43
	CAPÍTULO 3.....	45
	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	45
3.1	CARACTERIZACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA	45
3.1.1	ANÁLISIS DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	45
3.1.2	DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES.....	46
3.2	MONTAJE Y OPERACIÓN DEL SISTEMA TIPO DAS	47
3.2.1	DAS-Ca	48
3.2.2	DAS-Mg.....	51
3.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS A LO LARGO DEL TRATAMIENTO	55
3.3.1	TOMA DE MUESTRAS	55
3.3.2	ANÁLISIS DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	56
3.3.3	DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES.....	57
3.4	CATEGORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS	59
	CAPÍTULO 4.....	60
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
4.1	DRENAJE ÁCIDO DE MINA.....	60
4.1.1	PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	60

4.1.2	CONCENTRACIÓN DE METALES.....	61
4.2	SISTEMA DE TRATAMIENTO TIPO DAS.....	62
4.2.1	PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	63
4.2.1.1	pH.....	63
4.2.1.2	CONDUCTIVIDAD.....	65
4.2.1.3	DUREZA CÁLCICA Y CALCIO.....	67
4.2.1.4	DUREZA MAGNÉSICA Y MAGNESIO.....	68
4.2.1.5	SULFATOS.....	71
4.2.1.6	SULFUROS.....	73
4.2.2	CONCENTRACIÓN DE METALES.....	74
4.2.2.1	ALUMINIO.....	74
4.2.2.2	COBALTO.....	76
4.2.2.3	COBRE.....	77
4.2.2.4	HIERRO SOLUBLE.....	79
4.2.2.5	HIERRO FÉRRICO.....	80
4.2.2.6	MANGANESO.....	82
4.2.2.7	NÍQUEL.....	83
4.2.2.8	ZINC.....	85
4.3	EFICIENCIAS DE REMOCIÓN DE METALES.....	87
4.4	CLASIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS.....	89
4.5	ECUACIONES DE ESCALAMIENTO.....	91
	CAPÍTULO 5.....	93
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	93
5.1	CONCLUSIONES.....	93
5.2	RECOMENDACIONES.....	96
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
	ANEXO 1: PROCEDIMIENTOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS.....	105
	ANEXO 2: REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LA PREPARACIÓN DE CÁSCARAS DE HUEVO COMO FUENTE DE CARBONATO DE CALCIO.....	118
	ANEXO 3: CERTIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE MAGNESIO UTILIZADO.....	119
	ANEXO 4: RESULTADOS DE LOS ANALISIS REALIZADOS EMITIDOS POR EL CICAM-EPN.....	120

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 ETAPAS DE FORMACIÓN DEL DAM.	10
FIGURA 2.2 COLOCACIÓN SELECTIVA DE MATERIALES CONTAMINANTES POR ENCAPSULAMIENTO.....	29
FIGURA 2.3 RECUBRIMIENTO Y SELLADO DE MATERIALES PARA PREVENIR LA FORMACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA.....	31
FIGURA 2.4 DIAGRAMA DEL PROCESO CONVENCIONAL DE TRATAMIENTO ACTIVO DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA	34
FIGURA 2.5 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS POR EL PROCESO BIOTEQ MEDIANTE LA REDUCCIÓN DEL SULFATO Y RECUPERACIÓN DE METALES.....	37
FIGURA 2.6 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METAL EN EQUILIBRIO CON EL HIDRÓXIDO METÁLICO	42
FIGURA 3.1 SISTEMA DE TRATAMIENTO PROPUESTO TIPO DAS	48
FIGURA 3.2 FILTRO DAS-Ca.....	50
FIGURA 3.3 DIMENSIONES DEL SISTEMA DAS-Ca	51
FIGURA 3.4 FILTRO DAS-Mg	52
FIGURA 3.5 DIMENSIONES DEL SISTEMA DAS-Mg	53
FIGURA 3.6 SISTEMA DE TRATAMIENTO TIPO SUSTRATO ALCALINO DISPERSO PROPUESTO EN ESTA INVESTIGACIÓN	54
FIGURA 3.7 MUESTRAS TOMADAS DEL TRATAMIENTO CON SUS CÓDIGOS	56
FIGURA 4.1 VALORES DE PH OBTENIDOS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS.....	64
FIGURA 4.2 VALORES DE CONDUCTIVIDAD OBTENIDOS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS	66
FIGURA 4.3 CONCENTRACIONES DE CALCIO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS....	68

FIGURA 4.4 CONCENTRACIONES DE CALCIO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS...	70
FIGURA 4.5 CONCENTRACIONES DE SULFATOS OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS	72
FIGURA 4.6 CONCENTRACIONES DE SULFUROS OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS	74
FIGURA 4.7 CONCENTRACIONES DE ALUMINIO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS	75
FIGURA 4.8 CONCENTRACIONES DE COBALTO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS	77
FIGURA 4.9 CONCENTRACIONES DE COBRE OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS	78
FIGURA 4.10 CONCENTRACIONES DE HIERRO SOLUBLE OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS	80
FIGURA 4.11 CONCENTRACIONES DE HIERRO FÉRRICO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS	81
FIGURA 4.12 CONCENTRACIONES DE MANGANESO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS	83
FIGURA 4.13 CONCENTRACIONES DE NÍQUEL OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS	85
FIGURA 4.14 CONCENTRACIONES DE ZINC OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS..	86

LISTA DE TABLAS

TABLA 2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DRENAJES DE MINA DE ACUERDO A SU PH Y POTENCIAL DE ACIDEZ/ALCALINIDAD	8
TABLA 2.2 CARACTERÍSTICAS DEL DAM Y SUS IMPACTOS AMBIENTALES.	19
TABLA 2.3 PRINCIPALES METALES Y SU EFECTO EN LA SALUD HUMANA..	21
TABLA 2.4 CONTENIDOS DE METALES EN VARIAS ESPECIES DE PECES DE CONSUMO HUMANO Y LARVAS DE INSECTO EN QUEBRADAS Y RÍOS DE LA CUENCA DEL RÍO PUYANGO (1999).....	26
TABLA 2.5 VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL USO DE MATERIALES DE CUBIERTA PARA LA IMPERMEABILIZACIÓN DE VERTEDEROS	32
TABLA 3.1 VOLUMEN Y PESOS DE LOS MATERIALES USADOS EN EL SISTEMA DAS-Ca	50
TABLA 3.2 VOLUMEN Y PESOS DE LOS MATERIALES USADOS EN EL SISTEMA DAS-Mg.....	52
TABLA 3.3 FECHAS DE MUESTREO REALIZADAS CON SUS RESPECTIVOS CÓDIGOS ASIGNADOS POR EL CICAM-EPN	55
TABLA 3.4 MÉTODO, RANGO DE DETECCIÓN, Y LONGITUD DE ONDA EMPLEADOS PARA CADA METAL ANALIZADO	58
TABLA 4.1 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALIZADOS EN EL DAM.....	60
TABLA 4.2 CONCENTRACIÓN DE METALES ANALIZADOS EN EL DAM.....	61
TABLA 4.3 RESULTADOS DE PH OBTENIDOS EN LOS 6 MUESTREOS	63
TABLA 4.4 RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD OBTENIDOS EN LOS SEIS MUESTREOS	65
TABLA 4.5 DUREZA CÁLCICA Y CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS	67

TABLA 4.6 DUREZA TOTAL EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	69
TABLA 4.7 DUREZA MAGNÉSICA Y CONCENTRACIÓN DE MAGNESIO EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	69
TABLA 4.8 CONCENTRACIÓN DE SULFATOS EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	71
TABLA 4.9 CONCENTRACIÓN DE SULFATOS EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	73
TABLA 4.10 CONCENTRACIONES DE ALUMINIO EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	75
TABLA 4.11 CONCENTRACIONES DE COBALTO EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	76
TABLA 4.12 CONCENTRACIONES DE COBRE EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	78
TABLA 4.13 CONCENTRACIONES DE HIERRO SOLUBLE EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	79
TABLA 4.14 CONCENTRACIONES DE HIERRO TOTAL EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	80
TABLA 4.15 CONCENTRACIONES DE HIERRO FÉRRICO EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	81
TABLA 4.16 CONCENTRACIONES DE MANGANESO EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	82
TABLA 4.17 CONCENTRACIONES DE NÍQUEL EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS.....	84
TABLA 4.18 CONCENTRACIONES DE ZINC EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS	85
TABLA 4.19 EFICIENCIAS DE REMOCIÓN DE METALES EN EL SISTEMA DAS	87
TABLA 4.20 LÍMITES DE CLASIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS EN BASE AL ENSAYO DE LIXIVIACIÓN EN-12457-2	90
TABLA 4.21 RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ENSAYO DE LIXIVIACIÓN EN-12457-2.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS

APHA: American Public Health Association

CICAM-EPN: Centro de Investigación y Control Ambiental de la Escuela Politécnica Nacional

CMC: Consejo Minero de Chile

DAC: Drenaje anóxico calizo

DAM: Drenaje ácido de mina

DAR: Drenaje ácido de rocas

DAS: Sustrato alcalino disperso

DAS-Ca: Sustrato alcalino disperso cálcico

DAS-Mg: Sustrato alcalino disperso magnésico

DMZP: Distrito Minero Zaruma-Portovelo

INAP: International Network for Acid Prevention

MAE: Ministerio del Ambiente del Ecuador

mg/kg: Miligramos por kilogramo

mg/L: Miligramos por litro

mS/cm: Mili-Siemens por centímetro

pH: Potencial Hidrógeno

µg/L: Microgramos por litro

RESUMEN

El presente trabajo de investigación aborda una propuesta metodológica de un tratamiento pasivo, usando cáscaras de huevo y óxido de magnesio de grado técnico como sustratos alcalinos, mediante la operación de un sistema de filtros tipo sustrato alcalino disperso (DAS), para la remediación ambiental de metales provenientes de un drenaje ácido de mina (DAM) del Distrito Minero Zaruma-Portovelo (DMZP).

El experimento se realizó a nivel de laboratorio, el cual constó de dos columnas conectadas en serie, y una piscina de decantación intermedia. El primer filtro denominado DAS-Ca, tuvo una composición de 25% (v/v) de cáscaras de huevo y 75% (v/v) de viruta de madera; mientras que, el segundo filtro se denominó DAS-Mg, contenía 12,5% (v/v) de óxido de magnesio de grado técnico y 87,5% (v/v) de virutas de madera. El caudal tratado fue de 1 L/día, operando un tiempo de retención de 8 días.

El DAM fue caracterizado de acuerdo a los siguientes parámetros: conductividad (2,67 mS/cm), dureza total (12,20 mg/L), dureza cálcica (2,44 mg/L), pH (3,5), sulfatos (1.900 mg/L), y sulfuros (848 µg/L). Además, se analizaron los siguientes metales: Al^{3+} (19,23 mg/L), Co^{2+} (0,84 mg/L), Cu^{2+} (7,35 mg/L), Fe_T (412,50 mg/L), Fe^{3+} (180 mg/L), Fe^{2+} (232,50 mg/L), Mn^{2+} (10,45 mg/L), Ni^{2+} (0,62 mg/L), y Zn^{2+} (20,5 mg/L).

Los datos obtenidos en el efluente del DAS, sirvieron para determinar la eficiencia de remoción de metales, reportando los siguientes resultados: Al^{3+} (100%), Co^{2+} (95,8-98,7%), Cu^{2+} (97,6-99,3%), Fe_T (99,8%), Fe^{3+} (99,6%), Fe^{2+} (99,9%), Mn^{2+} (93-94,4%), Ni^{2+} (97,8-100%), y Zn^{2+} (90,6-99,8%). A más de tener elevadas eficiencias de remoción, también se cumplió con los Límites Máximos Permisibles para descargas a cuerpos de agua dulce emitidos por el TULSMA, Libro VI Anexo 1.

Los residuos generados fueron sometidos a un ensayo de lixiviación de la European Commite Standardization, clasificándolos como residuos no peligrosos.

ABSTRACT

The present research approaches with a methodological passive treatment proposal, using egg shells and magnesium oxide technical grade like alkaline substrate, through the operation of a dispersed alkaline substrate (DAS) filter system type, for the environmental remediation of heavy metals from a mine-acid drainage (DAM) of the Zaruma-Portovelo Mining District (ZPMD).

The experiment was performed at a laboratory level, which consisted of two columns connected in series, and an intermediate settling pool. The first filter called DAS-Ca had a composition of 25% (v/v) eggshells and 75% (v/v) wood chips; while the second filter was named DAS-Mg, contained 12,5% (v/v) technical grade magnesium oxide and 87,5% (v/v) wood chips. The treated flow rate was 1 L/day, operating with a retention time of 8 days.

The DAM was characterized according to the following parameters: conductivity (2,27 mS/cm), total hardness (12,20 mg/L), calcium hardness (2,44 mg/L), pH (3,5), sulfates (1,900 mg/L), and sulfides (848 µg/L). In addition, the following metals were analyzed: Al^{3+} (19,23 mg/L), Co^{2+} (0,84 mg/L), Cu^{2+} (7,35 mg/L), Fe_T (412,50 mg/L), Fe^{3+} (180 mg/L), Fe^{2+} (232,50 mg/L), Mn^{2+} (10,45 mg/L), Ni^{2+} (0,62 mg/L), y Zn^{2+} (20,50 mg/L).

The obtained data in the DAS effluent were used to determine the removal efficiency of heavy metals, reporting the following results: Al^{3+} (100%), Co^{2+} (95,8-98,7%), Cu^{2+} (97,6-99,3%), Fe_T (99,8%), Fe^{3+} (99,6%), Fe^{2+} (99,9%), Mn^{2+} (93-94,4%), Ni^{2+} (97,8-100%), y Zn^{2+} (90,6-99,8%). In addition to having high removal efficiencies, the Maximum Permissible Limits for discharges of fresh water bodies were fulfilled based on the TULSMA, Book VI Annex 1.

The wastes generated were subjected to a leaching test by the European Commission Standardization, classifying them as non-hazardous waste.

PRESENTACIÓN

El presente trabajo de titulación está compuesto de cinco capítulos, estructurados de la siguiente manera:

Capítulo 1, contiene los aspectos generales del trabajo, esto incluye la introducción, los objetivos que se plantearon para el desarrollo del proyecto de investigación, junto con su respectiva justificación y el alcance que tendrá el trabajo.

Capítulo 2, abarca la revisión bibliográfica que se realizó en base a los drenajes ácidos de mina, su clasificación, sus etapas, y los factores que influyen en su formación; aborda también los impactos ambientales que generan los drenajes ácidos de mina, en especial el efecto de los metales pesados en la salud humana, junto con una breve revisión de la situación actual del Distrito Minero Zaruma-Portovelo. Este capítulo menciona los tratamientos existentes para los drenajes de mina, su clasificación en activos y pasivos, junto con unos ejemplos. Por último, en el capítulo tenemos la descripción del sistema pasivo tipo sustrato alcalino disperso, el cual va a ser aplicado para el tratamiento ambiental de este proyecto.

Capítulo 3, consiste en la metodología experimental que se aplicó en el presente trabajo, empezando con la caracterización del drenaje ácido de mina en base a los análisis físico-químicos realizados, y la determinación de metales. En este capítulo también se explica el montaje y la operación del sistema tipo DAS, incluyendo los parámetros de diseño. Además, la caracterización de las muestras obtenidas en el muestreo realizado a lo largo de los tres meses de duración de la parte experimental. Por último, contiene la metodología aplicada para la categorización de los residuos generados del sistema DAS.

Capítulo 4, trata sobre los resultados obtenidos y su discusión. Los resultados obtenidos se basan en el análisis en la línea de tratamiento del sistema DAS, en base al pH, conductividad, dureza total y cálcica, sulfatos y sulfuros, además de la concentración de los siguientes metales: aluminio, cobalto, cobre, hierro soluble,

hierro férrico, manganeso, níquel, y zinc; así como, la categorización de los residuos generados. Además, se presentan ecuaciones a considerar para el escalamiento del sistema DAS en el campo.

Capítulo 5, contiene las conclusiones y recomendaciones que se obtuvieron en base a los objetivos planteados en el presente trabajo, y sobre la experiencia que se obtuvo en el desarrollo del proyecto en el laboratorio.

CAPÍTULO 1

ASPECTOS GENERALES

1.1 INTRODUCCIÓN

Debido a las actividades humanas para extraer recursos, la contaminación sobre suelo, aire y agua, es el principal desafío que la sociedad debe enfrentar (Jordan y Abdal, 2013). De todas estas actividades, el impacto causado por la actividad minera es una de las formas más graves de contaminación de aguas superficiales y subterráneas por su extensión, naturaleza y dificultad en la composición. Además, la complejidad de aplicar un tratamiento efectivo y económico (Rötting et al., 2015).

Un claro ejemplo de esta contaminación se produce en el Distrito Minero Zaruma-Portovelo (DMZP), ubicado en el sur-este de la Provincia de El Oro, donde debido a la actividad minera existe un marcado impacto ambiental sobre la zona, en especial sobre los cuerpos hídricos cercanos (río Puyango), afectando flora, fauna y a su población (MAE, 2015).

En la extracción de metales pesados de valor económico para la sociedad, la pirita (FeS_2) presente en el suelo, sobre todo en la minería asociada a depósitos de sulfuros y en minas de carbón, debido a procesos de excavación, aumenta su exposición a condiciones de oxidación, que son generadas principalmente por el agua y el aire. En este proceso se genera ácido sulfúrico que al ser liberado junto con otros contaminantes como los metales pesados disueltos genera drenajes ácidos (López et al., 2002).

El drenaje ácido de mina (DAM) se genera por la oxidación de minerales de sulfuro que contienen altas concentraciones de metales tóxicos y ácido sulfúrico. Por esta razón es considerado en la actualidad uno de los mayores problemas ambientales (Caraballo et al., 2010). De acuerdo a la bibliografía consultada, el DAM origina residuos líquidos altamente contaminantes, y se

presentan algunos valores de su caracterización: elevada acidez (pH 2,8) y altas concentraciones de sulfatos (3510 mg/L), metales y metaloides como Fe^{3+} (129 mg/L), Al^{3+} (106 mg/L), Fe^{2+} (121 mg/L), Cu^{2+} (3,3 mg/L), Zn^{2+} (365 mg/L), Pb^{2+} (0,15 mg/L), Cd^{2+} (0,38 mg/L), Mn^{2+} (22 mg/L), Ni^{2+} (0,84 mg/L), Co^{2+} (1 mg/L), entre otros (Delgado, 2012; Rötting et al., 2008a).

Debido a que la contaminación causada por drenajes ácidos de mina puede persistir durante varios años (Caraballo et al, 2009), surge la necesidad de aplicar sistemas de tratamiento, que tengan una eficiencia comprobada y a la vez sean de bajo costo de implementación y mantenimiento. Existen dos tipos de tratamientos: activos, los cuales usan aireación y uso frecuente de reactivos como cal; y pasivos, que no requieren de constante intervención humana, ni reactivos u operaciones.

Los métodos de tratamiento activos son los más comunes y requieren de supervisión constante del sistema, electricidad, insumos químicos, remoción de subproductos, entre otros. La forma más general para el tratamiento de un DAM consta de una fase previa de oxidación del hierro ferroso (Fe^{2+}) al estado férrico (Fe^{3+}), a través de aireación natural o mecánica, se adiciona un agente neutralizante, para subir el pH y precipitar metales, y posteriormente se adiciona un agente floculante para remover los sólidos suspendidos remanentes en el agua (Chaparro, 2015). Este tratamiento, aunque eficaz, suele ser muy costoso por los reactivos, equipos y la necesidad de aplicar energía permanente (Rötting et al., 2015).

Los sistemas pasivos mejoran la calidad del agua por medio de procesos (intercambio iónico, adsorción, oxidación) sin el uso de reactivos sintéticos y sin la aplicación de energía externa (Rötting et al., 2008b). Además, sólo requieren de un mantenimiento poco frecuente aunque regular. Con todos estos antecedentes fue desarrollado el sistema tipo Sustrato Alcalino Disperso (DAS, siglas en inglés), el cual ha sido evaluado con éxito tanto en experiencias de laboratorio (Rötting et al., 2008a) como en ensayos de campo (Caraballo et al., 2009 y 2010; Rötting et al., 2008b). El DAS es un sistema de filtros formados

por un sustrato inerte (virutas de madera) mezclado en composición volumétrica (entre los rangos 75-25 y 87-13) con un material alcalino de grano fino (Carbonato de calcio y óxido de magnesio) (Rötting et al., 2008a).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 GENERAL

Proponer una metodología de tratamiento pasivo con el uso de cáscaras de huevo y óxido de magnesio de grado técnico como sustrato alcalino, mediante la operación de un sistema de filtros tipo DAS, para la remediación ambiental de metales pesados provenientes de drenaje ácido de mina.

1.2.2 ESPECÍFICOS

- Evaluar las características físico-químicas del drenaje ácido de mina mediante análisis analítico para establecer las condiciones iniciales de operación del sistema DAS.
- Estudiar la operación del tratamiento pasivo tipo DAS a escala de laboratorio, mediante parámetros predeterminados.
- Analizar la eficiencia de remoción de metales pesados en el uso de sustratos alcalinos de bajo costo como cáscaras de huevo y óxido de magnesio de grado técnico.
- Establecer parámetros de diseño del sistema DAS para el tratamiento del DAM mediante el uso de las eficiencias obtenidas para su escalamiento industrial, para ser implementado en efluentes ácidos mineros del DMZP.

1.3 JUSTIFICACIÓN

El drenaje ácido de mina (DAM) ha provocado históricamente en el mundo casos de acidificación de suelos, ríos y lagos y con ello un sin número de efectos ecológicos. Entre ellos se incluyen alteraciones en la tasa de lixiviación de los

nutrientes del suelo, cambios en las relaciones predador-presa, eliminación física de especies vegetales y animales, entre otros (CMC, 2002; Romero et al., 2008).

Los drenajes ácidos de mina generan diferentes afectaciones ambientales: sobre el agua, aire, suelo, flora y fauna, además se pueden identificar una serie de impactos sociales, culturales, económicos y políticos sobre las poblaciones asentadas en las áreas de influencia, directa e indirecta, donde se desarrollan actividades productivas (MAE, 2015).

Con el fin de evaluar sistemas de tratamiento eficientes se han realizado diversos estudios de tratamiento para drenajes ácidos de mina, tanto a nivel de laboratorio, como ensayos de campo. Los resultados no han sido lo esperado, ya que dichos tratamientos (activos en su mayoría), han sido incapaces al momento de tratar aguas con elevada concentración de metales y pH altamente ácido (Caraballo et al., 2010).

Con todos estos antecedentes y con la idea de desarrollar un sistema de tratamiento pasivo capaz de soportar la elevada concentración metálica del DAM, se ha evaluado un sistema de tratamiento tipo sustrato alcalino disperso (DAS), y ha sido evaluado con éxito tanto en ensayos de campo (Rötting et al., 2008a), como en experiencias de laboratorio, usando materiales de alto grado de pureza en España y Estados Unidos de América (Caraballo et al., 2009 y 2011; Rötting et al., 2008b), por lo que en la presente investigación se analizará la eficiencia del sistema DAS empleando materiales alternativos de bajo costo.

El sistema tipo DAS está constituido por filtros formados por reactivos alcalinos de grano fino (carbonato de calcio y óxido de magnesio), mezclados en composición volumétrica con un material inerte y grueso de superficie alta (virutas de madera). Al final de cada filtro se coloca una capa drenante de cuarzo (Caraballo et al., 2010).

El uso de carbonato de calcio (CaCO_3) en el sistema favorece y maximiza la oxidación de Fe^{2+} y la hidrólisis de Fe^{3+} para su posterior precipitación (Rötting et al. 2008a). Mientras que, experiencias previas han demostrado que el uso de

óxido de magnesio (MgO), facilita la precipitación de metales divalentes como Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, Co.

El sistema DAS desarrollado en el presente trabajo, se divide en dos filtros conectados en serie, el primero denominado DAS-Ca usó como sustrato alcalino cáscaras de huevo como fuente de carbonato de calcio (96% CaCO_3 – Yamamoto et al., 2016) que no tienen un costo, ya que son obtenidas generalmente de desechos. El segundo filtro denominado DAS-Mg usará óxido de magnesio de grado técnico que cuesta la mitad que un óxido de grado puro (Rötting et al., 2006). Los dos filtros usaron una mezcla volumétrica con virutas de madera.

Con el fin de remediar este tipo de contaminación se desarrollará esta investigación, por lo que sus resultados son de alta relevancia ya que se trata de un sistema de tratamiento económico con altos rendimientos teóricos en remoción de metales pesados, sin la adición permanente de reactivos ni de energía.

1.4 ALCANCE

El alcance del presente proyecto de investigación teórico-experimental fue la propuesta de una metodología de tratamiento pasivo basado en sustrato alcalino disperso a escala de laboratorio, para la remediación ambiental de metales provenientes de drenaje ácido de mina. Los datos y conclusiones que se obtengan en el presente trabajo servirán para evaluar la aplicación de este tipo de sistemas de tratamiento en el DMZP.

La eficiencia de este sistema de tratamiento tipo DAS será evaluada de acuerdo a los porcentajes de retención de metales pesados que se obtengan, además del cumplimiento de la Normativa Ambiental vigente que rige en el Ecuador, de acuerdo al TULAS presentado por el Ministerio del Ambiente del Ecuador (MAE, 2003).

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Los trabajos de explotación minera para obtener diferentes materiales de interés económico como oro, plata, hierro, cobre, carbón, entre otros, han generado desde hace siglos numerosos impactos ambientales, que hace un poco más de tres décadas comenzaron a ser estudiados y considerados con mayor seriedad (Akcil y Koldas, 2005).

Uno de los principales impactos generados en la minería de metales y carbón, son los Drenajes Ácidos de Mina (DAM), definidos por la International Network for Acid Prevention (INAP, 2014) como el resultado de la oxidación de sulfuros metálicos, especialmente los de hierro (pirita, FeS_2) en presencia de oxígeno atmosférico y agua. Una serie de reacciones y etapas típicamente se desarrollan desde condiciones de pH casi neutro hasta pH más ácido (valores entre 1,5 y 3). Además, el DAM da origen a residuos líquidos altamente contaminantes con elevada acidez y altas concentraciones de sulfatos, metales como As, Cu, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, entre otros (Delgado, 2012).

Los residuos líquidos de las minerías a más de proporcionar turbiedad y una coloración rojo-tomate a ríos y lagos aledaños, son tóxicos para el hombre, la fauna y la vegetación. Entre los impactos causantes tenemos la muerte de miles de peces y crustáceos de ríos, afecciones al ganado cercano y destrucción de cultivos (Aduvire, 2006).

Los residuos líquidos de la industria minera contaminan fuentes hídricas tanto superficiales como subterráneas, por lo que evaluar estos danos ambientales es de vital importancia para la sociedad. Entre los aspectos más importantes de estos residuos es el aporte de acidez que producen a los cuerpos hídricos, debido al ácido sulfúrico presente en el DAM junto con elevadas concentraciones de

metales pesados como Cu, Pb, As, entre otros; estos metales se vuelven solubles en el agua debido a los valores bajos de pH (1,5-3) que se tienen (Chaparro, 2015).

Adicionalmente, los DAM producen coloración rojo-naranja por su alto contenido de hierro (como precipitados) y de sulfatos. Los sulfatos presentes en el DAM ocupan los espacios para el desove de los peces, cubren los detritos que sirven como alimento, y se introducen entre sus branquias, ocasionándoles la muerte. Este proceso mortal es cíclico e irreversible y perdura por años (Chaparro, 2015).

2.1.1 CLASIFICACIÓN DE DRENAJES MINEROS

El DAM se forma a causa de la oxidación de sulfuros minerales como pirita, pirrotita, marcasita, entre otros, una vez que entran en contacto con el oxígeno del aire o del agua (Aduvire, 2006). Depende de varios factores la clasificación de los drenajes de mina, por lo que Morin y Hutt (2001) clasifican a los drenajes de acuerdo al pH y el potencial de acidez o alcalinidad que tengan los minerales presentes en los drenajes de mina, dicha clasificación se puede observar a continuación en la Tabla 2.1.

En un DAM existe un mayor número de minerales ácidos que los alcalinos, por lo que pueden formar altas concentraciones de SO_4 , Fe, Mn, Al y otros iones; sin embargo puede tener o no pH bajo, pero metales disueltos como Fe, Al y Mn generan iones H^+ por hidrólisis (alta concentración iones H^+), disminuyendo el pH a valores de 1,5 o 3 (Aduvire, 2006).

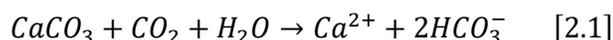
Nordstrom y Alpers (1999) describen el proceso de oxidación de la pirita como principal responsable de la formación de aguas ácidas. Las reacciones geoquímicas se aceleran en áreas mineras por causa del aire que entra en contacto con mayor facilidad con los sulfuros a través de la porosidad. El proceso de oxidación de la pirita para la formación de aguas mineras ácidas se puede observar en la ecuación 2.2.

TABLA 2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DRENAJES DE MINA DE ACUERDO A SU pH Y POTENCIAL DE ACIDEZ/ALCALINIDAD

CLASE	pH	DESCRIPCIÓN
Ácido	<6	<ul style="list-style-type: none"> • Acidez generada por oxidación de minerales, particularmente de sulfuros. • Nivel de metales disueltos mayor que en drenajes casi neutros. • Asociado a minas metálicas, carbón y piritas.
Alcalino	>9-10	<ul style="list-style-type: none"> • Alta alcalinidad generada por disolución de minerales básicos (óxidos, hidróxidos y algunos silicatos). • Niveles de algunos metales mayores que en drenajes casi neutros. • Asociado con minería de diamantes, molienda de bauxita, cenizas de combustión de carbón.
Casi neutro	6 a 9-10	<ul style="list-style-type: none"> • Dependiendo de abundancia de metales, en determinados períodos puede ser ácidos o alcalinos. • Concentración de metales disueltos algunas veces puede exceder niveles tóxicos.
Otros	Irrelevante	<ul style="list-style-type: none"> • Puede afectar la concentración de metales. • Asociado a minería no metálica como potasa, sales, boratos, bentonitas, gravas, arcillas, entre otros.

FUENTE: Moreno, (2012).

Se genera aguas alcalinas cuando las filtraciones desde la superficie o desde acuíferos circulan material calizo o dolomítico (Aduvire, 2006). La disolución de carbonato de calcio (CaCO_3) es producida por la presencia de dióxido de carbono (CO_2) en el agua y da lugar a la siguiente reacción:



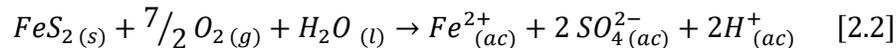
Lo que marca la alcalinidad en el agua es la presencia de bicarbonatos (HCO_3^-). Algunos residuos líquidos alcalinas contienen elevadas concentraciones de hierro soluble, y al sufrir procesos de oxidación e hidrólisis pueden llegar a disminuir el pH, volviéndolo un residuo líquido ácido. Este caso es propio de minas subterráneas (Aduvire, 2006).

2.1.2 ETAPAS DE FORMACIÓN DEL DAM

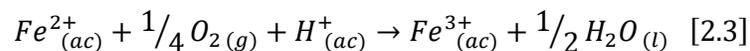
La oxidación de la pirita acelera el proceso de formación de aguas ácidas. Cuando el mineral es expuesto a procesos de excavación, se aumenta su exposición y se produce el efecto mencionado debido al contacto de la pirita con el oxígeno. Algunos efectos pueden influir en esta producción, entre ellos destacamos los siguientes: volumen, concentración, tamaño de grano y distribución espacial de la pirita (López et al., 2002).

El proceso de formación del DAM se describe por etapas, las cuales podemos ver detalladas en las ecuaciones 2.2, 2.3, 2.4, y 2.5 (Chaparro, 2015).

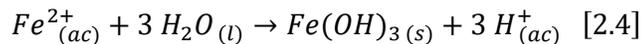
Etapa I: es el proceso de oxidación que sufre la pirita, se puede observar en la ecuación 2.2 que se necesitan tres reactantes: pirita (FeS_2), oxígeno y agua. Esta reacción se da tanto en medio biótico como abiótico (INAP, 2014).



Etapa II: el hierro ferroso producido anteriormente reacciona con el oxígeno para formar hierro férrico como se indica en la ecuación 2.3.



De acuerdo a l pH del agua, el Fe^{2+} puede sufrir dos procesos, si el pH es mayor a 4,5 se da la ecuación 2.4, donde el Fe^{2+} se oxida e hidroliza para formar precipitados de hidróxidos (Chaparro, 2015).

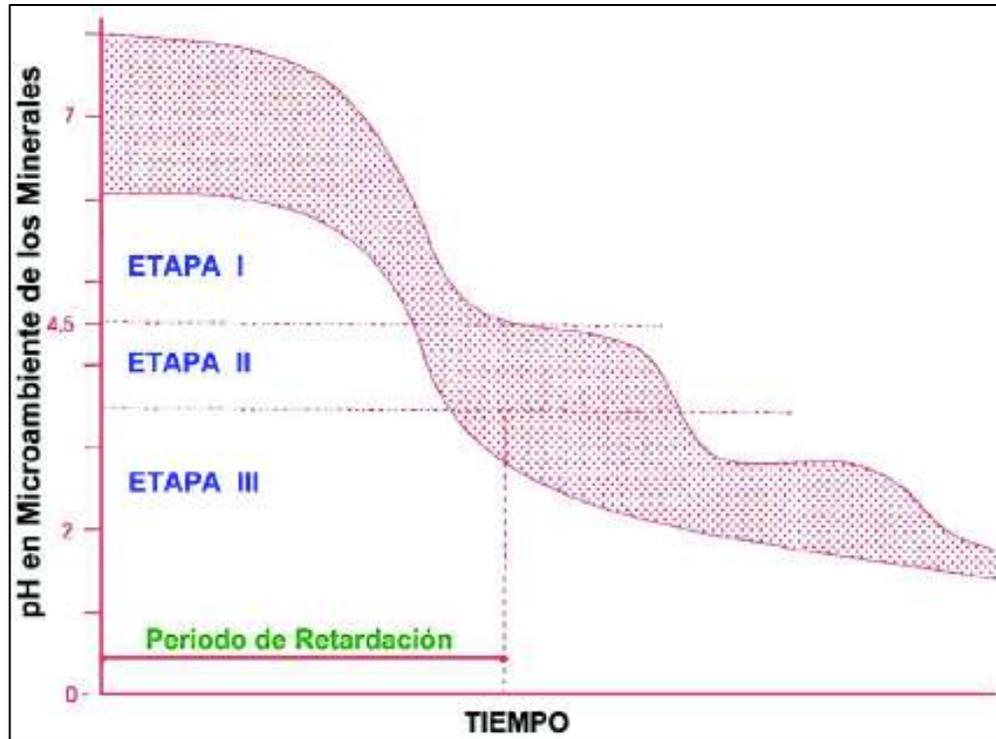


Etapa III: cuando el pH es $\leq 4,5$ tenemos la ecuación 2.5, donde el Fe^{3+} actúa como agente oxidante de la pirita, y se genera mayor acidez (Chaparro, 2015).



Las tres etapas mencionadas que resumen la formación del DAM se ven reflejadas en la Figura 2.1, en la cual se puede observar el proceso de oxidación de la pirita (FeS_2), de acuerdo a la variación de pH en dicho proceso.

FIGURA 2.1 ETAPAS DE FORMACIÓN DEL DAM EN FUNCIÓN DEL TIEMPO



FUENTE: Aduvire, (2006).

2.1.2.1 ETAPA I

Esta etapa inicia el proceso de formación de los DAM, cuando minerales sulfurados como la pirita (FeS_2) se exponen a los efectos del oxígeno y el agua. Este proceso es propio de la remoción de material cuando se hace apertura de tajos, túneles, se acopian estériles de mina, y se disponen los relaves. En la reacción 2.2 se muestra el proceso de oxidación de la pirita, en este paso el oxígeno actúa como agente oxidante principal y los sulfuros se oxidan a sulfatos (INAP, 2014).

El desgaste de minerales libera metales, los cuales precipitan y se fijan inmóviles, debido a que minerales alcalinos presentes en la matriz de la roca neutralizan la acidez y originan la oxidación y precipitación del hierro sea como óxido o hidróxido. El pH disminuirá en áreas donde exista sulfuro, pasando a la etapa II del proceso (CMC, 2002).

2.1.2.2 ETAPA II

La acidez que se acumula en el proceso sobrepasa la capacidad de neutralización del medio y el pH baja a niveles alrededor de 4,5, donde se oxida la pirita principalmente por acción bacteriana de *Thiobacillus ferrooxidans* (Aduvire, 2006), y si continúa la oxidación hasta que se haya terminado el potencial de neutralización del medio, el pH baja a valores inferiores a 3,5 (CMC, 2002).

En esta etapa se produce sulfato ferroso (FeSO_4), que por oxidación nuevamente se transforma en sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), que al entrar en contacto con el agua produce ácido sulfúrico e hidróxido férrico, que es un precipitado de color amarillo. La eficiencia de oxidación directa del aire disminuye, aumentando la indirecta, que es promovida por acción bacteriana (Aduvire, 2006).

De acuerdo a l pH del agua, el Fe^{2+} puede sufrir dos procesos, si el pH es mayor a 4,5 se da la ecuación 2.4, donde el Fe^{2+} se oxida e hidroliza para formar precipitados de hidróxidos, los cuales presentan una coloración rojo-naranja que es propia de los DAM (Chaparro, 2015).

2.1.2.3 ETAPA III

Esta etapa es influenciada por el incremento de oxidación bacteriana. El hierro ferroso (Fe^{2+}) existente se oxida a hierro férrico (Fe^{3+}), convirtiéndose en el oxidante dominante en este medio, reemplazando al oxígeno. En general, los minerales sulfurados (potenciales generadores de acidez) se identifican por tener una relación entre el metal y el azufre inferior a 1, la pirita por ejemplo tiene una relación de 0,5 (Chaparro, 2015). La velocidad de oxidación es más rápida que en la etapa I, aumentando de 10 a 1 millón de veces (CMC, 2002).

De acuerdo a Aduvire (2006), en el proceso descrito de esta etapa se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

- El mecanismo más importante es el indirecto, ya que es el que se autocataliza (si se inhibe la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* la producción de ácido se reduce al menos en un 75%).
- Si el pH del agua sube por encima de 5, igualmente se inhibe la oxidación.
- Si el pH del agua desciende por debajo de 4,5 debe esperarse que todo el sulfuro de hierro termine oxidándose.
- Si el pH desciende por debajo de 2,5 se establece un equilibrio en el que la actividad bacteriana se estabiliza, ya que habrá alcanzado su óptimo de desarrollo. La velocidad de reacción se habrá incrementado entre 10^5 y 10^6 veces respecto al mecanismo directo.

2.1.3 FACTORES INFLUYENTES EN LA FORMACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA

La dinámica del drenaje ácido en el ambiente es compleja, pudiéndose entender como parte de ciclos biogeoquímicos donde ocurren una gama de procesos físicos, químicos y biológicos ya sean naturales o antropogénicos (Guayasamín, 2016).

Una variable muy importante es la velocidad de reacción es, ya que si el proceso es lento, el efecto sobre el medio se considera despreciable. Sin embargo, el problema se agrava cuando la generación de residuos líquidos ácidos es rápida, contaminando el entorno (Aduvire, 2006).

El DAM se puede producir debido a factores como el agua, pH, oxígeno, minerales sulfurados, entre otros. El transporte del DAM en el ambiente es producido por infiltraciones del agua lluvia y por escorrentías superficiales, pudiendo llegar a cuerpos de agua tanto en la superficie como subterráneos, causando a su paso impactos graves sobre flora y fauna (CMC, 2002).

Los principales factores que influyen en la formación del DAM son: mineralogía, hidrología y procesos de neutralización.

2.1.3.1 MINERALOGÍA

Uno de los factores geológicos que influyen en la cantidad de ácido generada es la cantidad de minerales y sobre todo los minerales de sulfuro presentes. Los sulfuros tipo MS (M representa a cualquier metal) tales como: ZnS, PbS, CuS, generalmente no producen drenaje ácido a través del mecanismo directo de oxidación (oxígeno), pero pueden generar acidez por acción del Fe^{+3} . Los sulfuros de estequiometría MS_2 como el caso de la pirita, producen más protones mediante procesos de oxidación con cualquier clase de oxidante. Mientras que, cuando se forman y precipitan minerales del tipo MSO_4 , se produce un depósito de material que tiene elevado potencial de acidez (CMC, 2002).

La influencia del factor geológico sobre las características del DAM, está dada por la composición de los sulfuros mayoritarios del yacimiento, esto condiciona el tipo y el contenido de metales de las sales formadas a partir de ellos (Gallo, 2010). El tipo de sulfuro condiciona la rapidez en que se oxiden los minerales, además de la cantidad de acidez que se pueda generar. La existencia de minerales neutralizantes puede inhibir la producción de ácido, generando aguas neutras o incluso alcalinas (Romero, 2005; Ritchie, 1994).

La temperatura, grado de oxidación del Fe, o la humedad relativa son factores que controlan algunos sulfatos hidratados. La schwertmannita se considera como el principal mineral en controlar la solubilidad del Fe^{+3} en aguas de DAM (Gallo, 2010).

2.1.3.2 HIDROLOGÍA

a) Factores hidrológicos primarios

Un factor de gran importancia es la disponibilidad de agua en la oxidación de minerales sulfurados, ya que se relaciona de forma directa el porcentaje de

saturación de agua en los residuos del mineral y la cantidad de residuos mineros. Este factor depende también de la actividad microbiana, equilibrio férrico/ferroso, pH inicial, y condiciones climáticas (Chaparro, 2015).

b) Factores hidrológicos secundarios

El DAM produce una solución de reactividad, la cual lixivia metales desde un amplio rango de minerales primarios y secundarios. Esto aumenta los sólidos disueltos, ya que se precipitan metales. Los sólidos disueltos en el agua natural se encuentran en algunas especies químicas, las cuales tienen diferente solubilidad, característica química y movilidad (CMC, 2002).

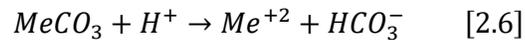
c) Factores hidrológicos terciarios

El CMC (2002) considera los siguientes factores terciarios:

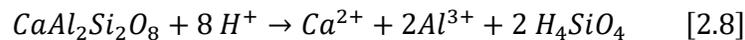
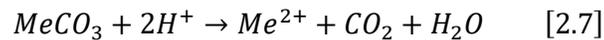
- Factores climáticos que involucran valores de precipitaciones, evaporación y sublimación, la fusión de hielo y nieve, la humedad y el caudal.
- Potencial de migración o transporte de contaminantes en el medio ambiente receptor, donde los contaminantes presentes en el DAM, pueden migrar a través del caudal aguas arriba y aguas abajo de la fuente, pueden penetrar el suelo a través de percolación.
- Hidrogeología del yacimiento incluye las porosidades, las permeabilidades y la transmisividad de las rocas huéspedes.
- La permeabilidad o conductividad hidráulica es la capacidad de una roca o un medio para transmitir un fluido como el agua que puede transportar contaminantes.
- La química natural y el caudal de dilución de los cuerpos de agua receptores influye en el consumo de los productos de oxidación y en la determinación del impacto del drenaje ácido, una vez que éste interactúa con ríos, arroyos y lagos.

2.1.3.3 NEUTRALIZACIÓN

La oxidación de sulfuros interacciona con minerales, los disuelve y además moviliza elementos. Algunas de estas reacciones tienen capacidad neutralizante (Jambor, 2003). Las reacciones de neutralización desempeñan un importante papel para determinar las características de composición del DAM proveniente de la oxidación de sulfuros. Las reacciones genéricas para el consumo de ácido debido a la disolución de minerales de carbonato y silicato se resumen en las ecuaciones 2.6 y 2.7 (INAP, 2014).



Donde, Me representa un catión divalente como calcio o magnesio, pero no hierro o manganeso porque éstos liberan acidez después de la hidrólisis/precipitación.



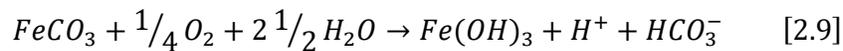
En cuanto a los minerales de sulfuro, la reactividad, y en consecuencia la eficacia con la que estos minerales son capaces de amortiguar cualquier ácido que se genera, puede variar ampliamente. La mayoría de los minerales de carbonato son capaces de disolverse rápidamente, lo que hace eficaz a los consumidores de ácido (INAP, 2014).

Los minerales de aluminosilicatos tienden a ser menos reactivos, y su amortiguación sólo puede tener éxito en la estabilización del pH cuando se han alcanzado valores entre 4 y 5 (INAP, 2014). En algunos casos, los silicatos de calcio y magnesio tamponan los residuos líquidos de la mina a pH neutro (Jambor, 2003).

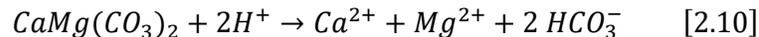
A pesar de que los aluminosilicatos pueden ayudar en la neutralización de condiciones de bajo pH a corto plazo, la oxidación de los sulfuros es muy rápida para que solo estos minerales controlen el desarrollo del DAM (Romero, 2005).

La reacción 2.6 ocurre en un rango de pH entre 6 y 9, y la disolución de calcita puede tamponar la acidez a pH neutro. De acuerdo a esta ecuación, para neutralizar un mol de protones se necesita un mol de calcita. Mientras que, si el pH es más ácido, la disolución de calcita sigue la reacción 2.7, donde incluso se pueden neutralizar dos moles de protones con un mol de calcita (Romero, 2005).

Como consecuencia, el efecto neto de disolución en términos de consumo de ácido puede ser significativamente menor de lo esperado que en reacciones como la 2.6 y 2.8, o incluso pueden generar acidez neta en la formación de la fase mineral secundaria. Un ejemplo de las reacciones de disolución incongruentes que son los equivalentes de las reacciones congruentes 2.6 y 2.8 es la siguiente (INAP, 2014):



La dolomita es otro mineral con capacidad neutralizante, si bien su reactividad es menor que en el caso de la calcita. La disolución de la dolomita es similar a la de la calcita y sigue la reacción 2.10 (Romero, 2005):



La disolución y alteración de algunos minerales como calcita, wollastonita, gibsita goetita, feldespatos, involucra el consumo de protones, lo que contribuye de manera determinante en el proceso de neutralización de las soluciones ácidas generadas por la oxidación de sulfuros metálicos en los jales mineros que son apilamientos de rocas molidas, posterior al proceso de extracción del mineral de interés (Romero et al., 2008).

2.1.4 IMPACTOS AMBIENTALES

La contaminación sobre agua aire y suelo es un gran reto, al que la sociedad debe enfrentar, ya que su deseo de satisfacer necesidades ha generado impactos negativos en el ambiente (Jordan y Abdal, 2013). El impacto causado por el DAM es una de las formas más graves de contaminación de aguas superficiales y

subterráneas por su extensión, naturaleza y dificultad de aplicar un tratamiento económico y efectivo (Rötting et al., 2015).

La minería provoca grandes impactos ambientales, como destrucción de los suelos naturales y creación de nuevos suelos (antrosolos) que presentan limitaciones físicas, químicas y biológicas, y que dificultan la reinstalación de la vegetación (López, 2011). La descarga incontrolada del DAM al ambiente puede afectar también la vida acuática, el suelo, y los sedimentos (Lottermoser, 2010).

El DAM da origen a lixiviados ácidos altamente contaminantes, de acuerdo a los resultados reportados por Rötting et al. (2008a), con elevada acidez y altas concentraciones de sulfatos, metales y metaloides como Fe^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , entre otros. Las filtraciones de estos lixiviados líquidos pueden incorporarse en el sistema hídrico aportando a la contaminación del medio cercano y causar problemas ambientales graves (Delgado, 2012).

Es importante destacar que si los metales se encuentran disueltos en el agua, generalmente son asimilados por los organismos vivos por ingesta, y de esta manera pueden ingresar en la cadena alimenticia, bioacumulándose (CMC, 2002). Este problema puede persistir durante varios años (Caraballo et al, 2009).

La presencia de DAM en un cuerpo de agua contaminado se aprecia debido a una coloración anaranjada que adquiere el cuerpo de agua debido al hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), afectando principalmente a macro invertebrados (Jennings et al., 2008).

En el caso de usar agua contaminada con DAM para regadío, los metales disueltos precipitan en forma de sulfuros metálicos, los cuales al exponerse al aire se oxidan y generan condiciones de pH bajo y metales en forma iónica que son de fácil disponibilidad y por ello, tóxicos para los cultivos (SGAB-Prodeminca, 2000).

Es importante la biodisponibilidad de los iones metálicos ya que no se pueden biodegradar en el ambiente, de ahí que su asimilación por organismos bentónicos depende de su forma química, movilidad y concentración. Una vez que los organismos bentónicos asimilan estos iones metálicos, ingresan los

contaminantes a la cadena trófica acuática, causando un grave problema ambiental (Morillo et al., 2007).

Los sulfuros metálicos pueden depositarse también en el sedimento del cuerpo hídrico receptor, y cuando cambian las condiciones ambientales (pH, potencial redox, materia orgánica), algunos de los metales que se encuentran atrapados en el sedimento pueden movilizarse y son devueltos nuevamente al agua, donde pueden provocar efectos adversos a los organismos vivos (Delgado, 2012).

Los metales disueltos en el agua, o sus precipitados en el sedimento se denominan contaminantes, ya que producen diferentes alteraciones sobre el suelo como causar su infertilidad, o a su vez, puede mantenerla pero permite su incorporación y el paso de estos contaminantes hacia la cadena alimenticia, a través del agua, o hacia animales y plantas comestibles (López, 2011).

El mayor impacto ambiental que se genera recae sobre los cuerpos hídricos de agua dulce, denominados sistemas lóticos (ríos). El ingreso del DAM al cuerpo de agua destruye los bicarbonatos presentes, disminuyendo la capacidad de tamponamiento del cuerpo de agua. Esto lleva el pH a niveles ácidos entre 4-5, originando una falla en el balance ácido-base en los organismos, reduciendo la diversidad de especies ya que se eliminan las más sensibles (Gray, 1997).

Otro efecto de la destrucción de bicarbonatos es la descomposición de minerales, por lo que se liberan los metales tóxicos al agua, y se afecta la diversidad del hábitat principalmente por la disminución de los productores primarios (macrófitos) (Gray, 1997).

Los metales se bioacumulan en los seres vivos presentes en los cuerpos de agua lóticos, causando pérdida de especies de plantas (organismos productores), de animales (organismos consumidores), pérdida de heterótrofos y perifiton, se eliminan también los predadores, y se modifica el comportamiento de las especies, sobre todo su reproducción. Todos estos efectos negativos llevan a la pérdida del hábitat, debido a que se modifica la cadena alimenticia, especialmente en los altos niveles tróficos (Gray, 1997).

El efecto resultante del DAM en los sedimentos no solo pasa por los efectos tóxicos directos mencionados, sino que también causa como efecto secundario el aumento en la turbidez del agua.

Al aumentar la turbidez de un cuerpo de agua, se disminuye la penetración de luz, reduciendo la fotosíntesis y por ende el crecimiento de plantas, causando la pérdida de herbívoros, y de su diversidad. La turbidez del agua también causa la obstrucción de branquias de peces, y de los mecanismos de alimentación de los diferentes seres vivos (Gray, 1997).

Otro efecto de la turbidez causada por el DAM es la disminución de la visión de los organismos consumidores, reduciendo sus posibilidades de conseguir alimento. Al buscar alimento, los organismos pueden moverse fuera de su hábitat natural e incluso pueden llegar a morir por escases de alimento. Esta es otra manera en la que se modifica la cadena alimenticia, ya que se reduce la diversidad de especies presentes en los sistemas lóticos (Gray, 1997).

La Tabla 2.2 resume las principales características del DAM y los principales impactos ambientales que éste genera, de acuerdo a la experiencia de Lottermoser (2010).

TABLA 2.2 CARACTERÍSTICAS DEL DAM Y SUS IMPACTOS AMBIENTALES

Propiedad	Especie química	Rango de concentración	Impactos ambientales
Acidez	H ⁺	pH<4.5	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de bicarbonato para los organismos fotosintéticos. • Degradación y muerte de flora y fauna. • Movilización de iones metálicos
Precipitados de hierro	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe(OH) _{3(s)}	100 a 1000 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> • Decoloración y turbidez en el cuerpo de agua receptor a medida que el pH aumenta y las sales férricas precipitan.

Tabla 2.2 Continuación

			<ul style="list-style-type: none"> • Sofocación de organismos bentónicos y obstrucción de branquias de los peces. • Reducción de la penetración de luz en la columna de agua.
Metales pesados y metaloides disueltos	Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Hg, As, Sb	0.01 a 1000 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> • Degradación y muerte de flora y fauna. • Bioacumulación. • Reducción de la calidad del agua. • Contaminación del suelo y sedimentos.
Sólidos totales disueltos (STD)	Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Si, Mn, sulfatos	100 a más de 10 000 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción de la calidad del agua. • Incrustaciones en estructuras como STD precipitando como sales. • Contaminación del suelo y sedimentos.

FUENTE: Moreno, (2017).

2.1.5 METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA

Los metales pesados que son introducidos en los cuerpos de agua se bioacumulan y se introducen en la cadena alimenticia, la concentración de cada metal aumenta conforme aumenta el nivel de la cadena alimenticia, generándose una biomagnificación de estos contaminantes ya que los seres vivos no son capaces de degradar estos metales, solo lo acumulan en su organismo.

Los principales afectados por el problema de biomagnificación son las poblaciones que se alimentan de peces o usan el agua de ríos contaminados para consumo. Por esta razón, existe un elevado interés de analizar los efectos que pueden causar los metales pesados en la salud humana.

La Tabla 2.3 muestra los principales metales pesados y su efecto en la salud humana, para su elaboración se consideraron los criterios de los siguientes autores: Epstein (2002), Ryan et al. (1982), WHO (1990), Friberg y Vostal (1972), Bakir et al. (1973), CDC (1991), y NRC (1980).

TABLA 2.3 PRINCIPALES METALES PESADOS Y SU EFECTO EN LA SALUD HUMANA

Metal pesado	Forma de exposición	Efectos en la salud humana
Arsénico	Ingesta o inhalación	<ul style="list-style-type: none"> • Fuertes desórdenes gastrointestinales, calambres y colapso circulatorio. • La intoxicación crónica produce pigmentación en la piel, lesiones en la médula ósea, sangre, hígado, sistema respiratorio y nervioso central. • Cáncer de vejiga, se acumula ahí principalmente.
Cadmio	Ingesta	<ul style="list-style-type: none"> • Los efectos agudos pueden producir edema pulmonar, problemas respiratorios. • Efectos crónicos como hipertensión, metabolismo de carbohidratos, carcinogénesis, teratogénesis y daño testicular.
Cobalto	Ingesta o inhalación	<ul style="list-style-type: none"> • Problemas respiratorios. • Exceso de glóbulos rojos con mucha hemoglobina (policitemia).
Cobre	Ingesta	<ul style="list-style-type: none"> • Enfermedad de Wilson (acumulación de cobre en el hígado y en el sistema nervioso central). • Los efectos agudos incluyen: úlceras gastrointestinales, necrosis hepática.
Mercurio	Ingesta	<ul style="list-style-type: none"> • El metil-mercurio es neurotóxico. • La ingesta de peces o semillas contaminadas ha generado serios envenenamientos.

Tabla 2.3 Continuación

Plomo	Ingesta	<ul style="list-style-type: none"> • Tóxico especialmente para niños. • Afecta al sistema nervioso. • Causa problemas en el crecimiento.
Selenio	Ingesta o inhalación	<ul style="list-style-type: none"> • Problemas asociados a depresión, nerviosismo, problemas emocionales, náuseas y vómito. • Trastornos hepáticos y miocardiopatía. • En niños, mayor predisposición a caries, piezas dentales faltantes u obturadas. • Dosis alta de selenio causa caída de cabello, pérdida de uñas, fatiga, náuseas, vómitos. • Por inhalación presenta trastornos como bronconeumonía, asma, disminución abrupta de presión arterial, enrojecimiento de ojos, aliento y orina con olor a ajo, jaquecas, irritación de nariz y garganta, sabor metálico, vómitos y debilidad.
Zinc	Ingesta	<ul style="list-style-type: none"> • Síntomas de intoxicación como náuseas, vómito y fiebre.

FUENTE: Epstein (2002), Ryan et al. (1982), WHO (1990), Friberg y Vostal (1972), Bakir et al. (1973), CDC (1991), y NRC (1980).

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

2.1.6 SITUACIÓN DEL DISTRITO MINERO ZARUMA-POTOVELO

Zaruma-Portovelo es el distrito minero más antiguo e importante del Ecuador (Tarras y Lane, 2003). En el Ecuador la actividad minera no es reciente, en la época colonial durante la segunda mitad del siglo XVI, las principales fuentes de riqueza eran el oro y la plata que se obtenían en minas de la Amazonía y Zaruma (Murillo, 2000).

A principios del siglo XX los españoles encontraron aguas ricas en oro cerca del puerto de Tumbéz donde se encontraban asentados. Este descubrimiento hizo

que exploren el territorio aguas arriba para descubrir la fuente que nutría dichas aguas, descubriendo una zona rica en oro que la llamaron Portovelo, marcando el auge minero en la etapa colonial (Murillo, 2000).

La mineralización de múltiples fases de la zona minera de Zaruma-Portovelo, ha producido más de 120 toneladas de oro y cerca de 250 toneladas de plata desde que comenzó la explotación en la época colonial española (Appleton et al., 2000).

Las actividades mineras más importantes se ubicaron principalmente en la parte alta de los cantones de Zaruma, Portovelo y Atahualpa (provincia de El Oro) (MAE, 2015). Estos acontecimientos muestran que existió interés en el Distrito Minero Zaruma-Portovelo (DMZP) por su riqueza en minerales desde años atrás, dejando en claro que la actividad minera es muy antigua.

Entre 1988 y 1992 se produjeron alrededor de 13 toneladas de oro en Ecuador, con unas 7 toneladas provenientes de las minas del batolito de Zamora y 3 toneladas de Portovelo-Zaruma (Ramírez et al., 2003). La calidad y cantidad de recursos mineros en Ecuador permitió que se desarrolle la actividad minera artesanal y de pequeña escala (MAE, 2015).

A más de las afectaciones ambientales sobre el agua, aire, suelo, flora y fauna, se pueden identificar una serie de impactos sociales, culturales, económicos y políticos sobre las poblaciones asentadas en las áreas de influencia (MAE, 2015). La problemática identificada en el cantón Portovelo, así como en el resto de distritos mineros del país, es la falta de valoración de las descargas sólidas y líquidas, así como la caracterización de las afectaciones que producen estos residuos mineros sobre recursos hídricos (Guerrero, 2013).

La contaminación generada por la industria minera se debe a la deficiencia de herramientas y equipos adecuados para su explotación, y del inadecuado manejo en el proceso extractivo (León, 2014). También se genera por problemas operativos los cuales incluyen la pérdida de control del lixiviado, problemas con la tubería, derrames, fugas, e insuficiencia del lavado o neutralización (Velasco, 2015). Estos problemas se han desarrollado por años, por lo que hoy en día el

DMZP resulta ser una zona con diversos contaminantes, ya que se han acumulado diversos pasivos ambientales, especialmente en la cuenca del río Puyango (MAE, 2015).

El Ecuador presenta un relieve geográfico irregular, por lo que las plantas de procesamiento se ubican en regiones montañosas, generando dificultades para encontrar áreas adecuadas para represar los relaves. Estos relaves generalmente se descargan a cuerpos de agua aledaños, perjudicando así su estructura y su biodiversidad (Velasco, 2015).

El Distrito Minero Zaruma-Portovelo cuenta con alrededor de 110 pequeñas plantas metalúrgicas activas (Guimaraes et al., 2011). El río Calera drena la mayor parte del DMZP y las plantas procesadoras están situadas adyacentes al río. Los ríos Calera y Amarillo muestran deterioro en la calidad del agua debido a la actividad minera, son tributarios del río Puyango que fluye hacia el sur hasta el Perú y luego hacia el oeste hasta el Océano Pacífico (Carling et al., 2013). La carga contaminante en estos ríos también se ve elevada por los lixiviados producidos por la descomposición de los residuos sólidos (MAE, 2015).

La Cuenca del río Puyango es un sector completamente erosivo; en consecuencia, no hay deposición permanente del material acarreado antes de llegar a las llanuras en el Perú y la desembocadura del río Puyango-Túmbez. Los metales pesados pueden viajar largas distancias sobre el cauce del río o ingresar a otros cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneos lejos del punto de contaminación (Guerrero, 2013). Estos metales son transportados como complejos disueltos e iones por el río desde Portovelo, y en fuerte asociación con los sólidos suspendidos y sedimentos, son estables en el medio ambiente. (SGAB-Prodeminca, 2000).

En el 2009 se creó la Ley Minera en el Ecuador, la cual regula las actividades con el fin de tener mejor gestión de residuos y un adecuado manejo ambiental. Esta ley también fue creada con el fin de eliminar la minería ilegal que se estaba dando hasta ese momento (MAE, 2009). A pesar de la existencia de regulaciones ambientales que estipulan el adecuado funcionamiento de una industria minera,

su aplicación es limitada, mayormente a la minería de pequeña escala ya que es informal, haciendo difícil su control. Esto causa que los desechos generados por las operaciones de molienda, amalgamación y cianuración sean descargados directa o indirectamente a los ríos, mediante depósitos de relaves deficientes (Tarras y Lane, 2003).

En el proceso de obtención de oro, después de la trituración y la molienda de los minerales, este mineral se recupera por amalgamación con mercurio. Los relaves por gravedad y amalgación se tratan adicionalmente mediante cianuración (Tarras y Lane, 2003). En 1999, el DMZP constaba de unas 400 minas, 66 plantas de trituración, molienda y amalgamación y 80 plantas de cianuración (SGAB-Prodeminca, 2000).

En los ríos del DMZP la contaminación relacionada con la minería incluye DAM con altas concentraciones de Cu (437 $\mu\text{g/L}$), Cd (41 mg/L) y Zn (33.54 mg/L); Hg (0.1 mg/L) y sus derivados de la amalgamación, filtración y combustión; y sedimentos en suspensión derivados de las plantas de procesamiento de minerales (Appleton et al., 2000). Mientras que, los límites máximos permisibles de descarga a un cuerpo de agua dulce según el MAE (2003) son: Cu (1,0 mg/L), Cd (0,02 mg/L), Zn (5,0 mg/L), y Hg (0,005 mg/L).

Los impactos atribuidos al cianuro son los más importantes cerca de la fuente; mientras que, los impactos relacionados con los metales pesados son espacialmente más extensos (Tarras y Lane, 2003). La emisión al ambiente de Hg metálico proveniente de la minería artesanal se considera uno de los mayores y más graves problemas ambientales del sur del Ecuador y de la Región Amazónica (Ramírez et al., 2003).

Los análisis del contenido de metales en la biota en ríos contaminados que todavía soportan algo de vida, muestran que existen mecanismos para la asimilación de metales, incluyendo el mercurio. En tales ríos, el contenido de metales en peces y larvas de insectos son altos como se puede observar en la Tabla 2.4, que es el resultado de un estudio hecho sobre la cuenca del río Puyango (SGAB-Prodeminca, 2000). De acuerdo a la FAO/WHO (2003), los

límites máximos permisibles en peces son: para Cd 0,05 mg/kg, para Pb 0,1 mg/kg, para Hg 0,01 mg/kg.

TABLA 2.4 CONTENIDOS DE METALES EN VARIAS ESPECIES DE PECES DE CONSUMO HUMANO Y LARVAS DE INSECTO EN QUEBRADAS Y RÍOS DE LA CUENCA DEL RÍO PUYANGO (1999)

Ubicación		No. de individuos	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Peces de consumo humano						
Río Amarillo	Life	1	3.50	44.00	0.37	20.00
Río Pindo	Dorado	3	<0.01	0.93	1.40	0.05
Río Pindo	Vieja	1	0.02	0.89	0.51	0.07
Río Puyango	Blanco	8	0.07	2.50	0.33	2.00
Río Puyango	Life	2	0.06	1.60	0.65	0.52
Río Puyango	Dorado	1	0.13	1.50	0.50	4.60
Río Puyango	Vieja	7	0.03	0.95	0.56	0.13
Larvas del insecto megalóptera						
Río Amarillo		1	1.40	330.00	1.00	530.00
Río Puyango		1	5.10	863.00	1.00	189.00
Río Puyango		1	8.10	400.00	0.69	334.00

FUENTE: SGAB-Prodeminca (2000).

En un estudio realizado a 200 habitantes de Portovelo y Zaruma, con el afán de determinar el impacto del mercurio en la salud, se encontró que el 52,4% de las personas en Portovelo y el 57,1% en Zaruma, presentaban expresiones de intoxicación por mercurio, siendo la mayoría dedicada a actividades mineras (MAE, 2015).

2.2 TRATAMIENTOS Y ESTRATEGIAS DE GESTIÓN PARA DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

A pesar de las ventajas económicas que ofrece la industria minera, representa una seria amenaza para el medio ambiente como se ha descrito anteriormente,

debido a las diversas fases en las que se desarrolla (exploración, producción y postproducción).

Tratamientos eficientes deben ser aplicados a la industria minera, con el fin de evitar todos los problemas ambientales causados por la gran cantidad de residuos generados. Estos residuos principalmente son de roca y materiales de relaves en la extracción (Gordio, 2014).

El tratamiento del DAM comprende dos estrategias, unas para prevenir y otras para corregir. Las estrategias de prevención se refieren a la adopción de medidas antes de iniciar la extracción; mientras que, las estrategias correctivas son las que se realizan después del proceso de producción (Aduvire, 2006).

2.2.1 ESTRATEGIAS DE TRATAMIENTO Y GESTIÓN EN LA PREVENCIÓN Y CONTROL

La predicción y la prevención del DAM es la estrategia más sostenible económicamente y con menores implicaciones ambientales (Gordio, 2014). Controlar y eliminar parámetros y condiciones que favorecen la formación de residuos líquidos ácidos, se lo puede realizar de manera efectiva, mediante las siguientes estrategias (Aduvire, 2006):

- Restricción del ingreso del agua en los residuos expuestos a la meteorización.
- Minimización a la penetración de oxígeno procedente del aire o del agua, mediante el empleo de materiales impermeabilizantes.
- Aislación de los minerales sulfurosos, mediante flotación u otro tratamiento previo al vertido.
- Control del pH del medio, mediante la adición de materiales alcalinos.
- Empleo de bactericidas para inhibir la acción microbiana sobre los minerales sulfurosos.

Basándose en la etapa de desarrollo del DAM, y considerando estos parámetros, su control y prevención se basa en tres fases (CMC, 2002):

- Control primario: La aplicación de esta estrategia de prevención es reducir las reacciones de oxidación de minerales sulfurados con el fin de limitar la generación de ácido en la fuente.
- Control secundario: esta estrategia controla la interacción agua-roca, para eliminar la migración o movilización de contaminantes mediante infiltración y escurrimiento.
- Control terciario: se da *in-situ* sobre la química del lixiviado, en donde se la modifica mediante métodos de tratamiento químico activo, que involucran el tratamiento en una planta química, y métodos de tratamiento pasivo que se basan en el tratamiento natural.

2.2.1.1 DESULFURACIÓN

Una de las técnicas trabaja sobre el manejo y aislamiento selectivo de residuos sulfurosos, con la meta de disminuir el potencial de acidez, mediante procesos de oxidación y reducción se logra disminuir el azufre a sulfuro, generalmente separando por flotación el concentrado sulfurado (pirita). Esta técnica es efectiva aunque costosa, cuando se desea reducir el contenido de sulfuros de relaves antes de su disposición (CMC, 2002).

Otra técnica es de tipo barrera, la cual se basa en un vertido donde se aprovecha los huecos de la explotación. Su meta es conseguir el encapsulamiento de las partículas de mineral reactivo y sus residuos, recubriendo de precipitado inerte, así se pueden aislar del oxígeno (Aduvire, 2006).

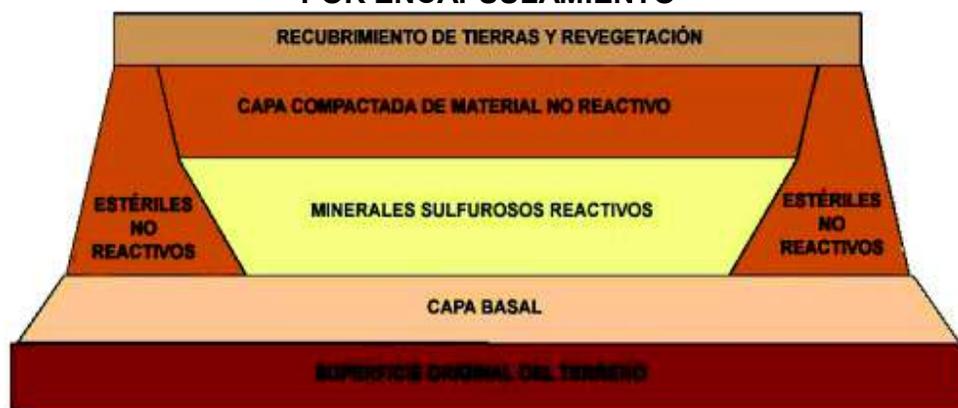
A continuación, es necesario el manejo y aislamiento selectivo de este concentrado, enviándolo bajo tierra con un terraplén en pasta. Los siguientes factores deberían ser considerados en la aislación de residuos (CMC, 2002):

- La naturaleza del contacto entre los tipos de roca.
- La separación es práctica, sólo si puede ser realizada en forma limpia, es decir, si la roca benigna segregada está significativamente contaminada con roca reactiva, o hay presencia de inclusiones que no puedan ser separadas, el beneficio de la segregación es limitado.

- La separación es probablemente mejor aplicada cuando está disponible un sistema de gestión, específicamente una opción de disposición que prevea o limite substancialmente la roca de generación de drenaje ácido, por ejemplo, disposición bajo agua.

Una variedad del vertido selectivo se ve en el esquema de la Figura 2.2, que consiste en colocar una capa de material permeable y alcalino sobre el fondo previsto, encima de la cual se colocan los residuos contaminantes (estériles), para después cubrirlos con una capa impermeable y a continuación con otros materiales inertes o alcalinos (Aduvire, 2006).

FIGURA 2.2 COLOCACIÓN SELECTIVA DE MATERIALES CONTAMINANTES POR ENCAPSULAMIENTO



FUENTE: Aduvire, (2006).

2.2.1.2 INHIBICIÓN BACTERIANA

Thiobacillus ferrooxidans son bacterias conocidas por aumentar la tasa de producción de ácido de materiales tipo pirita. La inhibición de estos microorganismos puede llegar a reducir hasta en un 50% el proceso de acidez y así también la lixiviación de metales (Aduvire, 2006).

El uso de lauril sulfato de sodio (SLS) y otros tensoactivos aniónicos son de efecto primario, minimizando el rol catalítico de las bacterias que permiten convertir Fe^{2+} a Fe^{3+} , bajo condiciones ácidas siendo Fe^{3+} el principal oxidante, de esta manera

se rompen las cadenas de reacciones bioquímicas, y se eleva la tasa de oxidación de los residuos mineros (CMC, 2002).

El SLS es el detergente aniónico más eficaz y económico, se aplica en forma de solución diluida (25 ppm) sobre la superficie de la escombrera, saturando la zona de oxidación de los sulfuros que se encuentra en los primeros 20 o 30 cm de profundidad en la escombrera (Aduvire, 2006).

La adición de una fuente de alcalinidad para elevar el pH por encima del umbral requerido por las bacterias oxidantes de hierro, reduce radicalmente la velocidad de generación de ácido en los DAM (Akciil, 2006).

Este método es económico, efectivo, y se puede aplicar fácilmente durante las operaciones activas mineras y durante la recuperación de suelos. En la industria de carbón en Estados Unidos, se ha utilizado permitiendo generar una cubierta de vegetación activa antes del comienzo de la generación de DAM (CMC, 2002).

2.2.1.3 RECUBRIMIENTO Y SELLADO

Método donde se pretende la exclusión del oxígeno, de manera que se coloca sobre la superficie una capa de material impermeable o materiales consumidores de oxígeno como compost, por lo que se pretende inhibir la generación de ácido (CMC, 2002). El oxígeno se limita a niveles superficiales, ya que en esta zona la difusión del oxígeno es menor y gran parte de éste es consumido en la oxidación de los sulfuros y por las bacterias existentes (Aduvire, 2006).

Para limitar la entrada de oxígeno la cubierta deberá tener muy baja permeabilidad y no tener agujeros o imperfecciones. Este método puede observarse en la Figura 2.3 (CMC, 2002). Para ello, pueden usarse algunos materiales que cumplan con capacidad de compactación y baja permeabilidad, forman una barrera que frena la difusión del agua y el oxígeno (Aduvire, 2006).

FIGURA 2.3 RECUBRIMIENTO Y SELLADO DE MATERIALES PARA PREVENIR LA FORMACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA



FUENTE: Aduvire, (2006).

Una de las preocupaciones a largo plazo es la integridad de las cubiertas, y está vinculada con su resistencia, pueden sufrir de una perforación profunda a causa de raíces y animales, la erosión y degradación debido a la acción de factores climáticos fuertes ya que se encuentra a la interperie (CMC, 2002).

2.2.1.4 AISLAMIENTO DEL AGUA

Esta estrategia se basa en construir barreras físicas para impedir contacto del agua con los estériles y residuos contaminantes, evitando generar ácido. Las aguas superficiales se desvían para evitar que se mezclen con DAM. En minas subterráneas el bombeo de sus residuos líquidos debe realizarse separado de las aguas limpias (Aduvire, 2006).

La velocidad de oxidación de sulfuro es más baja (≤ 4 veces) en la fase líquida que en la fase gaseosa (CMC, 2002). Arcillas y tierra vegetal se pueden usar cuando exista escasez de materiales impermeables o alcalinos, evitando el contacto de agua y aire con los residuos contaminantes (Aduvire, 2006).

En la Tabla 2.5 se presentan las ventajas e inconvenientes de diversos materiales que pueden emplearse en la impermeabilización de vertederos que contienen materiales generadores de acidez.

TABLA 2.5 VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL USO DE MATERIALES DE CUBIERTA PARA LA IMPERMEABILIZACIÓN DE VERTEDEROS

MATERIAL DE CUBIERTA	PERMEABILIDAD AL AGUA (m/s)	VENTAJAS E INCONVENIENTES
Arcilla compactada	10^{-9} a 10^{-11}	Disponibilidad en muchos lugares y económica. Fácilmente erosionable, daños por agrietamiento y penetración de raíces. Buen sellado si se mantiene y protege.
Tierras de cultivo compactadas	10^{-7} a 10^{-9}	Similar a la arcilla compactada pero más permeable.
Tierra vegetal compactada	10^{-5} a 10^{-8}	Como en el caso anterior, más permeable. Duración incierta.
Turba	10^{-5} a 10^{-6}	Requiere mantenerse en condiciones de saturación y taludes de poca pendiente. Costo medio
Lechada de cemento	10^{-10} a 10^{-12}	Sujeto a agrietamientos y daños mecánicos. Costo alto.
Asfalto	10^{-20}	Similar al caso anterior pero más impermeable y de mayor costo de instalación.
Láminas sintéticas	Impermeable	Requiere lecho de apoyo adecuado y una cubierta protectora. Muy impermeable y duradera. Sujeta a daños mecánicos y penetración de las raíces. Costo elevado.

FUENTE: Aduvire (2006).

2.2.2 TRATAMIENTOS DE REMEDIACIÓN

El tratamiento del DAM controlar *in-situ* sus lixiviados, esta estrategia es implementada después de generar o liberar los contaminantes. Existen dos estrategias de tratamiento, activo y pasivo. En las de tipo pasivo se requiere una planta química, con control y atención continua, mientras que, las de tipo pasivo se basan en un tratamiento natural que opera con menor control (CMC, 2002).

La recuperación y reutilización del agua minera también se puede realizar en las operaciones para el procesamiento de minerales, transporte de materiales, y el uso operacional, para la supresión de polvo, el enfriamiento de la mina, y el riego de la tierra rehabilitada. La mayoría de las operaciones mineras incluyen la gestión del agua en la mina y la gestión de la infraestructura (INAP, 2014).

El balance hídrico de la mina requiere el manejo de diferentes demandas y fuentes de agua para el volumen y la calidad del agua. El tratamiento de DAM, en este caso, está dirigido a modificar la calidad del agua para que el efluente tratado sea apto para el uso previsto en el complejo o sitio de la mina (INAP, 2014).

El tratamiento químico implica el uso permanente de tecnología, esta estrategia es implementada en varias operaciones mineras, brindando un método seguro a corto plazo de protección ambiental, pero no constituye una solución de bajo costo y alta eficiencia a largo plazo, sobre todo para minas donde el DAM se genera continuamente después del cierre de la mina (CMC, 2002).

2.2.2.1 TRATAMIENTOS ACTIVOS

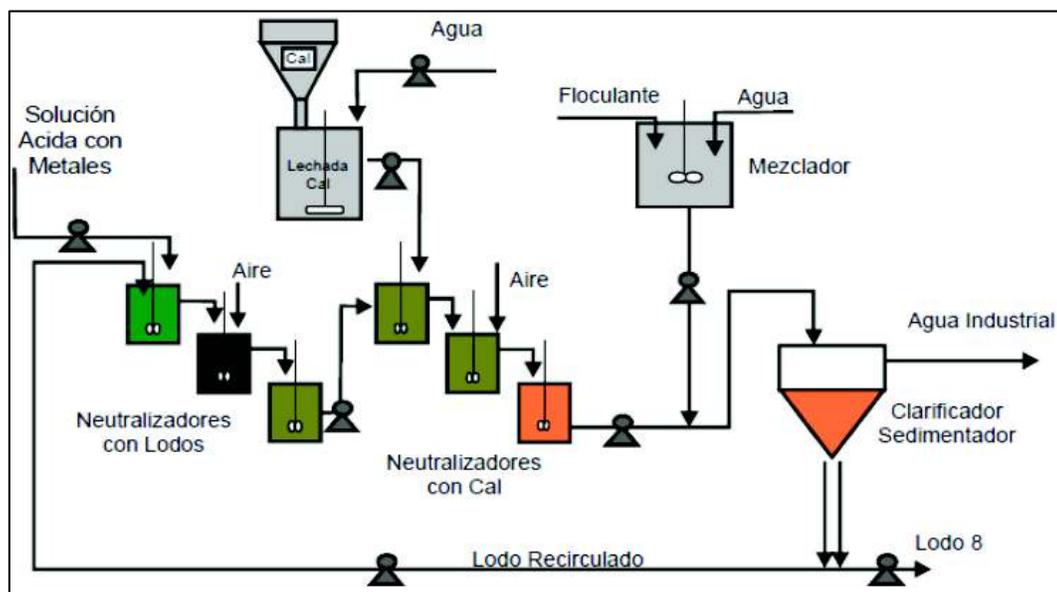
Este tipo de estrategias requieren de una supervisión constante del sistema, electricidad, insumos químicos, remoción de subproductos, entre otros (Chaparro, 2015). Un esquema del proceso convencional de tratamiento activo de DAM se muestra en la Figura 2.4, donde se observa las operaciones unitarias o pasos básicos para este tipo de tratamiento.

El tratamiento básico consiste en la adición constante de insumos alcalinos, generalmente cal, cal hidratada, caliza triturada, sosa cáustica, carbonato sódico

o amoníaco, con el fin de conseguir neutralizar la acidez y alcanzar condiciones adecuadas para favorecer la precipitación de metales disueltos en el DAM. Estos metales precipitan como hidróxidos insolubles en un intervalo de pH entre 8,5 a 10 (Aduvire, 2006).

La adición permanente de insumos alcalinos junto con los hidróxidos formados genera problemas de corrosión, la cual nos lleva a tener problemas en los sistemas de bombeo. Con el fin de solucionar este tipo de inconvenientes se debe diseñar un sedimentador en el interior de la mina, antes de usar sus residuos líquidos en un tratamiento (Calvo et al., 2013).

FIGURA 2.4 DIAGRAMA DEL PROCESO CONVENCIONAL DE TRATAMIENTO ACTIVO DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA



FUENTE: Chaparro, (2015).

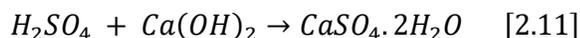
a) Adición de cal

La adición de cal es uno de los tratamientos más utilizados, su funcionamiento se basa en la adición de un material alcalino que disminuya la acidez del DAM, acelerando la oxidación de Fe^{2+} , provocando así su precipitación y generando lodos compuestos de metales pesados (Guayasamín, 2016).

Un dispositivo de agitación es necesario para generar una buena mezcla entre la cal y el agua a tratar. Cuando se pretende eliminar el hierro, se debe incorporar un sistema de aireación con el fin de oxidar Fe^{2+} a Fe^{3+} (Aduvire, 2006).

La neutralización del DAM es el método más común, porque se opera de manera simple, continua y automática. Sin embargo, se generan precipitados, siendo difícil separar los iones complejos. Esta estrategia consiste en un circuito de neutralización, como se muestra en las ecuaciones 2.11-2.14 (CMC, 2002):

- La acidez por neutralización.



Donde, $Ca(OH)_2$ es cal apagada y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ es yeso.

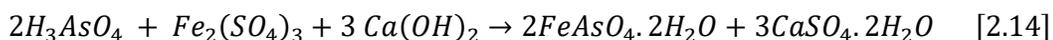
- Los metales pesados por hidrólisis.



- Los metales pesados por precipitación.



- Otros contaminantes como sólidos suspendidos, arseniatos, antimoniatos por formación de complejos, seguido de precipitación.



Extraer iones metálicos por precipitación de sulfuros tiene ventajas sobre la precipitación de hidróxidos. Por lo tanto, este proceso tiene el potencial para reducir la concentración de metales disueltos a niveles extremadamente bajos (<1 mg/L para pH 3-7). Los sulfuros metálicos se forman más rápido y tienen menor solubilidad que los hidróxidos (CMC, 2002).

b) Remoción biológica de sulfato

Esta estrategia se basa en reducir azufre y sulfato para el tratamiento de residuos líquidos ácidos, se puede obtener un efluente concentrado con posibilidades de recuperar metales. Su formación es más predecible y controlada que en tratamientos pasivos (Guayasamín, 2016).

Metales como Cu, Ni, o Zn pueden ser precipitados separadamente en forma de concentrados. Estos precipitados son producidos en la etapa biológica, y así se los puede remover (Aduvire, 2006).

De acuerdo a la International Network for Acid Prevention (INAP, 2014), las características clave del proceso biológico de remoción de sulfato son las siguientes:

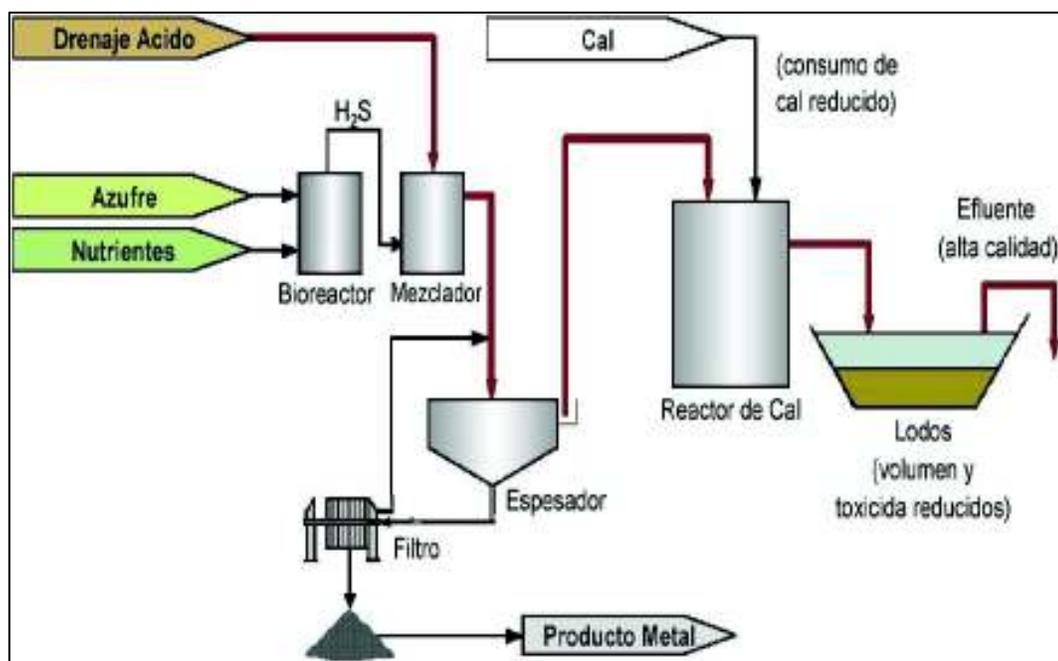
- Pre-tratamiento para eliminar metales por precipitación como sulfuros, hidróxidos o carbonatos.
- Co-sustrato entre un donante de electrones y una fuente de carbono como alcohol, azúcar, e incluso sustratos complejos tales como aguas residuales.
- Adición de nutrientes, incluyendo fuentes de nitrógeno, fósforo, potasio y minerales traza.
- Reducción de sulfatos en un reactor anaeróbico que convierte el sulfato en sulfito. El proceso está mediado por las bacterias reductoras de sulfato, que utiliza sustratos preferidos tales como ácidos grasos, alcoholes y gas H_2 .

El manejo adicional y tratamiento del efluente rico en sulfito puede realizarse de diversas maneras, como se muestra en la Figura 2.5. Una sal férrica puede dosificarse para precipitar el sulfito, entonces se genera un lodo de sulfito férrico, que puede requerir un cuidado especial en la eliminación y el anión asociado puede aumentar la salinidad del agua tratada, de la siguiente manera (INAP, 2014):

- El sulfito puede oxidarse parcialmente a azufre en un ambiente micro-aerobio cuidadosamente controlado. El sulfuro se separa como subproducto potencialmente comercializable.
- El sulfito se despoja y se convierte en sulfuro en un proceso de corrientes laterales. La sustitución de H_2S por CO_2 da como resultado un aumento de la alcalinidad del carbonato y la precipitación potencial de carbonatos como la calcita.

En la Figura 2.5 se muestra un diagrama de flujo simplificado de una planta biológica, aquí se obtiene un efluente con reducida concentración de sulfato. Como se mencionó anteriormente al reducir sulfatos, se puede eliminar metales hasta en bajas concentraciones. En el tratamiento de residuos líquidos ácidos, los dos procesos se pueden integrar a otros convencionales de alta densidad y neutralización (Aduvire, 2006).

FIGURA 2.5 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS POR EL PROCESO BIOTEQ MEDIANTE LA REDUCCIÓN DEL SULFATO Y RECUPERACIÓN DE METALES



FUENTE: Aduvire, (2006).

2.2.2.2 TRATAMIENTOS PASIVOS

El tratamiento pasivo se refiere a procesos que no requieren constante intervención humana, operaciones o mantenimiento regulares. La característica está dada por materiales de construcción naturales (suelos, arcillas y rocas), materiales naturales (residuos vegetales tales como paja, virutas de madera, estiércol y compost). Los sistemas de tratamiento pasivo utilizan el flujo por gravedad para el movimiento del agua (INAP, 2014).

Los tratamientos pasivos constituyen una de las estrategias más atractivas para las empresas mineras, sobre todo para cuando la mina se encuentra cerrada, en fase de abandono y desmonte. En esta estrategia no se requiere manejar subproductos y no es necesario el uso continuo de electricidad ni de reactivos químicos (Chaparro, 2015). La meta en esta estrategia es la suprimir la acidez, precipitar metales pesados y eliminar contaminantes (Aduvire, 2006).

A lo largo de las últimas tres décadas los sistemas de tratamiento pasivo han sido empleados ampliamente para la descontaminación de las aguas afectadas por DAM, principalmente en Norteamérica (Ziemkiewicz et al., 2003), aunque de manera cada vez más significativa en la península Ibérica (Rötting et al., 2008b; Carballo et al., 2010; Rötting et al., 2015).

Los sistemas pasivos tienen mayor eficacia en el tratamiento de pequeños caudales, los cuales se generan en minas abandonadas. Antes de elegir la estrategia de tratamiento se debe realizar un estudio de los residuos líquidos, lo que implica hacer una caracterización físico-química (pH, oxígeno disuelto, conductividad, contenido de metales, entre otros), y considerar las condiciones hidrológicas y topográficas del sitio de implementación (Aduvire, 2006).

Los principales aspectos que se deben considerar en el diseño de estrategias de tratamiento tipo pasivo son: tiempo de retención, características del agua a tratar, hidráulica, geometría del tratamiento, área o superficie disponible, profundidad de las celdas, y composición del sustrato (Aduvire, 2006).

Entre los sistemas más comunes e importantes se encuentra el uso de humedales artificiales, drenajes anóxicos, balsas orgánicas, sistemas tipo sustrato alcalino disperso (DAS), canales de caliza abiertos y cerrados, barreras reactivas permeables, bioprocesos anaerobios (para lagos mineros), entre otros.

a) Drenaje anóxico calizo (DAC)

Consiste en un hueco relleno con grava caliza u otro material calcáreo, este hueco es sellado con una capa de tierra arcillosa y una geomembrana impermeable con el fin de anular el contacto del aire con el residuo líquido a

tratar. El DAM se hace circular por el interior del hueco para lograr que se disuelva la caliza, generando alcalinidad ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$) y elevando el pH del residuo líquido (Aduvire, 2006).

Este sistema ha mostrado ser un mecanismo efectivo para eliminar hierro y generar alcalinidad, cuando el DAM es transportado por alguna distancia antes o durante el tratamiento (CMC, 2002).

Estos sistemas son efectivos cuando son localizados sobre pendientes $\geq 20\%$, ya que la alta velocidad de los flujos y la turbulencia generan una acción abrasiva que eleva el rendimiento de los canales, manteniendo los precipitados formados en suspensión y desplaza el hierro sobre el material calizo (CMC, 2002).

Al presentarse ausencia de oxígeno, es necesario evitar la precipitación de hidróxidos y carbonatos, para evitar que se recubra la grava caliza, manteniendo su eficiencia como generadora de alcalinidad (López et al., 2002). Estos sistemas son apropiados para tratar DAM con escaso oxígeno disuelto ($< 2 \text{ mg/L}$) y contenidos de Fe^{3+} y Al^{3+} inferiores a 1 mg/L (Aduvire, 2006).

b) Humedales

Estas estrategias promueven los procesos biogeoquímicos (reacción química y biológica natural) en el sistema de tratamiento, y no en el cuerpo de recepción de los residuos líquidos. Favorecen el contacto entre los residuos líquidos contaminados y el oxígeno, empleando plantas acuáticas que liberan oxígeno por sus raíces y rizomas; para optimizar esta estrategia, la lámina del residuo líquido en tratamiento no debe superar los 30 cm (Aduvire, 2006).

Los humedales cuentan con varios procesos biogeoquímicos para atenuar la acidez y retener metales pesados. Sin embargo, el efecto más simple es remover metales en el sustrato, se aumenta el pH por acción de los insumos alcalinos, y reducción de sulfatos (CMC, 2002).

Cuando el sustrato es oxigenado se ayuda a la formación de un hábitat óptimo para el desarrollo de colonias de bacterias catalizadoras en reacciones de oxidación, transformando por ejemplo Fe^{2+} a Fe^{3+} (Aduvire, 2006).

La carga volumétrica se relaciona con las moles de H_2S generado por m^3 de sustrato (0,3 moles por m^3). El H_2S reaccionará con igual cantidad de moles de metales disueltos. La carga superficial es definida como la superficie necesaria para tamponar a rangos de pH entre 6 y 8 (López et al., 2002).

En las balsas orgánicas el tiempo de retención debe permitir la difusión de la alcalinidad generada, siendo la carga de acidez el principal factor en este tipo de estrategias (López et al., 2002).

2.3 SISTEMA TIPO SUSTRATO ALCALINO DISPERSO

El tratamiento tipo sustrato alcalino disperso (DAS, por sus siglas en inglés), es un sistema pasivo que mejoran la calidad del agua sin el uso de reactivos sintéticos. No es necesaria energía externa ni mantenimiento frecuente (aunque regular). Es una opción económica para descontaminar el DAM (Rötting et al., 2015).

El sistema DAS fue desarrollado debido a la incapacidad de otros sistemas para tratar el DAM con elevadas concentraciones metálicas, en especial con elevada concentración de aluminio (Caraballo et al., 2010). Otro inconveniente que presentan los sistemas pasivos es la pérdida de reactividad y problemas de obstrucción (Rötting et al., 2008b).

El sistema DAS ha sido evaluado con éxito tanto en experiencias de laboratorio como en ensayos de campo, mostrando en todos los casos elevadas eficiencias en la remoción de metales pesados (mayor al 90%) proveniente de drenajes ácidos de mina, teniendo elevados rendimientos químicos e hidráulicos (Caraballo et al., 2009 y 2010; Macías et al., 2012; Rötting et al., 2008b).

El sistema DAS es un sistema de filtros formados por reactivos alcalinos de grano fino ($CaCO_3$ y MgO), mezclados en composición volumétrica con un material inerte y grueso de superficie alta (virutas de madera). De manera que la superficie de la matriz inerte está parcialmente cubierta con la sustancia reactiva (Rötting et al., 2008a). Al final de cada filtro se coloca una capa drenante de cuarzo para simular el proceso de laguna natural oxidante de hierro (Caraballo et al., 2010).

El material alcalino al tener un tamaño de grano pequeño proporciona alcalinidad al DAM para facilitar la precipitación de los metales presentes. Además, proporciona una superficie reactiva mayor que la misma cantidad de virutas de madera, aumentando la reactividad del sistema DAS. Mientras que, las virutas de madera al ser partículas gruesas proporcionan grandes poros al sistema y alta permeabilidad, por lo que separan los granos individuales del sustrato alcalino. De esta manera los precipitados de metales no llenan todo el espacio de poros entre los granos, esto retrasa los problemas de obstrucción (Rötting et al., 2008a).

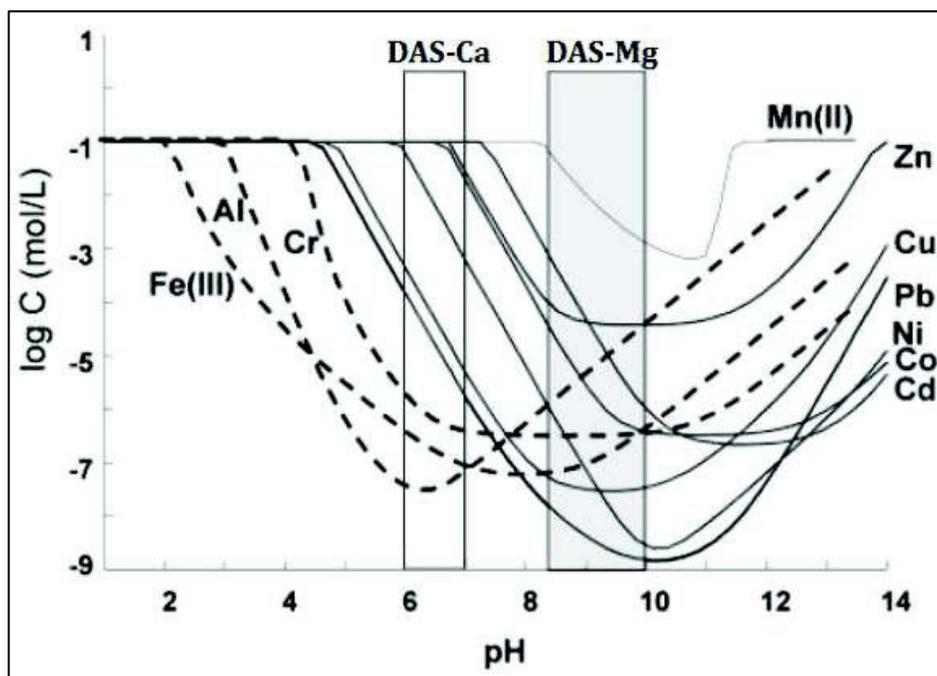
Con el fin de obtener altos rendimientos de retención de metales, o su total eliminación, en el sistema DAS se usan dos columnas en serie. La primera columna se denomina DAS-Ca, ya que presenta una mezcla de carbonato de calcio con virutas de madera; mientras que, la segunda columna es denominada DAS-Mg, por su composición de óxido de magnesio con virutas de madera (Rötting et al., 2015).

2.3.1 SOLUBILIDAD DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS

La Figura 2.6 muestra la solubilidad teórica que tienen los hidróxidos metálicos sometidos a un DAS en función del pH. Las líneas muestran el mínimo de solubilidad para un valor de pH específico. Para el caso de metales trivalentes se observa que precipitan a valores de pH menores que para el caso de los divalentes. Los rectángulos muestran los valores de operación de pH del sistema, tanto para el DAS-Ca, como para el DAS-Mg (Cortina et al., 2003).

Valores altos de pH incrementan la solubilidad de hidróxidos metálicos. En la Figura 2.6 se observa que metales divalentes experimentan sus máximas precipitaciones para pH mayor a 8. Metales como el cromo (Cr) y zinc (Zn) al ser anfóteros (actúan como ácido o como base según la sustancia con la que reacciona), son solubles tanto en condiciones ácidas como básicas (Guayasamín, 2016).

FIGURA 2.6 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METAL EN EQUILIBRIO CON EL HIDRÓXIDO METÁLICO



FUENTE: Cortina et al., (2003).

2.3.2 FUNCIONAMIENTO DAS-Ca

El DAS-Ca es un filtro tipo lecho de empaquetado, el cual contiene una mezcla con 75-80% (v/v) de virutas de madera y 25-20% (v/v) de piedra caliza como fuente de carbonato de calcio (Rötting et al., 2008a; Rötting et al., 2015). El filtro posee un sobrenadante cuya altura debe ser considerada de acuerdo a cada caso de tratamiento y su respectiva altura de seguridad. Posterior al tratamiento de este filtro, se colocan una o dos piscinas de decantación con oxidación por cascadas (Rötting et al., 2008b).

Las virutas de madera (2cm de largo y 1mm de grosor) proporcionan una elevada conductividad hidráulica al sistema, reduciendo los problemas de pérdida de permeabilidad debido a la precipitación de metales (Caraballo et al., 2010).

Por otro lado, el pequeño tamaño de los granos de piedra caliza ($d_{50}=1.2$ mm $d_{100}=5$ mm) proporciona una superficie específica, tal que reduce la pasivación del material e incrementa la capacidad de reacción del filtro (Rötting et al., 2008b).

El uso de piedra caliza en el sistema favorece y maximiza la oxidación de Fe^{2+} y la hidrólisis de Fe^{3+} para su posterior precipitación (Guayasamín, 2016). En la experiencia de laboratorio de Rötting et al. (2008a) se comprueba que el Fe^{3+} precipita en los primeros centímetros de la columna del DAS-Ca, probablemente como schwertmanita, la que se transforma posteriormente en goethite. Para el caso del aluminio Al^{3+} , éste es retenido en una profundidad mayor de la columna como hidroxisulfatos.

La precipitación de metales divalentes es escasa en este filtro, ya que el uso de carbonato de calcio sube el pH del drenaje ácido de mina (DAM) hasta valores de 7, siendo un potencial insuficiente para precipitar dichos metales como se observa en la Figura 2.6 (Cortina et al., 2003).

Otro inconveniente para la precipitación de metales divalentes es la pronta saturación del filtro por parte de metales como el Al^{3+} , Fe^{3+} . Este caso sucede cuando el drenaje ácido de mina tiene elevada carga metálica (Rötting et al., 2008a).

Para solucionar la escasa precipitación de metales divalentes en esta columna, a continuación del filtro DAS-Ca se añade una segunda columna, denominada DAS-Mg.

2.3.3 FUNCIONAMIENTO DAS-Mg

El DAS-Mg al igual que el DAS-Ca, es un filtro tipo lecho de empaquetado, el cual contiene una mezcla con 12,5% (v/v) de virutas de madera y 87,5% (v/v) de óxido de magnesio MgO (Rötting et al., 2008c). El filtro posee un sobrenadante cuya altura debe ser considerada de acuerdo a cada tratamiento, y su respectiva altura de seguridad. Posterior al tratamiento de este filtro, se colocan una o dos piscinas de decantación con oxidación por medio de cascadas (Rötting et al., 2008b).

Como en el caso del DAS-Ca, las virutas de madera se usan de 2 cm de largo y 1 mm de grosor, con el fin de proporcionar una elevada conductividad hidráulica al sistema. Este material reduce también los problemas de pérdida de permeabilidad debido a la precipitación de metales, eliminando problemas de encapsulamiento (Caraballo et al., 2010).

Experiencias previas, han demostrado que el uso de magnesia cáustica (MgO), facilita la precipitación de metales divalentes. En este filtro también tenemos un aumento de pH, llegando hasta valores superiores a 8 (Rötting et al., 2008a). En la Figura 2.6 se puede observar que se da la precipitación de metales divalentes como zinc (Zn), manganeso (Mn), níquel (Ni), cobalto (Co) y cadmio (Cd), para valores de pH de 8-9 (Cortina et al., 2003).

En un estudio realizado por Rötting et al. (2008a) se realizó dos tratamientos en paralelo, una mezcla de virutas de madera con diferentes tamaños de grano de MgO. En los dos casos de estudio se dieron altos porcentajes de remoción de metales divalente, pero para el filtro que tenía tamaño de grano pequeño (~0,15 mm) se tuvo una disolución más rápida, siendo éste el sistema óptimo.

Generalmente el 95% del MgO utilizado se consume en la zona donde se acumula Zn y Mn. Los granos finos pueden disolverse casi completamente antes de que la capa creciente de precipitados los pasive; mientras que, el taponamiento es impedido por los grandes poros de la matriz inerte gruesa que proporcionan las virutas de madera (Rötting et al., 2008a).

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Las muestras del drenaje ácido de mina (DAM) fueron obtenidas del Distrito Minero Zaruma-Portovelo, las cuales estaban almacenadas bajo condiciones de temperatura ambiente en recipientes de 20 L, los cuales se encontraban en el Centro de Investigación y Control Ambiental CICAM-EPN. Las muestras presentaban una coloración amarilla oscura, color ladrillo.

La muestra del DAM previo a ser analizada se registró en el CICAM-EPN, donde se tomó lectura de su temperatura (18 °C) y se le asignó el código interno **M-621**.

Una vez ingresada la muestra se procedió a realizar los análisis de laboratorio, con el fin de caracterizar la muestra del DAM y poder tener claro los niveles de contaminación que ésta tiene, previo al tratamiento. Los parámetros analizados sirven también para realizar cálculos analíticos y determinar los porcentajes de retención de metales del sistema de filtros de tratamiento tipo sustrato alcalino disperso (DAS). De esta manera, se puede determinar la eficiencia de remoción del sistema de tratamiento propuesto, en cada filtro y en su efluente final.

Los parámetros a ser analizados se los divide en parámetros físico-químicos y concentración de metales. Dentro de los parámetros físico-químicos tenemos: pH, conductividad, dureza total, dureza cálcica, sulfuros y sulfatos. Mientras que, los metales analizados son los siguientes: aluminio, calcio, cobalto, cobre, hierro total, hierro soluble (Fe^{2+}), hierro férrico (Fe^{3+}), magnesio, manganeso, níquel, y zinc.

3.1.1 ANÁLISIS DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Los análisis físico-químicos se los realizó en el CICAM-EPN, de acuerdo a los procedimientos que se practican en dicho laboratorio, los cuales son descritos en

el Anexo 1. A continuación se detalla los parámetros analizados, mediante el tipo de procedimiento utilizado:

- Sulfuros, mediante espectrofotometría, método APHA 4500 S²⁻.
- Sulfatos, mediante espectrofotometría, método APHA 4500 SO₄²⁻.
- pH, mediante el uso de pH-metro, método APHA 4500-H (error de +/- 0,05).
- Conductividad, mediante el uso de un conductímetro, método APHA 2510-B
- Dureza total, mediante titulación, método APHA 2340 C.
- Dureza cálcica, mediante titulación, método APHA 3500-CaB.

Como caso especial, la concentración de sulfuros fue el primer parámetro en ser analizado, ya que éstos pueden ser volatilizados con facilidad, por lo que la muestra debe ser homogenizada suavemente previo a este análisis. Los demás parámetros fueron analizados indistintamente sin ninguna consideración extra, siguiendo las indicaciones de cada procedimiento.

3.1.2 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES

Los análisis de estos parámetros también fueron realizados en el CICAM-EPN. La concentración de metales fue analizada de acuerdo a los procedimientos descritos en el *Water Analysis Handbook* (HACH Company, 2000), dichos procedimientos se encuentran descritos en el Anexo 1. Los análisis fueron realizados mediante espectrofotometría, usando un espectrofotómetro modelo DR2800 marca HACH, de acuerdo a la norma APHA, AWWA, WEF (2005). Los parámetros analizados fueron los siguientes:

- Aluminio, método 8012.
- Calcio, método APHA 3500-CaB.
- Cobalto, método 8150.
- Cobre, método 8506.
- Hierro soluble, método 8146.
- Hierro total, método 8008.
- Magnesio, método APHA 2340 C.

- Manganeso, método 8034.
- Níquel, método 8150.
- Zinc, método 8009.

La determinación de los parámetros mencionados se lo realizó indistintamente, sin consideración especial, siguiendo los procedimientos de cada método para los diferentes metales analizados.

3.2 MONTAJE Y OPERACIÓN DEL SISTEMA TIPO SUSTRATO ALCALINO DISPERSO

Se usaron dos columnas de metacrilato, las cuales fueron conectadas en serie con una piscina de decantación intermedia. El sistema de tratamiento se operó con un caudal de 1 L/día, operando con un tiempo de retención total del sistema de 8 días.

El caudal fue generado por gravedad y controlado mediante equipo de venocllisis, dicho sistema de tratamiento se puede observar en la Figura 3.1.

Previo al ingreso del DAM al sistema de tratamiento tipo DAS se colocó una piscina de aireación natural, con el objetivo de favorecer procesos de oxidación como en el caso de la piscina decantadora intermedia entre el filtro DAS-Ca y el DAS-Mg.

El tratamiento tuvo una duración de tres meses, para los cuales se utilizó una cantidad de 90 litros de drenaje ácido de mina (DAM) proveniente del Distrito Minero Zaruma-Portovelo (DMZP), esta cantidad de muestra se encontraba almacenada en el Centro de Investigación y Control Ambiental CICAM-EPN, a temperatura ambiente, condiciones que no afectan la muestra para determinar los parámetros especificados. La muestra fue tomada el 05 de noviembre de 2015, en la mina abandonada Pachapamba, la muestra corresponde a una época seca en la región de dicha mina.

FIGURA 3.1 SISTEMA DE TRATAMIENTO PROPUESTO TIPO DAS

ELABORACIÓN: Cisneros (2017).

3.2.1 DAS-Ca

El funcionamiento de la columna DAS-Ca se basa en la adición de carbonato de calcio mezclado en composición volumétrica con virutas de madera, este sustrato proporciona un medio para la precipitación de metales trivalentes como aluminio y hierro férrico, los cuales precipitan en su totalidad; mientras que existe una precipitación parcial de metales divalentes como el manganeso, cobre y níquel. Las precipitaciones de los metales se da en esta columna debido a que el sustrato presente eleva el pH a valores de 6 (Guayasamín, 2016).

Para el sistema de tratamiento presentado en esta investigación se usó cáscaras de huevo como fuente de carbonato de calcio. Se usó este sustrato alcalino ya que según estudios previos como el de Yamamoto et al. (2016), determina que

existe un 96% de carbonato de calcio en las cáscaras de huevo de gallina. Además, tienen un costo cero porque se pueden obtener como desecho de distintas industrias, sobre todo las alimenticias, así como, de negocios de venta de alimentos como restaurantes, panaderías y pastelerías.

Para esta investigación las cáscaras de huevos de gallina fueron obtenidas de un restaurante de desayunos, las cuales pasaron por un proceso antes de ser usadas en el filtro del sistema DAS-Ca. El proceso como registro fotográfico se lo puede observar en el Anexo 2, y se lo detalla a continuación:

- Como primer paso del proceso se retiró la membrana interior que tienen las cáscaras, para evitar posibles interferencias en el tratamiento que pueden ser causadas por las proteínas de la membrana.
- Posterior a esto, las cáscaras fueron secadas por tres días a temperatura ambiente.
- Una vez secas, se procedió a triturarlas hasta polvo en un molino.
- Por último, el polvo obtenido del proceso de molienda fue ingresado en una estufa por dos horas a una temperatura de 105 °C, para eliminar posible presencia de *salmonella* (Yamamoto et al., 1996), y evitar un contagio biológico en el tratamiento de retención de metales.

Una vez concluido el proceso anteriormente descrito, se procedió a ensamblar el filtro del DAS-Ca, para el cual se usó una mezcla en composición volumétrica del 25% de cáscaras de huevo en polvo y un 75% de virutas de madera con una dimensión no mayor a 2 cm. La composición y peso de los materiales usados para ensamblar este filtro se pueden observar en la Tabla 3.1.

En el fondo del filtro, al final de la mezcla de sustrato alcalino se colocó una capa drenante de cuarzo. Para terminar con el proceso, se generó un sobrenadante en el filtro, el cual tuvo una altura de 6,5 cm. En la Figura 3.2 se puede observar el filtro DAS-Ca que se operó en el tratamiento.

El tiempo de retención que se operó en este filtro fue de 2,2 días. Las dimensiones del sistema DAS-Ca se pueden observar en la Figura 3.3.

TABLA 3.1 VOLUMEN Y PESOS DE LOS MATERIALES USADOS EN EL SISTEMA DAS-Ca

Material	Volumen (cm ³)	Peso (g)
Cáscaras de huevo	400	546,68
Virutas de madera	1200	149,80
Cuarzo	230	338,22

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

FIGURA 3.2 FILTRO DAS-Ca

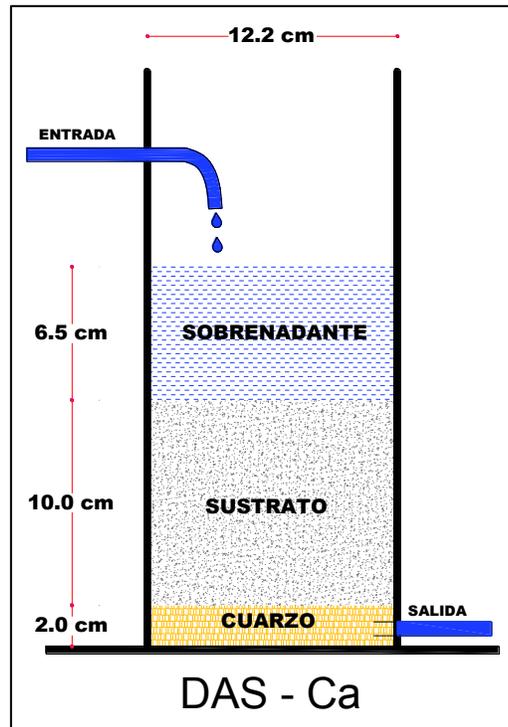


ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Las cáscaras de huevo y las virutas fueron mezcladas con el fin de obtener un sustrato homogéneo, en el cual se pueda dar un adecuado funcionamiento del sistema de tratamiento para retener metales trivalentes. Las virutas de madera proporcionan una elevada conductividad hidráulica al sistema, reduciendo los problemas de pérdida de permeabilidad; mientras que, el pequeño tamaño de los

granos de piedra caliza proporciona una superficie específica, tal que reduce la pasivación del material e incrementa la capacidad de reacción del filtro.

FIGURA 3.3 DIMENSIONES DEL SISTEMA DAS-Ca



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

El efluente de este tratamiento fue conectado a una piscina de decantación donde se generó aireación natural, para favorecer procesos de oxidación. La piscina tuvo una altura de 8,5 cm y un diámetro de 17 cm, por lo que el tiempo de retención en la piscina decantadora fue de 3,6 días.

3.2.2 DAS-Mg

Para seguir con el tratamiento, el efluente de la piscina de decantación es conectado al filtro del sistema DAS-Mg, en el cual se precipitan metales divalentes como cobalto, cobre, hierro soluble, manganeso, níquel, zinc, entre otros. La precipitación de metales en este filtro se produce debido a que el sustrato alcalino

usado (MgO) eleva el pH a valores de 8, potencial óptimo para la precipitación de metales divalentes, como se puede observar en la Figura 2.9.

Con el fin de ensamblar un filtro DAS-Mg adecuado y eficiente para el tratamiento, se usó óxido de magnesio de grado técnico (90% de pureza), ya que el costo de este reactivo es menor a uno de grado puro, la mitad aproximadamente. El óxido de magnesio usado en este tratamiento, fue adquirido en la empresa HR, cuyo certificado se puede observar en el Anexo 3.

Se usaron virutas de madera de similares dimensiones que en el DAS-Ca, pero para el caso del DAS-Mg su composición volumétrica en el filtro es diferente que en el caso anterior, su volumen corresponde al 87,5% (v/v) del sustrato alcalino, mientras que, el óxido de magnesio (MgO) ocupa un 12,5 % (v/v) de dicho sustrato. La composición y pesos de los materiales usados en este filtro se pueden observar en la Tabla 3.2.

TABLA 3.2 VOLUMEN Y PESOS DE LOS MATERIALES USADOS EN EL SISTEMA DAS-Mg

Material	Volumen (cm ³)	Peso (g)
Óxido de magnesio	150	31,66
Virutas de madera	1200	148,01
Cuarzo	230	338,75

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Se operó este filtro con un tiempo de retención de 2,2 días, para un caudal de 1 L/día. Las dimensiones del filtro se pueden observar en la Figura 3.5.

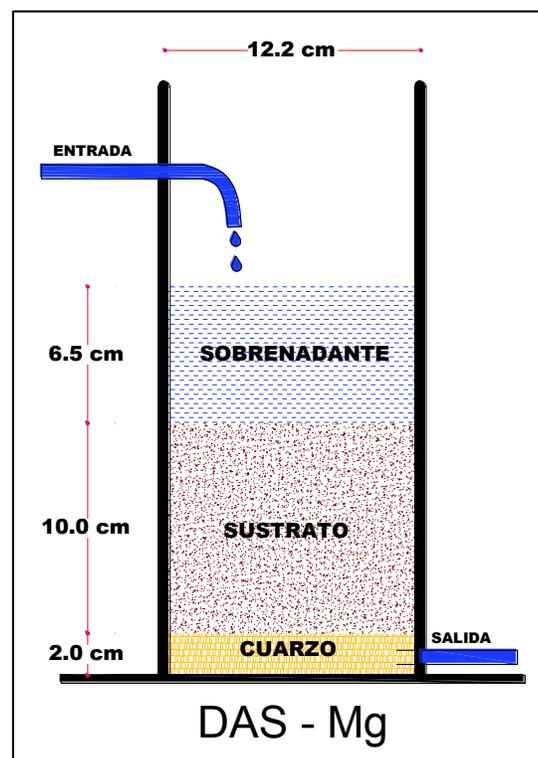
La mezcla de virutas de madera con el óxido de magnesio se dio con el fin de obtener un filtro homogéneo. Las virutas de madera se usan con el fin de proporcionar al sistema una elevada conductividad hidráulica, eliminando problemas de encapsulamiento; mientras que, el uso de óxido de magnesio eleva el pH del agua en tratamiento, facilitando la precipitación de metales divalentes.

FIGURA 3.4 FILTRO DAS-Mg



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

FIGURA 3.5 DIMENSIONES DEL SISTEMA DAS-Mg



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

De igual manera, se usó una columna de metacrilato de 12,2 cm de diámetro y se colocó una capa drenante de cuarzo al final de la mezcla de MgO y virutas de madera. Se generó un sobrenadante de 6,5 cm. En la Figura 3.4 se puede observar el filtro DAS-Mg que se operó en el sistema de tratamiento.

El efluente que se genera de este filtro es considerado como efluente del tratamiento, por lo que se realizaron los respectivos análisis con el fin de caracterizar el efluente, y determinar si se lo puede descargar a cuerpos de agua dulce.

El sistema de tipo sustrato alcalino disperso inició el tratamiento el jueves 01 de junio de 2017, la Figura 3.6 muestra el sistema que trató un caudal de 1 L/día con un tiempo de retención de 8 días, usando en total 90 litros de drenaje ácido de mina proveniente del Distrito Minero Zaruma Portovelo. El tratamiento culminó el viernes 25 de agosto de 2017, día del último muestreo (muestreo 6).

FIGURA 3.6 SISTEMA DE TRATAMIENTO TIPO SUSTRATO ALCALINO DISPERSO PROPUESTO EN ESTA INVESTIGACIÓN



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS A LO LARGO DEL TRATAMIENTO

3.3.1 TOMA DE MUESTRAS

Las muestras fueron tomadas con una frecuencia de 15 días desde el inicio del tratamiento, hasta los tres meses en su culminación. Las fechas de muestreo que se realizaron se las puede observar en la Tabla 3.3. En cada fecha de muestreo se analizaron cuatro puntos de interés con el fin de determinar la evolución del sistema a lo largo del tratamiento, así como su evolución a lo largo del tiempo. En la Figura 3.7 se pueden observar las 4 muestras del tratamiento con sus respectivos códigos, las muestras corresponden al muestreo 3.

TABLA 3.3 FECHAS DE MUESTREO REALIZADAS CON SUS RESPECTIVOS CÓDIGOS ASIGNADOS POR EL CICAM-EPN

	Fecha	Códigos de muestras			
		P1	P2	P3	P4
Inicio del tratamiento	31-mayo-2017	-	-	-	-
Muestreo 1	16-junio-2017	M-622	M-623	M-624	M-625
Muestreo 2	30-junio-2017	M-645	M-646	M-647	M-648
Muestreo 3	14-julio-2017	M-672	M-673	M-674	M-675
Muestreo 4	28-julio-2017	M-695	M-696	M-697	M-698
Muestreo 5	11-agosto-2017	M-714	M-715	M-716	M-717
Muestreo 6	25-agosto-2017	M-737	M-738	M-739	M-740

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Los cuatro puntos de muestreo se denominaron P1, P2, P3, y P4, donde:

- **P1:** es el sobrenadante que se genera en el DAS-Ca. Su muestra fue obtenida con un vaso de precipitación y colocada en una botella de plástico (PET).
- **P2:** se denomina al efluente del DAS-Ca. Su muestra fue obtenida directamente a la salida del filtro, antes de que el efluente llegue a la piscina de decantación.

- **P3:** es el sobrenadante que se encuentra en el DAS-Mg. La muestra fue obtenida por medio de un vaso de precipitación para colocarla en una botella de plástico (PET).
- **P4:** se denomina al efluente del DAS-Mg, que a la vez es el efluente del sistema de tratamiento. La muestra fue obtenida de manera directa a la salida del filtro.

Las 24 muestras que se obtuvieron a lo largo del tratamiento fueron ingresadas al CICAM-EPN, donde se les asignó un código interno del laboratorio, los códigos asignados para cada muestra se los puede observar en la Tabla 3.3.

FIGURA 3.7 MUESTRAS TOMADAS DEL TRATAMIENTO CON SUS CÓDIGOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

3.3.2 ANÁLISIS DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Los análisis que se realizaron a las 24 muestras que se obtuvieron durante todo el tratamiento, fueron los mismos que se hicieron para la caracterización de la muestra, esto con el fin de ver el avance de cada parámetro en la línea del tratamiento, y observar la evolución de cada parámetro con el avance del tiempo, durante los tres meses del tratamiento.

Los parámetros analizados fueron: sulfuros, sulfatos, pH, conductividad, dureza total y dureza cálcica. La determinación de sulfuros en las muestras fue el primer análisis realizado, ya que éstos pueden volatilizarse con facilidad.

Los análisis fueron realizados en el CICAM-EPN, siguiendo los métodos que se realizan dentro del laboratorio. A continuación podemos ver los parámetros analizados con los respectivos métodos de análisis empleados.

- Sulfuros, método APHA 4500 S²⁻, para el cual se usó un espectrofotómetro con un rango de detección del equipo entre 5-800 µg/L para una longitud de onda de $\lambda=665$ nm.
- Sulfatos, método APHA 4500 SO₄²⁻, mediante el uso de espectrofotómetro con un rango de detección del equipo entre 2-70 mg/L para una longitud de onda de $\lambda=450$ nm.
- pH, método APHA 4500-H, mediante el uso de pH-metro.
- Conductividad, método APHA 2510-B, mediante el uso de un conductímetro.
- Dureza total, método APHA 2340 C, mediante titulación.
- Dureza cálcica, método APHA 3500-CaB, mediante titulación.

3.3.3 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES

Las 24 muestras que se obtuvieron en el transcurso del tratamiento fueron analizadas de acuerdo a los metales que se caracterizaron en la muestra inicial de drenaje ácido de mina, con el fin de determinar los porcentajes de retención que tiene el sistema de tratamiento tipo DAS.

La precipitación de metales se da de acuerdo a los niveles de pH, al tener dos filtros diferentes conectados en serie, se van a tener diferentes valores de pH, por lo que se realizaron cuatro puntos de muestro a lo largo del tratamiento para observar en que puntos son retenidos los diferentes metales analizados, ya que se analizaron tanto metales divalentes como trivalentes.

Los análisis se realizaron en el CICAM, donde se siguieron protocolos establecidos para cada parámetro según Métodos HACH descritos en la Tabla

3.4. Los metales analizados se realizaron mediante espectrofotometría, con el uso de un espectrofotómetro marca HACH modelo DR2800. La Tabla 3.4 muestra los metales analizados con su respectivo rango método y rango de detección del equipo.

TABLA 3.4 MÉTODO, RANGO DE DETECCIÓN, Y LONGITUD DE ONDA EMPLEADOS PARA CADA METAL ANALIZADO

Metal analizado	Método HACH	Rango de detección (mg/L)	Longitud de onda (nm)
Aluminio, Al ³⁺	8012	0,008-0,800	522
Cobalto, Co ²⁺	8150	0,01-2,00	620
Cobre, Cu ²⁺	8506	0,04-5,00	560
Hierro total, Fe _T	8008	0,02-3,00	510
Hierro soluble, Fe ²⁺	8146	0,02-3,00	510
Manganeso, Mn ²⁺	8034	0,006-0,700	560
Niquel, Ni ²⁺	8150	0,006-1,000	560
Zinc, Zn ²⁺	8009	0,01-3,00	620

FUENTE: HACH Company, (2000).

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Además de los metales descritos en la Tabla 3.4 se analizaron metales como hierro férrico (Fe³⁺), Calcio (Ca²⁺), y Magnesio (Mg²⁺), los cuales fueron obtenidos de acuerdo a cálculos matemáticos, a partir de los análisis realizados.

La eficiencia de remoción de metales fue analizada de acuerdo a la ecuación 3.1, en la cual intervienen las concentraciones iniciales del tratamiento y las concentraciones del punto P4 del tratamiento, es decir, el efluente final del sistema de tratamiento tipo DAS.

$$R = \frac{C_{DAM} - C_{efluente}}{C_{DAM}} * 100 \quad [3.1]$$

Donde,

R: eficiencia de remoción del sistema (%).

C_{DAM} : Concentración del metal en el drenaje ácido de mina (mg/L).

$C_{efluente}$: Concentración del metal en el efluente final del sistema DAS (mg/L).

3.4 CATEGORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS

Una vez terminado los tres meses de tratamiento en el sistema tipo DAS se analizaron los residuos generados en base a ensayos de lixiviación, con el fin de categorizarlos y poder determinar un destino final apropiado.

Los residuos sólidos generados comprenden los sustratos que forman parte de los filtros DAS-Ca y DAS-Mg, se realizó para cada uno el ensayo de lixiviación EN-12457-2 propuesto por la European Committee of Standardization (2002).

El procedimiento que se realizó es el siguiente:

- Se recolectó los residuos de cada filtro y se los colocó en crisoles.
- Los crisoles fueron ingresados a una estufa por 24 horas a 40 °C, con el fin de secar las muestras
- Una vez secadas las muestras, se las trituró en un mortero de cerámica.
- Las muestras fueron tamizadas con un tamiz de poro de 2 mm.
- Se pesó 50 gramos de cada muestra obtenida.
- Se pesó 500 gramos de agua desionizada.
- La muestra sólida y la líquida se agitó por 24 horas a 10 rpm.
- Los sobrenadantes generados fueron filtrados a través de filtros de 0,45 μm .

Al final del proceso se obtuvieron dos muestras: DAS-Ca y DAS-Mg. Los parámetros que se analizaron en estas muestras son los siguientes: cobre (Cu^{2+}), cobalto (Co^{2+}), níquel (Ni^{2+}), y zinc (Zn^{2+}). Estos parámetros permitirán clasificar a los residuos generados y determinar su disposición final, de acuerdo a los rangos establecidos por la European Committee of Standardization (2002).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DRENAJE ÁCIDO DE MINA

La caracterización de la muestra se la realizó con el fin de determinar la concentración inicial para cada parámetro del drenaje ácido de mina (DAM). Además, los datos servirán para poder determinar la eficiencia de remoción de metales que tiene el sistema de tratamiento propuesto tipo sustrato alcalino disperso DAS.

4.1.1 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Los resultados de los parámetros físico-químicos realizados se los presenta en la Tabla 4.1, la cual muestra el reporte del equipo de medición y la dilución hecha para cada muestra, según corresponda. El informe de resultados emitido por el Centro de Investigación y Control Ambiental CICAM-EPN se lo puede observar en el Anexo 4. El código de la muestra de drenaje ácido de mina es M-621.

TABLA 4.1 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALIZADOS EN EL DAM

PARÁMETRO	UNIDAD	LECTURA	DILUCIÓN	REPORTE
Conductividad	mS/cm	2,670	-	2,67
Dureza total	mg(CaCO ₃)/L	0,244	5/250	12,20
Dureza cálcica	mg(CaCO ₃)/L	0,048	5/250	2,44
Dureza magnésica	mg(CaCO ₃)/L	0,196	5/250	9,75
pH	-	3,500	-	3,50
Sulfatos	mg/L	38	5/250	1 900
Sulfuros	µg/L	848	-	848

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

La dureza magnésica no fue determinada mediante medición como los demás parámetros, ésta fue determinada mediante cálculos matemáticos, su determinación se hizo de acuerdo a la ecuación 4.1.

Determinación de dureza magnésica:

$$\text{Dureza Magnésica} = \text{Dureza Total} - \text{Dureza Cálcica} \quad [4.1]$$

$$\text{Dureza Magnésica} = 0,244 - 0,048 = 0,196 \text{ mg (CaCO}_3\text{)/L}$$

4.1.2 CONCENTRACIÓN DE METALES

La concentración obtenida para los metales analizados en el DAM se muestra en la Tabla 4.2, donde se puede observar la lectura del equipo junto con su dilución respectiva y el reporte de la concentración obtenida. Cabe mencionar que para el caso del hierro se realizó doble dilución, debido a la alta concentración de los mismos. El reporte del CICAM-EPN para estos análisis se lo puede observar en el Anexo 4, los datos corresponden a M-621.

TABLA 4.2 CONCENTRACIÓN DE METALES ANALIZADOS EN EL DAM

PARÁMETRO		UNIDAD	LECTURA	DILUCIÓN	REPORTE
Aluminio	Al ³⁺	mg/L	0,769	10/250	19,23
Calcio	Ca ²⁺	mg/L	1,960	5/250	98,00
Cobalto	Co ²⁺	mg/L	0,084	5/50	0,84
Cobre	Cu ²⁺	mg/L	2,940	40/100	7,35
Hierro total	Fe _T	mg/L	1,650	5/250 (20/100)	412,50
Hierro férrico	Fe ³⁺	mg/L	0,720	5/250 (20/100)	180,00
Hierro soluble	Fe ²⁺	mg/L	0,930	5/250 (20/100)	232,50
Magnesio	Mg ²⁺	mg/L	4,740	5/250	237,00
Manganeso	Mn ²⁺	mg/L	0,209	5/250	10,45
Níquel	Ni ²⁺	mg/L	0,062	5/50	0,62
Zinc	Zn ²⁺	mg/L	0,410	5/250	20,50

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Los datos que muestra la Tabla 4.2 servirán para calcular la eficiencia de remoción de metales del sistema de tratamiento propuesto tipo DAS.

Para el caso de metales como el hierro férrico, calcio y magnesio; no fueron obtenidos directamente de una medición, éstos fueron obtenidos a partir de cálculos matemáticos, los cuales se muestran en las ecuaciones 4.2, 4.3, y 4.4.

Determinación de Calcio:

$$[Ca^{2+}] = Dureza\ C\acute{a}lcica * 40,080 \quad [4.2]$$

$$[Ca^{2+}] = 0,048 * 40,080 = 1,96\ mg/L$$

Determinación de Hierro férrico:

$$[Fe^{3+}] = [Fe_T] - [Fe^{2+}] \quad [4.3]$$

$$[Fe^{3+}] = 1,65 - 0,93 = 0,72\ mg/L$$

Determinación de Manganeso:

$$[Mg^{2+}] = Dureza\ Magnésica * 24,305 \quad [4.4]$$

$$[Mg^{2+}] = 0,196 * 24,305 = 4,74\ mg/L$$

4.2 SISTEMA DE TRATAMIENTO TIPO DAS

Los parámetros analizados servirán para evaluar la eficiencia del tratamiento tipo DAS aplicado al drenaje ácido de mina proveniente del Distrito Minero Zaruma-Portovelo. La aplicabilidad de este sistema de filtros será estudiada de acuerdo a los resultados que se obtengan en el presente trabajo de investigación, por lo que es de vital importancia la variabilidad de parámetros analizados, como el tiempo de operación del sistema.

A continuación se muestran los resultados obtenidos durante un tiempo de operación del sistema de 3 meses, en los cuales se manejó un caudal de 1 L/día, con un tiempo de residencia de 8 días.

4.2.1 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Los parámetros físico-químicos que se analizaron son pH, conductividad, dureza cálcica, dureza total, sulfatos y sulfuros. Dichos parámetros sirven para analizar la evolución del sistema a lo largo de la línea de tratamiento durante los 3 meses de tratamiento.

4.2.1.1 pH

El pH es uno de los principales parámetros físico-químicos en el sistema, ya que la precipitación de los diferentes metales presentes en el drenaje ácido de mina se da de acuerdo a valores de pH específicos como se puede observar en la Figura 2.9 y como se lo explicó en el capítulo 2.

Los resultados obtenidos para los 6 muestreos realizados a lo largo del tratamiento se muestran en la Tabla 4.3, donde se puede ver los datos para los 4 puntos de muestreo realizados a lo largo del sistema de tratamiento tipo DAS.

TABLA 4.3 RESULTADOS DE pH OBTENIDOS EN LOS 6 MUESTREOS

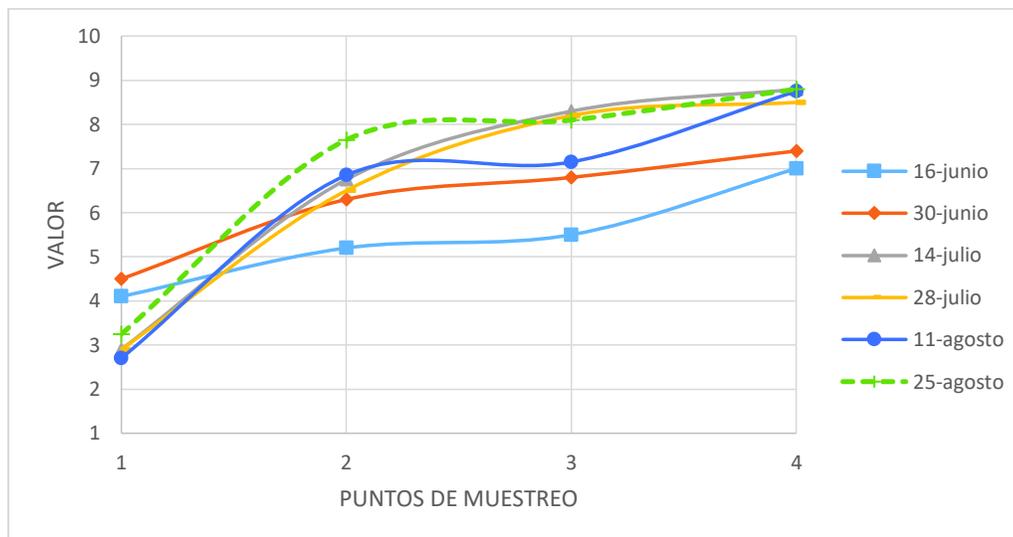
	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	4,10	4,50	2,90	2,90	2,70	3,25
P2	5,20	6,30	6,75	6,50	6,85	7,65
P3	5,50	6,80	8,30	8,20	7,15	8,10
P4	7,00	7,40	8,80	8,50	8,75	8,80

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

La evolución del pH en el tratamiento propuesto muestra un claro aumento del mismo, esto es producto del contacto que tiene el drenaje ácido de mina con los sustratos alcalinos presentes en el sistema tipo DAS.

Con el fin de interpretar de mejor manera los resultados obtenidos en la medición de pH de las muestras, se elaboró la Figura 4.1 que se muestra a continuación:

FIGURA 4.1 VALORES DE pH OBTENIDOS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

En primera instancia el contacto del drenaje ácido de mina (DAM) con las cáscaras de huevo del filtro DAS-Ca, eleva el valor de pH desde 3,50 que tiene el DAM, hasta valores entre 6-7 a la salida del mencionado filtro, datos que corresponden al punto 2 de muestreo. Este aumento del pH se debe a que las cáscaras de huevo son fuente de carbonato de calcio (CaCO_3), y al ser un material alcalino eleva el pH del agua por la liberación de iones OH^- que produce en la muestra de agua.

Según los estudios de Caraballo (2009), valores de pH de 6-7 favorecen la precipitación de metales como el hierro férrico (Fe^{3+}), este metal precipita en forma de *Schwertmanita*, la cual posteriormente se transforma en *Goethite*. El aluminio (Al^{3+}) por su parte, precipita a valores similares de pH que el Fe^{3+} , pero en la columna de tratamiento precipita a mayores profundidades en forma de hidroxisulfatos (Rötting et al., 2008a).

La segunda columna del sistema denominada DAS-Mg también genera un aumento en los niveles de pH del agua en tratamiento, la Figura 4.1 nos muestra que eleva el pH desde 6 a la salida del filtro DAS-Ca hasta niveles de 7-8 en el

efluente del tratamiento, estos valores corresponden a los muestreos realizados en el punto 4 del sistema DAS.

La adición de óxido de magnesio en la columna DAS-Mg eleva el pH debido a que ésta es una sustancia alcalina, como en el caso de las cáscaras de huevo. El aumento de pH en este filtro favorece la precipitación de metales divalentes como el Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , entre otros. Estos metales precipitan de acuerdo a la Figura 2.9 que corresponde a niveles de pH óptimos para su precipitación.

4.2.1.2 Conductividad

La conductividad en una solución líquida hace referencia a la capacidad que tiene para transmitir corriente eléctrica, y es igual al recíproco de la resistividad de la solución.

La conductividad depende de la concentración de iones que posee la muestra de agua que se tenga, además de: su concentración, temperatura, movilidad y valencia. Por ejemplo, soluciones de compuestos inorgánicos como aniones de cloruro, nitrato, sulfato y fosfato, son relativamente buenos conductores, mientras que, soluciones que contienen compuestos orgánicos que no se disocian son pobres conductores de corriente eléctrica, como en el caso de los aceites, fenoles, alcoholes y azúcares.

TABLA 4.4 RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD (mS/cm) OBTENIDOS EN LOS 6 MUESTREOS

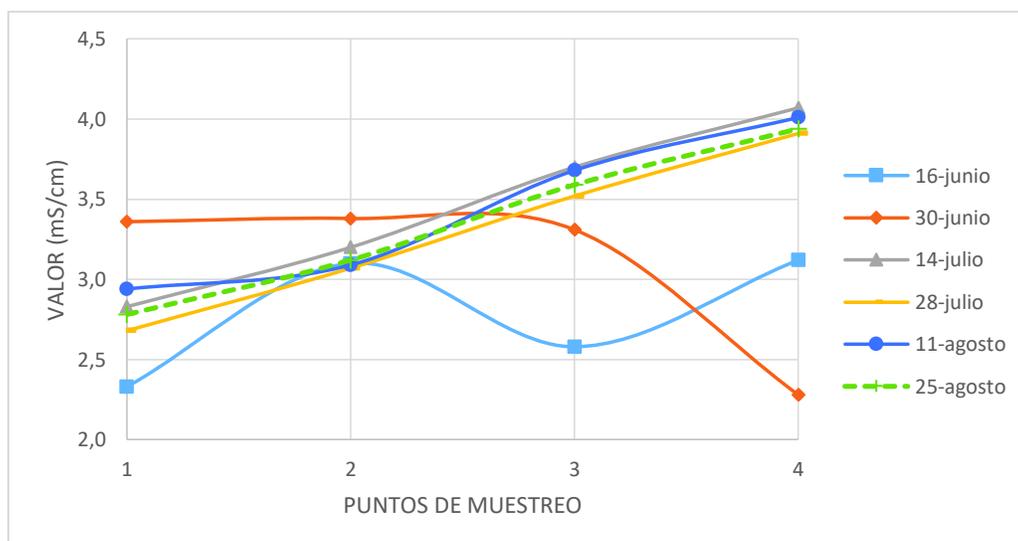
	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	2,33	3,36	2,83	2,68	2,94	2,78
P2	3,10	3,38	3,20	3,07	3,09	3,12
P3	2,58	3,31	3,70	3,52	3,68	3,59
P4	3,12	2,28	4,07	3,91	4,01	3,94

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos para los 6 muestreos realizados a lo largo del tratamiento, donde se puede ver los datos para los 4 puntos de muestreo realizados a lo largo de la línea de tratamiento tipo DAS.

Una adecuada interpretación de los resultados obtenidos en la Tabla 4.4 la podemos realizar mediante el análisis de la Figura 4.2, la cual se presenta a continuación:

FIGURA 4.2 VALORES DE CONDUCTIVIDAD OBTENIDOS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

En la Figura 4.2 se puede observar un claro aumento en los niveles de conductividad de las muestras analizadas, por lo que se espera un aumento en la concentración de iones, especialmente el aumento en la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} .

El aumento en la concentración de los iones analizados se debe a que los sustratos alcalinos añadidos a los filtros del sistema DAS son carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido de magnesio (MgO), y debido a procesos de hidrólisis que se producen en los filtros, se liberan iones de calcio y de magnesio al agua en tratamiento.

4.2.1.3 Dureza cálcica y calcio

Con el fin de determinar la variación en la concentración de Ca^{2+} se analizó la dureza total y la dureza cálcica que tiene el agua a lo largo de la línea de tratamiento. Es importante analizar estos iones ya que podrían explicar el aumento en la conductividad del agua en tratamiento.

La concentración de calcio en las cuatro muestras obtenidas en la línea de tratamiento fue determinada en base a la dureza cálcica que posee el agua, estos cálculos se los pudo realizar con el uso de la ecuación 4.2, cuyos resultados se los presenta en la Tabla 4.5.

TABLA 4.5 DUREZA CÁLCICA Y CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	DUREZA CÁLCICA (mg CaCO_3 /L)						CALCIO Ca^{2+} (mg/L)					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M1	M2	M3	M4	M5	M6
P1	1023	1025	976	681	1120	928	410	411	391	273	449	372
P2	1851	1562	2050	2143	2048	1951	742	626	821	859	821	782
P3	973	1659	1415	1412	1170	1073	390	665	567	566	469	430
P4	876	830	1659	1509	1073	1025	351	333	665	605	430	411

M: representa el número de muestreo realizado

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

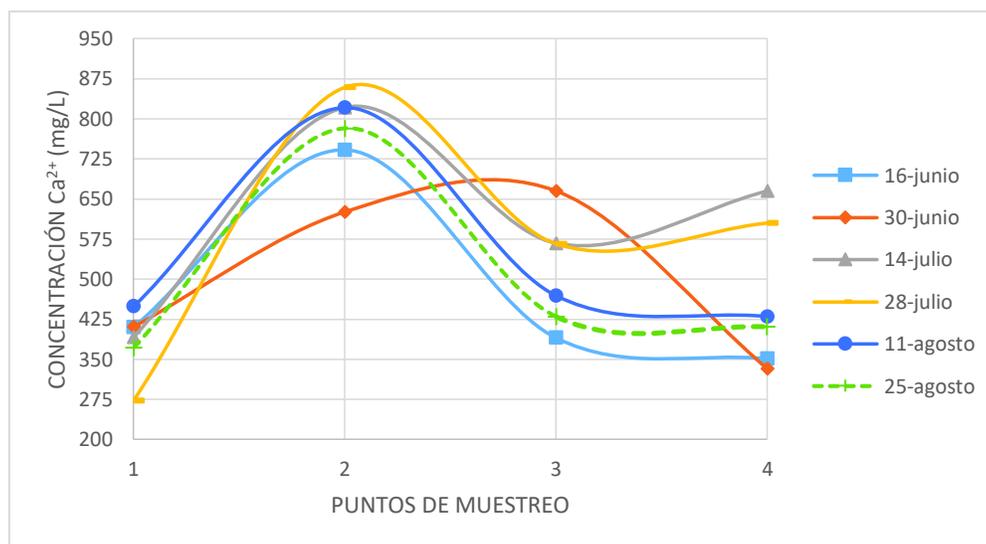
Con las concentraciones de calcio obtenidas en la Tabla 4.5 se puede realizar una gráfica de dispersión, en la cual se facilita la interpretación de la variación que tiene el ion Ca^{2+} .

La Figura 4.3 muestra la variación en la concentración de calcio que se tiene a lo largo de la línea de tratamiento del sistema tipo sustrato alcalino disperso DAS.

Se puede observar de forma general que en el efluente del DAS-Ca, punto 2 de la Figura 4.3, la concentración de calcio aumenta considerablemente, esto se debe que el uso en este filtro de cáscaras de huevo como fuente de carbonato de calcio está liberando calcio al agua en este punto del tratamiento; en cambio en el punto 3 corresponde al sobrenadante del DAS-Mg; sin embargo, en el efluente final del tratamiento, denominado como el punto 4, se puede observar que en la mayoría

de los muestreos existe un ligero aumento en la concentración, con respecto a la muestra del drenaje ácido de mina (DAM). Por esta razón se puede decir que este sistema no trató el calcio que tenía la muestra DAM, sino que se liberó calcio hacia el agua de tratamiento.

FIGURA 4.3 CONCENTRACIONES DE CALCIO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros (2017).

4.2.1.4 Dureza magnésica y magnesio

El incremento de conductividad en el agua tratada por el sistema tipo sustrato alcalino disperso (DAS), también puede ser explicado por el aumento en la concentración del ion magnesio (Mg^{2+}), por esta razón se considera importante analizar este parámetro.

La concentración de magnesio a lo largo de la línea de tratamiento, fue determinada en base a la dureza magnésica de las muestras. A su vez, la dureza magnésica fue calculada a partir de la dureza total y la dureza cálcica. La Tabla 4.6 muestra los resultados obtenidos en los análisis de dureza total de las muestras en la línea de tratamiento del sistema DAS.

TABLA 4.6 DUREZA TOTAL EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	DUREZA TOTAL (mg CaCO ₃ /L)					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
P1	2089	1952	1952	1853	1852	2002
P2	2991	2928	2830	3019	2875	2926
P3	2430	2928	3221	2777	2828	3562
P4	3159	2098	2684	2731	2591	1560

M: representa el número de muestreo realizado
ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

A partir de los análisis reflejados en la Tabla 4.6, se pudo determinar la dureza magnésica de las muestras, esto con la relación que tiene la dureza total con la cálcica y la magnésica; dicha relación se ve representada por la ecuación 4.1. Mientras que, el cálculo de la concentración de magnesio en las muestras se determinó de acuerdo a la ecuación 4.4. Los resultados obtenidos, tanto de dureza magnésica como de concentración de calcio se pueden observar en la Tabla 4.7 que se presenta a continuación:

TABLA 4.7 DUREZA MAGNÉSICA Y CONCENTRACIÓN DE MAGNESIO EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

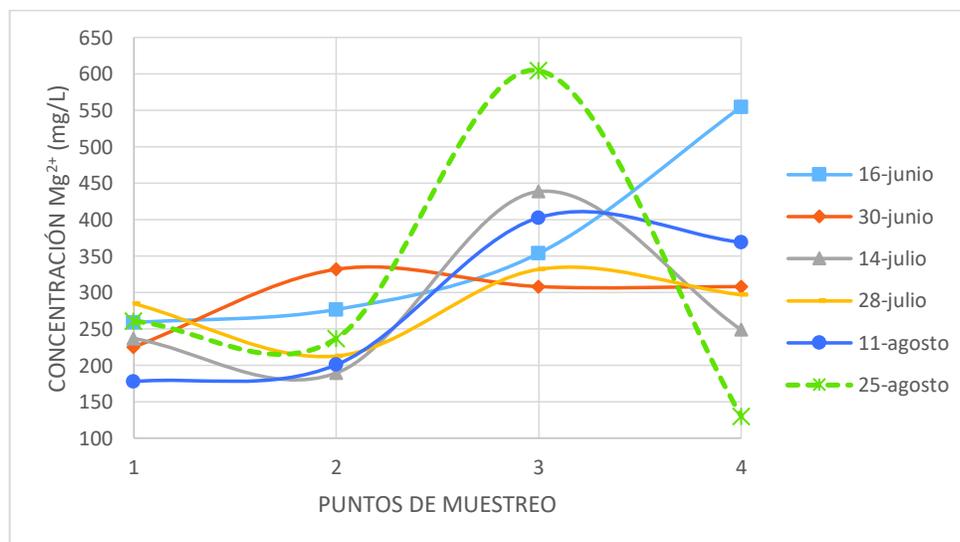
	DUREZA MAGNÉSICA (mg CaCO ₃ /L)						MAGNESIO Mg ²⁺ (mg/L)					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M1	M2	M3	M4	M5	M6
P1	1066	927	976	1172	732	1074	259	225	237	285	178	261
P2	1140	1366	781	876	827	975	277	332	190	213	201	237
P3	1456	1269	1806	1365	1658	2489	354	308	439	332	403	605
P4	2283	1269	1025	1222	1518	535	555	308	249	297	369	130

M: representa el número de muestreo realizado

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Con los datos presentados en la Tabla 4.7 se pudo realizar la Figura 4.4, con el fin de visualizar de mejor manera los resultados obtenidos en cuanto a concentración de magnesio en las muestras de agua.

FIGURA 4.4 CONCENTRACIONES DE MAGNESIO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

En la Figura 4.4 se puede apreciar la variación de la concentración de magnesio a lo largo de la línea de tratamiento tipo DAS. Como primera instancia de análisis, se observa que la concentración de magnesio hasta el punto 2 (efluente del DAS-Ca) permanece constante, es decir, ni se retiene en el filtro ni se libera hacia el agua en este punto del proceso.

En la segunda parte del proceso DAS, se puede ver un claro aumento de magnesio a partir del punto 3 que corresponde al sobrenadante del DAS-Mg. En el efluente del sistema tipo DAS, representado por el punto 4 en la Figura 4.4, se puede apreciar el aumento de magnesio en el agua tratada con respecto a la concentración de magnesio inicial que tenía el drenaje ácido de mina (DAM).

El aumento en el punto 4 se puede comprender debido a la hidrólisis que se produce en el filtro DAS-Mg, esto aumenta el pH del agua en tratamiento y a la vez se libera el ion Mg^{2+} . Es un caso muy similar al que ocurre con el calcio en el DAS-Ca, por lo que se concluye que el sistema de tratamiento tipo DAS no trata el Mg^{2+} del DAM, es más, aumenta su concentración debido a la adición del ion Mg^{2+} que se explicó anteriormente.

4.2.1.5 Sulfatos

De acuerdo a lo reportado por Guayasamín (2016), la presencia de sulfatos en las muestras se debe a que son un subproducto directo de la oxidación del sulfuro. Por esta razón en el sistema no se espera una retención de sulfatos a lo largo del tratamiento DAS. Sin embargo, es importante analizar este parámetro para poder determinar los niveles de ingreso y salida en el DAM y en el agua tratada.

A continuación en la Tabla 4.8 se reportan los resultados de sulfatos correspondientes a los análisis realizados sobre las 4 muestras tomadas en la línea de tratamiento del DAS, a lo largo de los tres meses de tratamiento.

TABLA 4.8 CONCENTRACIÓN DE SULFATOS (mg/L) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

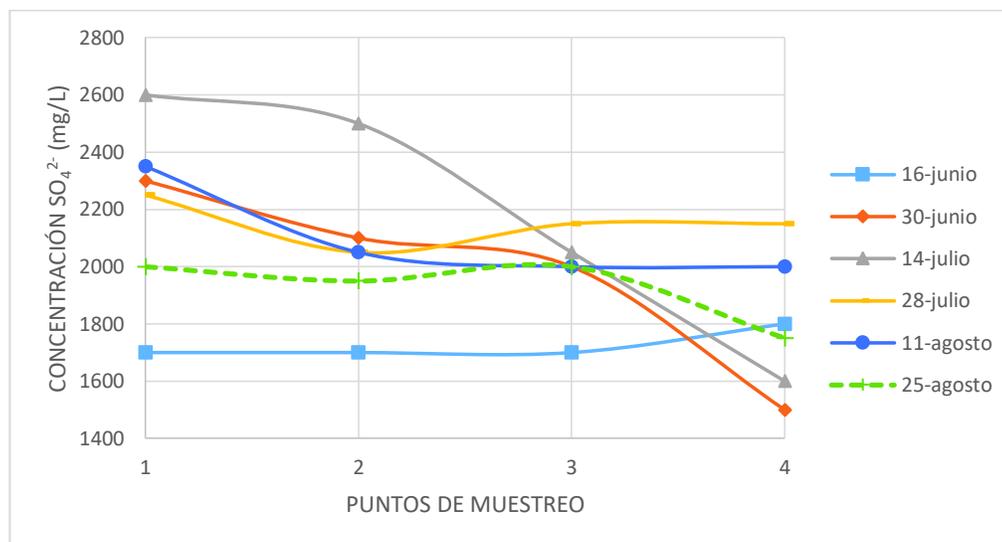
	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	1700	2300	2600	2250	2350	2000
P2	1700	2100	2500	2050	2050	1950
P3	1700	2000	2050	2150	2000	2000
P4	1800	1500	1600	2150	2000	1750

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Para poder facilitar la interpretación de los resultados reportados en la Tabla 4.8 se realizó la Figura 4.5, la cual muestra las concentraciones de sulfatos presentes en el agua en tratamiento, para los cuatro puntos de muestreo que fueron considerados, y un total de 6 análisis realizados durante el desarrollo del presente proyecto de investigación.

Como se puede observar en la Figura 4.5, la concentración de sulfatos a lo largo del tratamiento aparentemente permanece constante, con una ligera disminución de sulfatos en el efluente del tratamiento.

FIGURA 4.5 CONCENTRACIONES DE SULFATOS OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

De acuerdo a experiencias de laboratorio y de campo de Rötting et al. (2008c), Rötting et al. (2008a), y Micera et al. (2010), algunos metales precipitan en sus formas sulfatadas, como en el caso del Zn^{2+} , el cual precipita en sulfato de zinc, el Pb^{2+} precipita en sulfato de plomo, el Cu^{2+} en forma de hidroxisulfatos, el Al^{3+} precipita como basalumenita (hidroxisulfatos).

Además, estudios han demostrado que en experimentos realizados con un tratamiento DAS, se formó una película sobre la viruta de madera en la que se forman bacterias sulfato-reductoras capaces de reducir ligeramente concentraciones de sulfatos en el efluente (Guayasamín, 2016).

De acuerdo a los resultados obtenidos en el tratamiento tipo DAS, se puede concluir que este tipo de tratamientos no retuvieron la presencia de sulfatos en las aguas del drenaje ácido de mina (DAM), ya que en toda la línea de tratamiento las concentraciones de sulfatos permanece constante y con niveles similares a los iniciales que presenta el DAM.

4.2.1.6 Sulfuros

Otro parámetro analizado a lo largo del tratamiento DAS es la concentración de sulfuros. Los resultados de dichos análisis se presentan en la Tabla 4.9, los cuales corresponden a las concentraciones que se obtuvieron en la línea de tratamiento del sistema DAS, para los cuatro puntos considerados en una duración del tratamiento de 3 meses, por lo que se tuvieron seis fechas de muestreo.

TABLA 4.9 CONCENTRACIÓN DE SULFUROS ($\mu\text{g/L}$) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	128	94	547	368	374	320
P2	23	11	232	197	217	44
P3	15	74	61	60	35	16
P4	7	5	3	3	7	4

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Los datos obtenidos en la Tabla 4.9 se los puede apreciar de mejor manera en la Figura 4.6, en la cual se muestran los cuatro puntos de análisis con la concentración obtenida para cada uno. Los diferentes colores de líneas muestran además todos los muestreos realizados con sus respectivas fechas.

En la Figura 4.6 se puede observar una clara reducción de sulfuros desde el punto 1 al 2, la pendiente que muestran las gráficas corresponde a una clara disminución en esta fase del tratamiento, el punto dos corresponde al efluente del DAS-Ca. La pendiente de la Figura indican disminución de sulfuros, tal es el caso que en el efluente del tratamiento (punto 4) se tienen concentraciones cercanas a cero, lo cual indica que el sistema DAS posee un alto rendimiento de retención de sulfuros, ya que la concentración inicial del DAM fue de 848 $\mu\text{g/L}$, y la concentración final es de valores entre 3-7 $\mu\text{g/L}$.

FIGURA 4.6 CONCENTRACIONES DE SULFUROS OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

4.2.2 CONCENTRACIÓN DE METALES

Debido a que un objetivo de esta investigación es analizar la eficiencia de remoción de metales en el uso de sustratos alcalinos de bajo costo, con cáscaras de huevo y óxido de magnesio de grado técnico, es indispensable el análisis de metales a lo largo de la línea de tratamiento del sistema tipo DAS, con el fin de obtener las eficiencias de remoción deseadas.

4.2.2.1 Aluminio

Los resultados que se obtuvieron durante los 6 muestreos realizados a lo largo del tiempo de tratamiento se muestran en la Tabla 4.10, donde se reportan los resultados a lo largo de la línea de tratamiento para los cuatro puntos de interés que fueron considerados en el muestreo.

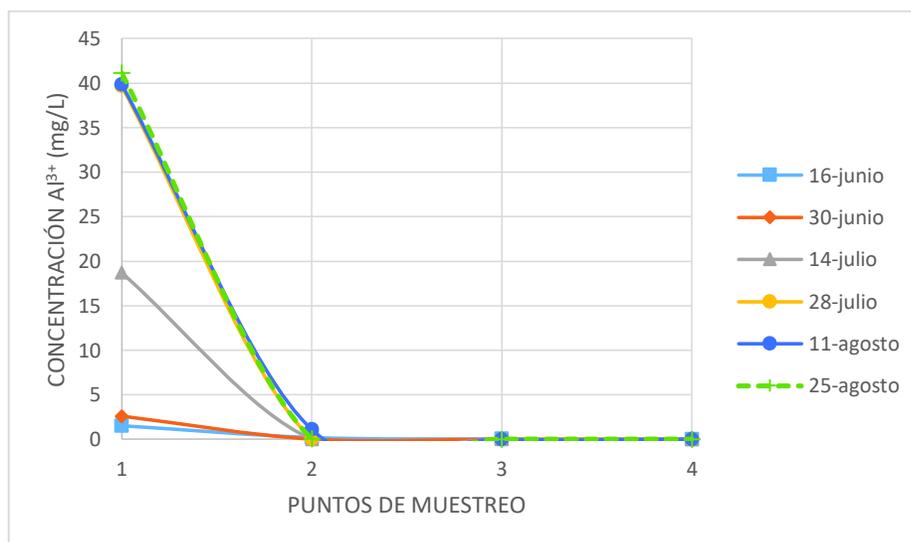
TABLA 4.10 CONCENTRACIONES DE ALUMINIO (mg/L) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	1,525	2,600	18,700	39,650	39,850	41,15
P2	0,200	0,020	0,010	0,040	1,100	0,046
P3	0,025	0,011	0,006	0,010	0,009	0,004
P4	0,004	0,008	0,002	0,004	0,003	0,003

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

En la Tabla 4.10 se puede observar la disminución en la concentración de aluminio en los diferentes puntos de muestreo, pero para tener una mejor visión de los resultados se realizó la Figura 4.7, la cual se presenta a continuación:

FIGURA 4.7 CONCENTRACIONES DE ALUMINIO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

En la Figura 4.7 se ve representada la variación de la concentración de aluminio en los diferentes puntos de muestreo a lo largo de la línea de tratamiento, para los 6 muestreos realizados. Se observa que el aluminio es retenido prácticamente es su totalidad del punto 1 al 2, es decir, en el sistema DAS-Ca. El aluminio retenido es debido a la formación de precipitados, ya que el nivel de pH que se genera en

el filtro DAS es el adecuado para que precipite el aluminio, de acuerdo a la Figura 2.9.

Experiencias previas indican que el aluminio precipita en forma de hidroxisulfatos, en un sólido de estequiometría similar a la basaluminita $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 5(H_2O)$, este sólido es tipo yeso. Esta precipitación se da en el fondo del filtro DAS-Ca, por lo que la retención de aluminio se da en su totalidad en este filtro (Rötting et al., 2008b).

4.2.2.2 Cobalto

En la Tabla 4.11 se pueden observar los resultados obtenidos en el sistema de tratamiento tipo DAS, para las concentraciones de cobalto (Co^{2+}), a lo largo de la línea de tratamiento en las 6 fechas de muestreo realizadas.

TABLA 4.11 CONCENTRACIONES DE COBALTO (mg/L) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	0,340	3,250	0,900	1,340	0,670	0,610
P2	0,270	1,290	0,290	0,130	0,500	0,290
P3	0,590	0,890	0,118	0,039	0,032	0,017
P4	0,014	0,011	0,035	0,026	0,017	0,006

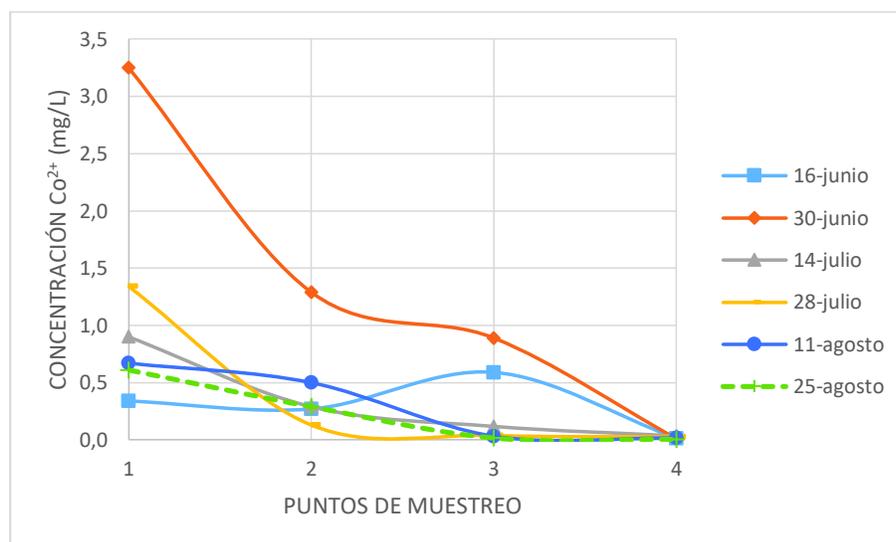
ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Los diferentes resultados obtenidos en la Tabla 4.11 se pueden ver de mejor manera en la Figura 4.8, la cual muestra las concentraciones de cobalto en los diferentes puntos de la línea de tratamiento del sistema DAS, para los seis muestreos que fueron establecidos en el período de tres meses en el que se desarrolló la presente investigación experimental.

En la Figura 4.8 se puede observar la variación de las concentraciones de cobalto a lo largo del tratamiento del sistema DAS. En primera instancia existe una precipitación parcial en el DAS-Ca, que se puede ver en la disminución de la concentración que existe del punto 1 al 2, el cual es el efluente del DAS-Ca. Posteriormente, se puede apreciar la retención de cobalto en el filtro DAS-Mg, que

se ve representado por los puntos 3 y 4. En el efluente del tratamiento DAS (punto 4) se puede observar que los niveles de cobalto presentes son mínimos, cercanos a cero, lo que nos indica que el sistema de tratamiento tiene una elevada retención de este metal estudiado.

FIGURA 4.8 CONCENTRACIONES DE COBALTO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

4.2.2.3 Cobre

La Tabla 4.12 muestra los resultados obtenidos para los análisis de cobre tanto en los cuatro puntos que conforman la línea de tratamiento del sistema DAS, como para los seis muestreos realizados a lo largo de los tres meses que se operó el sistema DAS.

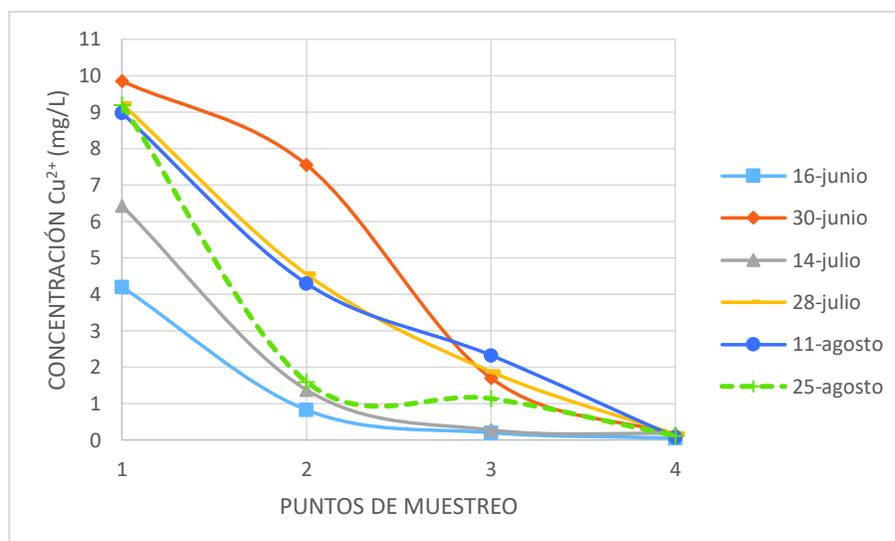
Para interpretar mejor los resultados obtenidos en la Tabla 4.12, se realizó la Figura 4.9, en la que se puede observar de manera gráfica las concentraciones de cobre obtenidas.

TABLA 4.12 CONCENTRACIONES DE COBRE (mg/L) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	4,200	9,850	6,425	9,225	8,970	9,200
P2	0,825	7,550	1,375	4,550	4,300	1,600
P3	0,200	1,700	0,275	1,875	2,320	1,140
P4	0,050	0,140	0,180	0,160	0,080	0,120

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

FIGURA 4.9 CONCENTRACIONES DE COBRE OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

La Figura 4.9 nos muestra la evolución que tiene el cobre en la línea de tratamiento del sistema DAS, donde se observa una primera disminución en el efluente del DAS-Ca, el cual está representado por el punto 2. Mientras que, el punto 4 representa el efluente del sistema DAS, donde se puede observar que la concentración de cobre ha disminuido a valores cercanos a cero.

Al comparar estos dos puntos de muestreo (2 y 4) se puede concluir que la porción de cobre que no es retenida en el filtro DAS-Ca se retiene en su totalidad en el filtro DAS-Mg, siendo el sistema DAS un tratamiento de alto rendimiento en la remoción del cobre presente en drenajes ácidos de mina.

4.2.2.4 Hierro soluble

Al igual que los resultados de los anteriores metales, las concentraciones de hierro soluble (Fe^{2+}) se las realizó mediante análisis analítico, resultados que figuran en la Tabla 4.13.

TABLA 4.13 CONCENTRACIONES DE HIERRO SOLUBLE (mg/L) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	19,50	262,50	18,00	96,00	15,00	2,50
P2	5,50	232,50	11,50	13,50	11,50	2,50
P3	21,50	56,00	4,00	4,00	5,00	0,50
P4	0,00	0,12	0,06	0,07	0,08	0,02

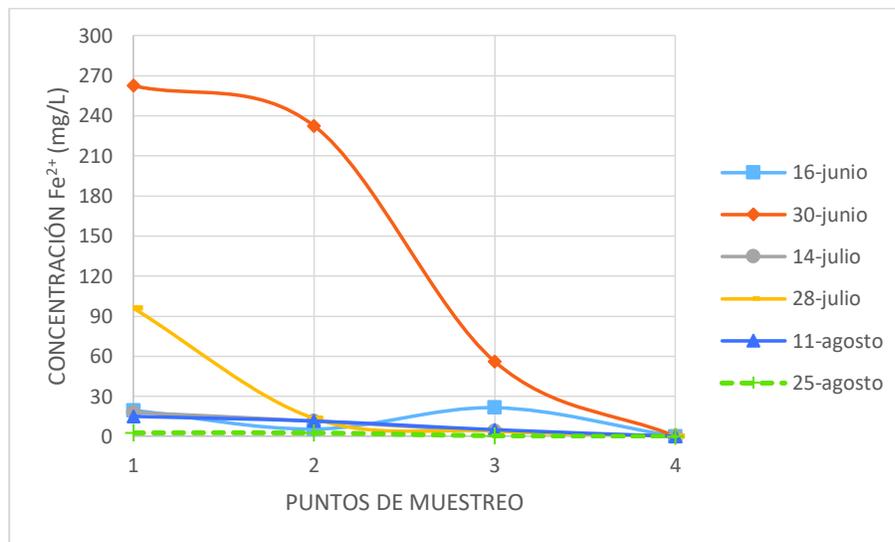
ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Los resultados obtenidos en la Tabla 4.13 son utilizados para realizar la Figura 4.10, la cual muestra las concentraciones obtenidas en los cuatro puntos de análisis del sistema DAS, para los seis muestreos realizados. Estos datos servirán también para determinar la concentración de hierro férrico (Fe^{3+}), a partir de la determinación de hierro total en las muestras analizadas.

En la Figura 4.10 la retención de hierro soluble que se da a lo largo del sistema de tratamiento con elevadas concentraciones iniciales en el DAM (232,50 mg/L), y con algunas variaciones de la concentración en los puntos 1 y 2, pero para el punto 4 de la Figura 4.10 que representa el efluente del sistema de tratamiento, se tienen concentraciones cercanas a cero, por lo que la remoción de hierro soluble se da de manera eficiente en este sistema. Con una precipitación parcial del metal en el DAS-Ca, y se genera una precipitación total en el DAS-Mg.

La precipitación de este metal se da de acuerdo a los niveles de pH que generan los dos filtros del sistema DAS, de acuerdo a lo que podemos observar en la Figura 2.9 referente a la solubilidad de hidróxidos metálicos.

FIGURA 4.10 CONCENTRACIONES DE HIERRO SOLUBLE OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

4.2.2.5 Hierro férrico

Para analizar el hierro férrico (Fe^{3+}) presente en las muestras analizadas a lo largo del sistema DAS se utilizó la ecuación 4.3, la cual relaciona la concentración de hierro total y la de hierro soluble. En primera instancia se analizó el hierro total de las muestras, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.14. Posterior a esto, se analizó hierro soluble (resultados en la Tabla 4.13), al tener los dos parámetros se usó la ecuación 4.3 y se determinó el hierro férrico que se muestra en la Tabla 4.15.

TABLA 4.14 CONCENTRACIONES DE HIERRO TOTAL (mg/L) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	31,50	540,00	68,50	139,00	32,50	17,00
P2	15,00	330,00	21,50	17,50	18,00	7,50
P3	30,50	82,00	4,50	8,00	6,50	1,00
P4	0,12	0,88	0,16	0,16	0,12	0,03

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

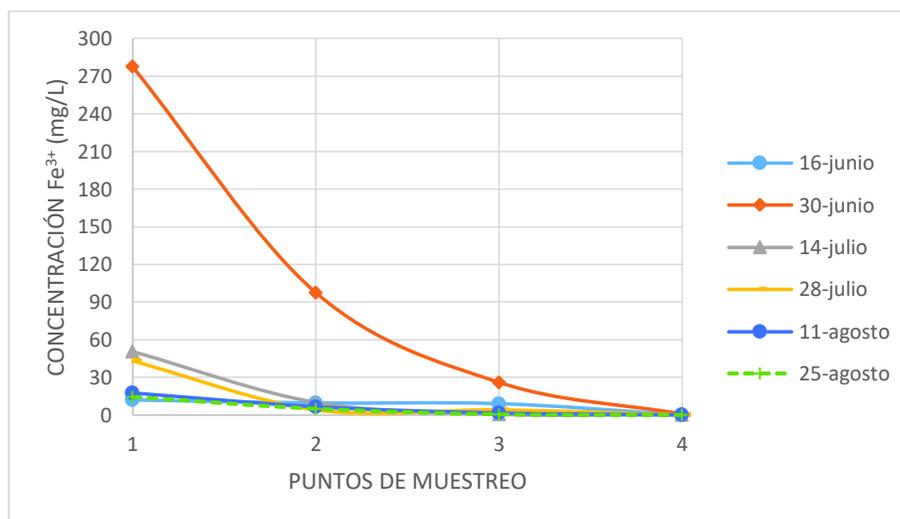
TABLA 4.15 CONCENTRACIONES DE HIERRO FÉRRICO (mg/L) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	12,00	277,50	50,50	43,00	17,50	14,50
P2	9,50	97,50	10,00	4,00	6,50	5,00
P3	9,00	26,00	0,50	4,00	1,50	0,50
P4	0,12	0,76	0,10	0,09	0,04	0,01

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Con los datos de la Tabla 4.15 se elaboró la Figura 4.11, en donde se muestra de manera gráfica las concentraciones de hierro férrico a lo largo de la línea de tratamiento del sistema DAS, en las 6 fechas de muestreo.

FIGURA 4.11 CONCENTRACIONES DE HIERRO FÉRRICO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

La Figura 4.11 presenta la variación de hierro férrico (Fe^{3+}) en los cuatro puntos de análisis del sistema DAS, y para cada campaña de muestreo realizada en las diferentes fechas que muestran cada color.

Existe una marcada diferencia entre las concentraciones en el sobrenadante del DAS-Ca (punto 1) y el efluente del DAS-Ca (punto 2). En la Figura 4.11 se puede observar que la concentración de hierro férrico se reduce a valores cercanos a

cero a la salida del filtro DAS-Ca, por lo que la retención de Fe^{3+} se da casi en su totalidad en este filtro. Se puede observar que a partir del punto 2 la concentración de hierro férrico permanece prácticamente constante y cercana a cero. Por lo que podemos concluir que el filtro DAS-Ca retiene metales trivalentes en su totalidad, como en el caso del aluminio y del hierro férrico.

En el caso del muestreo del 30 de junio, en la Figura 4.11 se puede observar que no todo el hierro férrico es retenido en el DAS-Ca (punto 2), pero para el efluente del sistema (punto 4) se ha reducido a 0,76 mg/L, manteniendo la alta remoción de este metal a través del sistema DAS.

4.2.2.6 Manganeso

El manganeso es otro de los metales que fueron analizados en el desarrollo del presente proyecto de investigación, debido a su interés en la contaminación que se puede generar y sus efectos en la salud humana. Las concentraciones obtenidas a lo largo de la línea de tratamiento del sistema DAS se presentan en la Tabla 4.16, en donde se puede apreciar las diferentes toma de muestras que se realizaron en los tres meses de funcionamiento del proyecto.

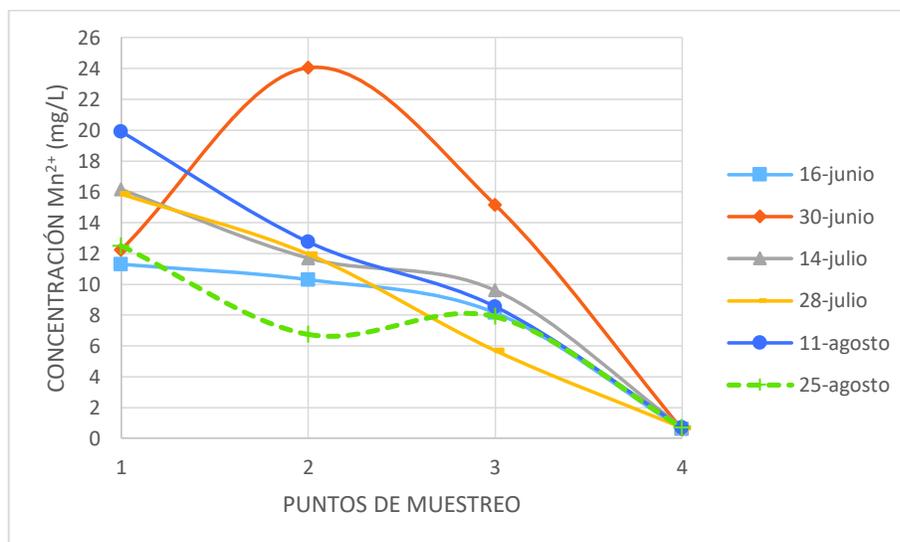
TABLA 4.16 CONCENTRACIONES DE MANGANESO (mg/L) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	11,300	12,250	16,150	15,850	19,900	12,500
P2	10,300	24,050	11,700	11,950	12,750	6,750
P3	8,150	15,150	9,600	5,700	8,550	7,900
P4	0,608	0,581	0,733	0,689	0,725	0,717

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Una adecuada interpretación de los resultados obtenidos en la Tabla 4.16 nos proporcionará al realizar una gráfica de datos, la cual se presenta en la Figura 4.12, donde se puede observar las diferentes concentraciones obtenidas en los cuatro puntos de análisis del sistema DAS, con sus respectivas seis fechas de muestreo.

FIGURA 4.12 CONCENTRACIONES DE MANGANESO OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

En la Figura 4.12 se presentan las concentraciones de manganeso que se obtuvieron, se puede observar la variación que tienen las mismas a lo largo de la línea de tratamiento del sistema DAS propuesto. De forma general se puede observar que existe una ligera reducción en las concentraciones de manganeso desde el punto 2 del sistema, es decir, se generó una precipitación parcial del manganeso en el filtro DAS-Ca. En el filtro DAS-Mg se generó la precipitación total del manganeso que no fue retenido en el filtro previo, esto se puede evidenciar al comparar la diferencia de concentración que existe en el punto 3 con el efluente del tratamiento (punto 4) que son cercanas a cero, teniendo así una elevada retención de este metal en el sistema DAS.

4.2.2.7 Níquel

Níquel es otro de los metales de interés que fue evaluado tanto en la caracterización del DAM, como en los diferentes puntos de muestreo que se realizaron en el desarrollo de esta investigación, los resultados obtenidos en los muestreos realizados se presentan en la Tabla 4.17.

TABLA 4.17 CONCENTRACIONES DE NÍQUEL (mg/L) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	0,160	1,640	0,310	6,030	0,290	0,240
P2	0,140	0,790	0,120	0,200	0,180	0,120
P3	0,220	0,200	0,023	0,010	0,022	0,006
P4	0,013	0,000	0,010	0,003	0,018	0,005

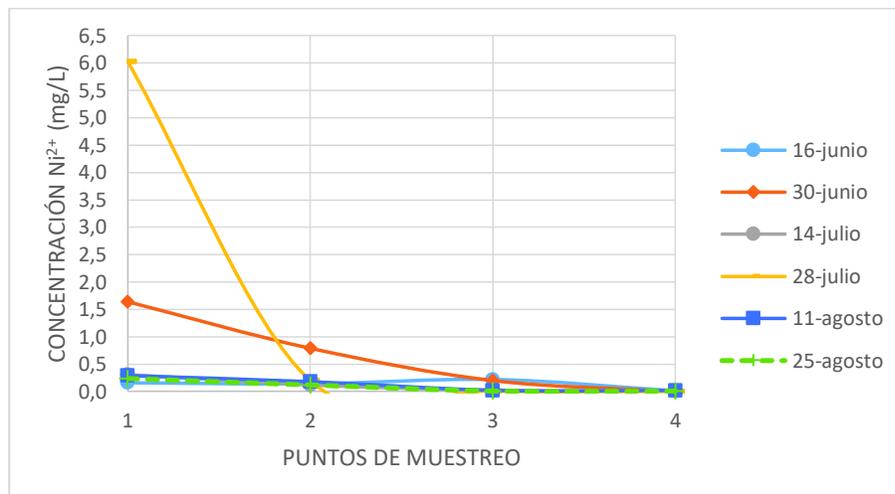
ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Las concentraciones de níquel obtenidas en la Tabla 4.17 sirven para realizar una gráfica de dispersión que se puede observar en la Figura 4.13, la realización de la misma se la hizo con el fin de poder observar de mejor manera los datos obtenidos y poder interpretar de mejor manera la evolución del tratamiento en base a la retención de níquel.

La Figura 4.13 muestra las diferentes concentraciones de níquel que se obtuvieron a lo largo de la línea de tratamiento del sistema tipo DAS, se observan los cuatro puntos de análisis que fueron previamente determinados, y las diferentes fechas de los muestreos realizados.

El filtro DAS-Ca como primera etapa del tratamiento muestra que en su efluente (punto 2 de la Figura 4.13) existe una marcada reducción en la concentración de níquel, lo que indica que en este filtro se produjo una precipitación parcial del metal, antes de ingresar al filtro DAS-Mg. Se puede apreciar que del punto 2 al 4 las concentraciones no varían mucho, sin embargo en el efluente del sistema DAS (punto 4) las concentraciones de níquel son cercanas a cero, lo que indica una precipitación total de dicho metal, indicándonos que el sistema DAS también es un buen sistema de tratamiento para retener níquel proveniente de drenajes ácidos de mina.

FIGURA 4.13 CONCENTRACIONES DE NÍQUEL OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

4.2.2.8 Zinc

El zinc fue el último metal considerado para el análisis de remoción propuesto en el sistema DAS, cuyos resultados a lo largo de la línea de tratamiento se los presenta en la Tabla 4.18.

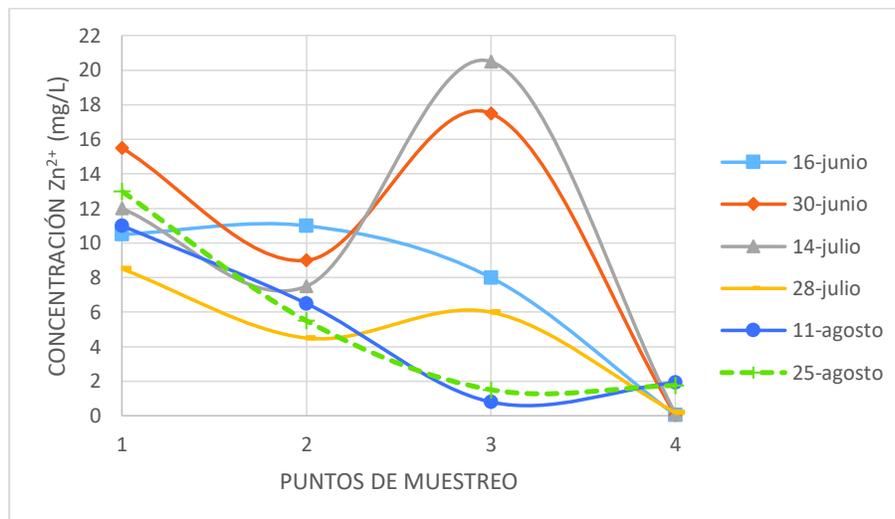
TABLA 4.18 CONCENTRACIONES DE ZINC (mg/L) EN LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA LOS 6 MUESTREOS REALIZADOS

	16-jun	30-jun	14-jul	28-jul	11-ago	25-ago
P1	10,50	15,50	12,00	8,50	11,00	13,00
P2	11,00	9,00	7,50	4,50	6,50	5,50
P3	8,00	17,50	20,50	6,00	0,80	1,50
P4	0,04	0,05	0,12	0,18	1,93	1,75

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Al igual que en los anteriores metales, se realizó una gráfica de dispersión con los datos obtenidos en la Tabla 4.18, dicha gráfica se puede observar en la Figura 4.14 que se presenta a continuación:

FIGURA 4.14 CONCENTRACIONES DE ZINC (mg/L) OBTENIDAS EN LA LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL SISTEMA DAS PARA LOS DIFERENTES MUESTREOS



ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

En la Figura 4.17 se observa la variación de zinc que presentan los cuatro puntos analizados del sistema DAS, para los seis muestreos que se realizaron en las diferentes fechas representadas por colores y símbolos. Del punto 1 al 2 se puede ver claramente una ligera disminución en la concentración de zinc del agua en tratamiento, indicando una precipitación parcial de zinc en el filtro DAS-Ca. Para el caso del zinc, es notorio un aumento de concentración del punto 2 al 3, el cual es de especial consideración, sin embargo, para el punto 4 (efluente del tratamiento) se puede observar la reducción casi a cero en la concentración de zinc

La retención de zinc por parte del sistema DAS es notoria, ya que se retiene en su totalidad en el filtro DAS-Mg, siendo este sistema un tratamiento eficiente en la remoción de este metal.

4.3 EFICIENCIAS DE REMOCIÓN DE METALES

La eficiencia de remoción de metales usando sustratos alcalinos de bajo costo como cáscaras de huevo y óxido de magnesio de grado técnico, fue analizada con el fin de su futura implementación en efluentes ácidos mineros del Distrito Minero Zaruma-Portovelo.

La eficiencia de remoción de metales por el sistema DAS se la calculó usando la ecuación 3.1, la cual nos permite determinar el porcentaje de retención para cada metal analizado, usando la concentración inicial que se determinó en la caracterización del drenaje ácido de mina, y la concentración de cada metal que tiene el efluente del tratamiento.

A continuación se presenta la Tabla 4.19, la cual tiene los datos que se explicaron anteriormente, junto con el límite máximo permisible para descarga en un cuerpo de agua dulce.

TABLA 4.19 EFICIENCIAS DE REMOCIÓN DE METALES EN EL SISTEMA DAS

	DAM	M1	M2	M3	M4	M5	M6	R1 %	R2 %	LMP
Al ³⁺	19,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	99,9	100	5,0
Co ²⁺	0,84	0,01	0,01	0,04	0,03	0,02	0,01	95,8	98,7	0,5
Cu ²⁺	7,35	0,05	0,14	0,18	0,16	0,08	0,12	97,6	99,3	1,0
Fe ³⁺	180	0,12	0,76	0,10	0,09	0,04	0,01	99,6	99,9	-
Fe ²⁺	232,5	0,00	0,12	0,06	0,07	0,08	0,02	99,9	100	-
Fe _T	412,5	0,12	0,88	0,16	0,16	0,12	0,00	99,8	99,9	10,0
Mn ²⁺	10,45	0,61	0,58	0,73	0,69	0,73	0,71	93,0	94,4	2,0
Ni ²⁺	0,62	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	97,8	100	2,0
Zn ²⁺	20,50	0,04	0,05	0,12	0,18	1,93	1,75	90,6	99,8	5,0
DAM, M1-M6: concentraciones de los muestreos realizados en mg/L.										
R1 %: porcentaje de retención calculado con la mayor concentración del efluente										
R2 %: porcentaje de retención calculado con la menor concentración del efluente										
LMP: límite máximo permisible para descargas a cuerpos de agua dulce (MAE, 2003).										

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

La Tabla 4.19 muestra los diferentes porcentajes de retención que se obtuvieron para cada metal analizado en el transcurso de los tres meses de duración de los muestreos. Debido a que se tenían seis concentraciones finales para cada metal, se calcularon dos eficiencias, una con la concentración más alta y otra con la menor concentración obtenida. Además, se hizo una comparación con la Norma TULSMA, la cual rige los límites máximos permisibles para descargas de agua, y se hizo la comparación con los límites de descarga hacia cuerpos de agua.

Se puede observar en la Tabla 4.19, que el sistema de tratamiento tipo sustrato alcalino disperso DAS tiene altas eficiencias de remoción de metales, eficiencias que van desde el 90% para el zinc, hasta del 100% para metales como el aluminio, hierro y níquel; estas eficiencias hacen de este sistema un tratamiento altamente eficiente y al haber usado materiales económicos, lo hace aplicable para cualquier industria en la que se desee tratar drenajes ácidos que contengan altas concentraciones de metales.

A más de obtener altas eficiencias de remoción de metales, es importante cumplir la Normativa vigente, ya que la descarga del agua tratada en el DMZP se la realizará a los cuerpos de agua cercanos a donde pueden ser implementados estos sistemas. En la Tabla 4.19 se observan los límites máximos permisibles para descargas de agua en cuerpos de agua dulce, dichos límites son específicos para cada metal, y se puede apreciar que las concentraciones de cada metal analizado en este proyecto son inferiores a estos límites, incluyendo el manganeso, que es donde menor eficiencia de remoción se obtuvo.

Además de cumplir con la Normativa en cuanto a descarga de metales, el sistema elevó los niveles de pH de 2,5 que tenía el drenaje ácido de mina caracterizado, hasta niveles de 7-8, estos valores también están dentro del rango permitido para la descarga de aguas hacia cuerpos de agua dulce, siendo el rango permitido de 5 a 9 (MAE, 2003).

Otro parámetro analizado fue los sulfuros, los cuales tuvieron concentraciones en el efluente del sistema entre 3 y 7 $\mu\text{g/L}$, valores que también están dentro de la Normativa de descarga de agua a un cuerpo de agua dulce, cuyo límite máximo

permisible es de 500 $\mu\text{g/L}$ (MAE, 2003). Se puede observar que en este parámetro la eficiencia de remoción por parte del sistema es del 99%, tomando en consideración como concentración inicial 848 $\mu\text{g/L}$ que fue el valor que se obtuvo en la caracterización del DAM.

Los sulfatos fue el único parámetro el cual no se redujo su concentración, descargando concentraciones entre 1.500 y 2.150 mg/L, siendo el límite máximo permisible para descargas a cuerpos de agua dulce de 1000 mg/L (MAE, 2003). Esto nos permite concluir que el sistema DAS no trató sulfatos, por lo que se recomienda un tratamiento específico para este parámetro previo a descargar el agua.

En cuanto a las concentraciones de calcio y magnesio presentes en el efluente del sistema DAS, a pesar de ser valores altos, 665 mg/L y 555 mg/L respectivamente, la Normativa vigente no regula estos parámetros (MAE, 2003), por lo que el aumento en la concentración de estos parámetros no representa una amenaza para la salud.

4.4 CLASIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS

Es de vital importancia realizar una clasificación de los residuos generados, debido a que los filtros del sistema DAS acumulan en sus sustratos metales provenientes del DAM. Los metales entran al sistema DAS en forma soluble, y precipitan al pasar por el sistema de tratamiento propuesto.

Los sustratos de los sistemas DAS-Ca y DAS-Mg al contener metales, fueron sometidos al ensayo de lixiviación propuesto por la European Committee of Standardization (2002), con el fin de caracterizarlos como residuos peligrosos, no peligrosos o inertes. De esta manera se podrá determinar si estos residuos pueden ser colocados directamente en un vertedero, o si necesitan de algún tratamiento previo. Los límites para caracterizar los residuos se los puede observar en la Tabla 4.20.

TABLA 4.20 LÍMITES DE CLASIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS EN BASE AL ENSAYO DE LIXIVIACIÓN EN-12457-2

RESIDUOS	Cd ²⁺ (mg/kg)	Cu ²⁺ (mg/kg)	Ni ²⁺ (mg/kg)	Pb ²⁺ (mg/kg)	Zn ²⁺ (mg/kg)
INERTES	0,04	2,00	0,40	0,50	4,00
NO PELIGROSOS	1,00	50,00	10,00	10,00	50,00
PELIGROSOS	5,00	100,00	40,00	50,00	200,00

FUENTE: European Committe Standardization (2002).

Para la clasificación de los residuos generados se realizó el análisis de Cu²⁺, Ni²⁺, y Zn²⁺. Los resultados obtenidos se los puede observar en la Tabla 4.21, los resultados se muestran de acuerdo a los dos sustratos analizados, DAS-Ca y DAS-Mg.

TABLA 4.21 RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ENSAYO DE LIXIVIACIÓN EN-12457-2

SUSTRATO	Cu ²⁺ (mg/kg)	Ni ²⁺ (mg/kg)	Zn ²⁺ (mg/kg)
DAS-Ca	10,04	0,11	1,60
DAS-Mg	14,68	0,21	3,80

ELABORACIÓN: Cisneros, (2017).

Los resultados obtenidos en la Tabla 4.21 son comparados con los límites de detección presentados por la European Committe Standardization (2002) en la Tabla 4.20, clasificando a los residuos generados por el DAS como no peligrosos considerando el Cu²⁺, y como residuos inertes al considerar el Ni²⁺ y Zn²⁺. De esta manera, se clasifican de forma general a los residuos generados por el sistema DAS como no peligrosos.

Esta clasificación implica que pueden ser colocados en un vertedero para este tipo de residuos, sin previo tratamiento. Sin embargo, esta clasificación corresponde solo a este estudio, por lo que al escalar este tratamiento a nivel industrial, se deben realizar ensayos de lixiviación a los residuos generados ya

que la carga contaminante que van a tratar es diferente a la propuesta en este trabajo.

Los residuos que se generen de manera industrial y sean clasificados como no peligrosos pueden ser depositados en rellenos de seguridad adecuados, en celdas de seguridad apropiadas. Para el caso en que los residuos generados a nivel industrial sean clasificados como residuos peligrosos, se debe considerar su disposición final de manera especial, pudiendo llevarlos a un proceso de incineración o entregarlos directamente a un gestor ambiental autorizado, el cual dispondrá de mejor manera dichos residuos.

4.5 ECUACIONES DE ESCALAMIENTO

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación son importantes para poder escalar este sistema DAS y aplicarlo en campo, en especial a minas abandonadas del Distrito Minero Zaruma-Portovelo, con el fin de remediar la contaminación ambiental que están generando los residuos líquidos de la industria minera.

Rötting et al. (2015) ponen en consideración ecuaciones que sirven para escalar el sistema DAS, las cuales se presentan a continuación:

$$R_A = \frac{Q(C_e - C_s)}{A} \quad [4.1]$$

En la ecuación 4.1, R_A es una tasa de remoción que para los principales metales debe estar entre los siguientes rangos: Fe entre 80-150 g/(m²*día), Al entre 70-100 g/(m²*día), y Zn entre 5-8 g/(m²*día). Q es el caudal del sistema en m³/día. C_e , la concentración de entrada para cada metal en mg/L. C_s , la concentración de salida para el mismo metal en mg/L, y A es el área de tratamiento en m² (Rötting et al. 2015).

La masa de material reactivo se calcula en función del tiempo de funcionamiento previsto, la masa de sustrato alcalino se calcula de acuerdo a la ecuación 4.2.

$$M = \frac{Q * C * T_f}{10^6 * Z} * R \quad [4.2]$$

$$V_A = \frac{M}{\delta} \quad [4.3]$$

Donde, M es la masa del material reactivo en toneladas (t); Q es el caudal en m³/día; C es la diferencia de acidez antes y después del tratamiento en mg/L equivalentes de CaCO₃; T_f es el tiempo de funcionamiento; R es un factor de reserva de 1,3; Z es el contenido de carbonato de calcio presente en el sustrato a usar (%/100); V_A es el volumen de arena caliza en m³; y δ es la densidad aparente de la arena caliza en t/m³. En el caso de un escalamiento a nivel industrial, si se desea emplear otro sustrato como cal o piedra caliza, es importante considerar el porcentaje de pureza que éste material contenga en cuanto a carbonato de calcio.

Para calcular el volumen de las piscinas de decantación que se desee colocar se utiliza el tiempo de residencia, de acuerdo a la ecuación 4.4.

$$T_R = \frac{V * 24}{Q} \quad [4.4]$$

En la ecuación 4.4, T_R es el tiempo de residencia en horas; Q el caudal del sistema en m³/día; y V es el volumen de la piscina en m³.

De acuerdo a las experiencias de Younger et al. (2002), y Rötting et al. (2015), para las piscinas de decantación se recomienda un tiempo de residencia entre 25 y 50 horas, existiendo otro tipo de recomendaciones como las siguientes:

- Debe tener por lo menos 100 m² de superficie por cada L/s de caudal.
- Se recomienda una relación de largo por ancho de 2:1, con el fin de limitar los cortocircuitos hidráulicos.
- Una piscina de decantación puede eliminar entre 30-50 mg/L de Fe. Si se desea aumentar este criterio se deben construir cascadas de aireación adicionales.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Los análisis físico-químicos de la muestra de DAM permitió conocer las cantidades iniciales de metales presentes, así como otros parámetros de interés, siendo los resultados los siguientes: conductividad 2,67 ms/cm, dureza total 12,20 mg(CaCO₃)/L, dureza cálcica 2,44 mg(CaCO₃)/L, dureza magnésica 9,75 mg(CaCO₃)/L, pH 3,5, sulfatos 1.900 mg/L, sulfuros 848 µg/L, aluminio 19,23 mg/L, calcio 98 mg/L, cobalto 0,84 mg/L, cobre 7,35 mg/L, hierro total 412,50 mg/L, hierro férrico 180 mg/L, hierro soluble 232,50 mg/L, magnesio 237 mg/L, manganeso 10,45 mg/L, níquel 0,62 mg/L, y zinc 20,5 mg/L; siendo éstas las condiciones iniciales de operación del sistema de tratamiento propuesto tipo sustrato alcalino disperso. La muestra de DAM analizada corresponde a la mina abandonada de Pachapamba, en época seca.
- El pH en la línea de tratamiento tuvo un incremento de 3,5 que tenía el DAM hasta valores entre 7-8 en el efluente del sistema DAS, debido al uso de sustratos alcalinos en los filtros utilizados. La conductividad tiene el mismo comportamiento ya que su valor aumentó en relación al DAM hasta valores entre 2,28 y 4,07.
- Parámetros como la dureza cálcica y magnésica, junto con las respectivas concentraciones de calcio y magnesio, tuvieron un aumento debido al uso de cáscaras de huevo como fuente de carbonato de calcio y óxido de magnesio de grado comercial como sustratos en el sistema DAS. En el TULSMA no se presenta un LMP para estos parámetros, por lo que su descarga a un cuerpo de agua dulce no es preocupante pues no representa una amenaza para la salud pública.

- Para los sulfatos, el sistema de tratamiento propuesto no los retiene, teniendo concentraciones similares a lo largo de todo el tratamiento, la concentración de sulfatos en el efluente del tratamiento va desde 1.500 mg/L hasta 2.150 mg/L, concentraciones superiores al límite máximo permisible para descarga a cuerpos de agua dulce que es de 1.000 mg/L según el TULSMA.
- Los sulfuros presentes en el DAM si fueron tratados por el sistema DAS, ya que la concentración inicial fue de 848 µg/L, mientras que la concentración en el efluente va desde 3 hasta 7 µg/L, cumpliendo la Normativa cuyo límite máximo permisible es 500 µg/L.
- Respecto al aluminio, se obtuvo rendimientos de retención del 100%, ya que el efluente tuvo concentraciones de 0,004 mg/L. En la mayoría de los casos, el aluminio presente en el DAM fue retenido cerca de su totalidad en el filtro DAS-Ca, el cual está conformado por cáscaras de huevo y virutas de madera. En este sustrato precipita el aluminio, debido al aumento de pH del agua de tratamiento que se genera en este filtro.
- El Cobalto tiene concentraciones en el efluente entre 0,011 mg/L y 0,035 mg/L, lo que generó una retención del sistema DAS entre el 95,8 y 98,7% para este metal, cumpliendo siempre la Normativa, cuyo LMP es 0,5 mg/L.
- En relación al cobre, el sistema DAS tuvo porcentajes de retención entre el 97,6 y 99,3%, ya que el efluente caracterizado tuvo concentraciones desde 0,05 a 0,18 mg/L, valor inferior a 1,0 mg/L que es el LMP del TULSMA.
- El hierro férrico, muestra concentraciones en el efluente que van desde 0,09 a 0,76 mg/L, logrando porcentajes altos de retención para este metal que están entre 99,6 a 99,9% de eficiencia. Este metal trivalente también es retenido casi en su totalidad por el filtro DAS-Ca, el cual está conformado principalmente por

cáscaras de huevo de gallina, que al ser un sustrato alcalino aumenta las condiciones de pH a niveles óptimos para la precipitación de este metal.

- Respecto al hierro soluble, se obtuvo elevados porcentajes de retención que van desde 99,9 al 100%, ya que su concentración en el efluente del DAS estuvo entre 0 y 0,12 mg/L. Este parámetro no está considerado en el TULSMA para descargas a cuerpos de agua dulce.
- En relación al manganeso, se tuvo los menores porcentajes de retención ya que estuvieron entre 93 y 94,4%. Sin embargo, se cumplió con el LMP propuesto por el TULSMA de 2,0 mg/L, ya que se tuvo concentraciones en el efluente del sistema DAS entre 0,58 y 0,73 mg/L. En el sistema DAS se usaron sustratos alcalinos, los cuales elevan el pH del DAM a valores que favorecen la precipitación del manganeso.
- El níquel al ser un metal divalente su retención casi total se produjo en el DAS-Mg, ya que su efluente tuvo concentraciones entre 0 y 0,018 mg/L, cumpliendo la Normativa TULSMA de 2,0 mg/L, teniendo así porcentajes de retención del sistema DAS entre 97,8 y 100%. Estos altos porcentajes de retención se dan debido a que las cáscaras de huevo y el óxido de magnesio al ser sustratos alcalinos aumentan el pH hasta niveles en los cuales se da la precipitación de este metal.
- Respecto al zinc, su retención estuvo entre 90,6 y 99,8% ya que la concentración final del tratamiento DAS tuvo valores desde 0,04 hasta 1,93 mg/L, estos valores son inferiores al LMP del TULSMA que es de 5,0 mg/L. Este objetivo se logró gracias al incremento de pH que proporcionan los sustratos alcalinos presentes en el sistema, ya que crean un medio óptimo para la precipitación de zinc.
- El uso de sustratos alcalinos de bajo costo como cáscaras de huevo de gallina y óxido de magnesio en el sistema tipo DAS, reflejan altos porcentajes de

retención de metales, cumpliendo siempre los LMP descritos en el TULSMA, Libro VI Anexo 1.

- Los residuos generados en este estudio por el sistema DAS se clasifican como no peligrosos, de acuerdo al ensayo de lixiviación EN-12457-2, por lo que pueden ser depositados directamente en un vertedero de este tipo, sin previo tratamiento.

5.2 RECOMENDACIONES

- Usar sustratos alcalinos alternativos en el sistema de tratamiento tipo DAS, tales como cáscaras de huevo, conchas, huesos, cal, carbonato de calcio, entre otros; para su aplicación se debe considerar el grado de pureza de carbonato de calcio (CaCO_3) que posean.
- Estudiar el uso de piedra caliza y magnesita cáustica como sustratos alcalinos del sistema DAS, ya que son minerales que se pueden obtener en cantidades considerables, sobre todo para escalar a nivel comercial.
- En el caso de implementar el sistema de tratamiento tipo DAS propuesto, se recomienda considerar las ecuaciones propuestas al final del capítulo 4, ya que éstas servirán para escalar el tratamiento a nivel industrial.
- Para aplicar el sistema de tratamiento tipo DAS, se debe tomar en cuenta que el uso de sustratos alcalinos como cáscaras de huevo y óxido de magnesio de grado técnico no retienen sulfatos, por lo que se recomienda un sistema complementario al DAS para tratar dicho parámetro.
- Investigar la eficiencia de este tratamiento al combinar su sustrato alcalino con materiales adsorbentes como el carbón activado, zeolita, entre otros; con el fin de tener un sistema de tratamiento económico y de alto rendimiento.

- Probar el sistema DAS con otros DAM con más muestras del DMZP y de otras zonas del país, tomando en otras épocas del año, y en condiciones diferentes a las que se tuvo en la toma de muestra del DAM analizado en este trabajo. Estas variaciones permitirán confirmar los resultados obtenidos en esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aduvire, O. (2006). Drenaje ácido de mina generación y tratamiento. *Instituto Geológico y Minero de España. Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente*. Madrid, España. 140.
- [2] Akcil, A. y Koldas, S. (2005). Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*, 14, 1.139-1.145.
- [3] APHA, AWWA, WEF. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (22va edición). Washington D.C., Estados Unidos de América: American Public Health Association. 541.
- [4] Appleton, J., Williams, T., Orbea, H., y Carrasco, M. (2000). Fluvial contamination associated with artisanal gold mining in the Ponce Enriquez, Portovelo-Zaruma and Nambija Areas, Ecuador. *Water, Air, and Soil Pollution*, 131, 19-39.
- [5] Bakir, K., Damluji, S., Amin-Zaki, L., Murtadha, M., Khalidi, A., Al-Rawi, N., Tikriti, S., Dhahir, H., Clarkson, T., Smith, J. y Doherty, R. (1973). Methyl mercury poisoning in Iraq. *Science*, 181, 230-241.
- [6] Calvo, D., Casado, J., Zamora, G., y Alfonso, P. (2013). Estudio para el tratamiento de las aguas ácidas por neutralización-precipitación en interior de la mina Santa Fé, Bolivia. *La minería y la geología ambiental: herramientas para el desarrollo sostenible*, 2, 297-310.
- [7] Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Macías, F., Nieto, J.M., Ayora, C. (2009). Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. *Applied Geochemistry*, 24(12), 2.301-2.311.
- [8] Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Nieto, J.M., Ayora, C. (2010). Tratamiento pasivo con un sustrato alcalino disperso de drenajes ácidos

de mina con alta carga metálica en la cuenca del río Odiel (Faja Pirítica Ibérica, SO España). *Geogaceta*, 48, 111-114.

- [9] Carling, G., Díaz, X., Ponce, M., Pérez, L., Nasimba, L., Pazmiño, E., Rudd, A., Merugu, S., Fernández, D., Gale, B., y Johnson, W. (2013). *Water air soil pollut.* 1(1), 1-16.
- [10] Centers for Disease Control and Prevention, CDC. (1991). Preventing lead poisoning in your children. A statement by the Centre of Disease Control. U.S. *Department of Health and Human Services*, Atlanta, Estados Unidos de América. 137.
- [11] Chaparro Leal, L. (2015). Drenajes ácidos de mina. Formación y manejo. *Revista ESAICA*. 1(1), 53-57.
- [12] Consejo Minero de Chile, CMC. (2002). *Guía metodológica sobre drenaje ácido en la industria minera*. Ministerio de Minería, Chile. 77.
- [13] Cortina, J., Lagreca, I, De Pablo, J., Cama, J., y Ayora, C. (2003). Passive In Situ Remediation of Metal-Polluted Water with Caustic Magnesia: Evidence from Column Experiments. *Environmental Science Technological*, 37, 1971-1977.
- [14] Delgado Rodríguez, J., (2012). *Estudio de la contaminación por metales pesados en la Cuenca Baja del río Guadiana*. (Tesis doctoral). Universidad de Huelva, Departamento de Geología, Huelva, España. 165 páginas y 3 anexos.
- [15] Epstein, E. (2002). *Land application of sewage sludge and biosolids*. Lewis Publishers. CRC Press. Boca Ratón, Estados Unidos de América. 216.
- [16] European Committe Standardization. (2002). *Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular wastes materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L-kg for materials with particle size bellow 4mm (without or with size reduction)*. 30.

- [17] Food and Agriculture Organization, and World Health Organization FAO/WHO (2002). *Codex Committee on Food Additives and Contaminants: Maximum levels for lead in fish. Joint FAO/WHO Food Standards Programme*. Document CL-2002 10-FAC. United Nations, Rome. 300
- [18] Friberg, L., y Vostal, J. (1972). *Mercury in the environment*. Cleveland Research Company, Cleveland, Estados Unidos de América. 78.
- [19] Gallo, A. (2010). *Mineralogía y geoquímica de sulfatos secundarios en ambientes de drenaje ácido de mina. Área minera del yacimiento de San Miguel (Faja Pirítica Ibérica)*. Universidad del País Vasco, Bilbao, España. 4
- [20] Gray, N. (1997). Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*, 30, 62-71.
- [21] Gordio A, Kagambega N, Bamba O, Sako A, y Miningou M. (2014). Prediction of acid mine drainage occurrence at the Inata gold mine-Burkina Faso, West Africa. *Academic Journal of Environment Science*, 2(2), 43-51.
- [22] Guayasamín, J. (2016). *Implementación, a nivel de laboratorio, de un sistema de tratamiento pasivo tipo sustrato alcalino disperso, para la remediación de metales pesados de drenaje ácido de mina*. (Tesis de grado, ingeniería química). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. 155 páginas y 4 anexos.
- [23] Guerrero, D. (2013). *Diagnóstico ambiental de las descargas mineras líquidas y sólidas, en los recursos hídricos superficiales y subterráneos del cantón Portovelo*. (Tesis de grado, ingeniería ambiental). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. 107 páginas y 5 anexos.
- [24] Guimaraes, J., Betancourt, O., Miranda, M., Barriga, R., Cueva, E., y Betancourt, S. (2011). Long-range effect of cyanide on mercury methylation in a gold mining area in southern Ecuador. *Science of the Total Environment*, 409(23), 5026–5033.

- [25] HACH Company. (2000). *Water analysis handbook*. (2da edición). Loveland, Colorado, Estados Unidos de América. 220.
- [26] International Network for Acid Prevention, INAP. (2014). Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide). Recuperado de: <http://www.gardguide.com/images/5/5f/TheGlobalAcidRockDrainageGuide.pdf> f. 470
- [27] Jambor, J. (2003). Mine-Waste Mineralogy and Mineralogical Perspectives of Acid-Base Accounting. *Environmental aspects of mine wastes, short course series, Mineralogical association of Canadá*, 31, 117-146.
- [28] Jennings, S., Neuman, D., y Blicher, P. (2008). Acid mine drainage and effects on fish health and ecology: A review. *Reclamation Research Group Publication*, Bozeman, MT. 26.
- [29] Jordan, G. y Abdal, A. (2013). Decision support methods for the environmental assessment of contamination at mining sites. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 7.809-7.832.
- [30] León, M. (2014). *Diagnóstico de la calidad del agua de la microcuenca del río Conguime y diseño de una propuesta de mitigación para la zona crítica establecida mediante índice de calidad de agua (ICA Brown) en la provincia de Zamora Chinchipe cantón Paquisha*. (Tesis de grado, ingeniería ambiental). Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador. 176 páginas y 8 anexos.
- [31] López, P., Aduvire, O. y Baretino, D. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero*, 113(1), 3-21.
- [32] López Pérez, M. (2011). *Evaluación de la contaminación por elementos traza en suelos afectados por actividades mineras en Riotinto (España)*. (Tesis doctoral). Universidad de Sevilla, Sevilla, España. 191 páginas y 2 anexos.

- [33] Lottermoser, B. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Tercera edición. Springer. 304.
- [34] Micera, G., Gessa, C., Melis, P., Premoli, A., Dallochio, R., y Deiana, S. (2010). Zinc (II) Adsorption on Aluminium Hydroxide. *Colloids and Surfaces*. 17, 389-394.
- [35] Ministerio del Ambiente del Ecuador, MAE. (2003). *Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundario del Ministerio del Ambiente "TULSMA"*. Libro VI Anexo 1 "Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua". Quito, Ecuador. 286-340.
- [36] Ministerio del Ambiente del Ecuador, MAE. (2009). *Ley Minera del Ecuador*. (Primera edición). Quito, Ecuador: Registro Oficial No. 517. 33.
- [37] Ministerio del Ambiente del Ecuador MAE. (2015). *Plan de Reparación Integral de la cuenca del río Puyango*. (Primera Edición). Dirección de comunicación PRAS, Quito, Ecuador. 222.
- [38] Moreno, A. (2017). *Tratamiento de drenaje ácido de mina con el uso de zeolita natural a escala experimental*. (Tesis de grado, ingeniería ambiental). Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador. 49 páginas y 5 anexos.
- [39] Morillo, J., Usero, J., y Gracia, I. (2007). Potential Mobility of Metals in Polluted Coastal Sediments in Two Bays of Southern Spain. *Journal of Coastal Research*, 23(2), 352-361.
- [40] Morin, K. y Hutt, N. (2001). Relocation of net-acid-generating waste to improve post-mining water chemistry. *Waste Management*, 21(2), 185-190.
- [41] Murillo, R. (2000). *Zaruma, historia minera. Identidad en Portoviejo*. Primera edición. Quito: Abya-Ayala. 181.
- [42] National Research Council, NCR. (1980). *Mineral tolerance of domestic animals, National Research Council*. National Academy of Sciences, Washington, D.C., Estados Unidos de América. 577.

- [43] Nordstrom, K. y Alpers, C. (1999). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7), 3.455-3.462.
- [44] Ramírez, M., Ramos, J. Angélica, R., y Brabo, E. (2003). Assessment of Hg contamination in soils and stream sediments in the mineral district of Nambija, Ecuadorian Amazon (example of an impacted area affected by artisanal gold mining). *Applied Geochemistry*. 18, 371–381.
- [45] Ritchie, A. (1994). *Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Short course handbook, mineralogical association of Canadá, Ontario, Canadá, 201-270.
- [46] Romero Baena, A. (2005). *Origen del drenaje ácido de minas y problemática ambiental de las escombreras de Peña del Hierro (Faja Pirítica Ibérica)*. (Tesis doctoral). Universidad de Sevilla, Sevilla, España. 202.
- [47] Romero, F., Armienta, M., Gutierrez, M., y Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Contaminación Ambiental*, 24(2), 43-54.
- [48] Rötting, T., Thomas, R., Ayora, C., y Carrera, J. (2008a). Passive treatment of acid mine drainage with high metal concentrations using dispersed alkaline substrate. *Journal of Environmental Quality*, 37(5), 1.741-1.751.
- [49] Rötting, T., Caraballo, M., Serrano, J., Ayora, C., y Carrera, J. (2008b). Field application of calcite dispersed alkaline substrate (calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high Al and metal concentrations. *Applied Geochemistry*, 23(6), 1.660-1.674.
- [50] Rötting, T., Ayora, C., y Carrera, J. (2008c). Improved Passive Treatment of High Zn and Mn Concentrations Using Caustic Magnesia (MgO): Particle Size Effects. *Environmental Science Technology*, 42, 9.370-9.377.

- [51] Rötting, T., Nieto, J.M., Macías, F., y Sgier, H. (2015). Diseño de una planta piloto para el tratamiento pasivo de drenaje ácido de mina. *Tecnoaqua*, 11, 70-75.
- [52] Ryan, J., Pahren, H., y Lucas, J. (1982). Controlling cadmium in the human food chain: A review and rationale based on health effects. *Environmental Research*, 28, 251-302.
- [53] SGAB-Prodeminca. (2000). *Plan maestro ambiental para el distrito minero Portovelo-Zaruma y la cuenca del río Puyango*. Prodeminca, Ministerio de Energía y Minas: Quito, Ecuador. 83.
- [54] Tarras-Wahlberg, N., y Lane, S. (2003). Suspenden sediment yield and metal contamination in a river catchment affected by El Niño events and gold mining activities: the Puyango river basin, southern Ecuador. *Hydrological Processes*. 17, 3101–3123.
- [55] Velasco, C. (2015). *Contaminantes generados en la exploración y explotación minera, métodos de análisis y sus efectos ambientales*. (Monografía de grado, licenciado en Ciencias Químicas). Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador. 93.
- [56] World Health Organization, WHO. (1990). *Environmental Health Criteria 101: Methylmercury*, World Health Organization. Geneva, Switzerland. 140.
- [57] Yamamoto, T., Juneja, L., Hatta, H., y Kim, M. (1996). *Hen Eggs: Their Basic and Applied Science*. Primera edición. Boca Ratón, London, New York, Washington D.C. 204.
- [58] Younger, P., Banwart, S., y Hedin, R. (2002). *Mine water – Hydrology, pollution, remediation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrech, Holanda. 396.
- [59] Ziemkiewicz, P., Skousen, J., y Simmons, J. (2003). Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems. *Mine water and the environment*, 22, 118-129.

**ANEXO 1: PROCEDIMIENTOS PARA LA DETERMINACIÓN
DE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS**

DETERMINACIÓN DE ALUMINIO, MÉTODO 8012

EQUIPO: espectrofotómetro modelo DR2800 marca HACH.

PROGRAMA: 10.

RANGO DE DETECCIÓN DEL EQUIPO: 0,008 - 0,800 mg/L.

LONGITUD DE ONDA: 522 nm.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- Regular el pH de la muestra entre 4,5 y 5,5.
- Filtrar 100 mL de la muestra en un vaso de precipitación.
- Colocar la muestra filtrada en un balón aforado de 50 mL.
- Añadir el reactivo Absorbic Acid Powder Pillow y agitar hasta disolver.
- Añadir el reactivo Aluver 3 Aluminium Reagent y agitar por un minuto hasta disolver.
- Separar la muestra en dos celdas de 25 mL cada una: una será la muestra y la otra el blanco.

PREPARACIÓN DEL BLANCO:

- Utilizar la celda determinada como blanco.
- Añadir el reactivo Bleaching 3 Reagent Powder Pillow y agitar vigorosamente por 30 segundos.
- Dejar reposar por 15 minutos.
- Limpiar la celda e introducir en el espectrofotómetro.
- Presionar "CERO".

MEDICIÓN:

- Descartar el blanco.
- Colocar la celda limpia con los 25 mL de muestra en el espectrofotómetro.
- Presionar "MEDICIÓN".
- Reportar los resultados como mg(Al³⁺)/L.

DETERMINACIÓN DE COBRE, MÉTODO 8506

EQUIPO: espectrofotómetro modelo DR2800 marca HACH.

PROGRAMA: 135.

RANGO DE DETECCIÓN DEL EQUIPO: 0,04 - 5,00 mg/L.

LONGITUD DE ONDA: 560 nm.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- Colocar 40 mL de la muestra sin filtrar en un balón HACH de 100 mL para digestión.
- Agregar poco a poco 3 mL de ácido sulfúrico concentrado y agitar la mezcla.
- Colocar en un equipo de digestión HACH a una temperatura de 440 °C.
- Una vez que se observe que empieza a salir humo blanco, colocar 15 mL de peróxido de hidrógeno con el uso de un embudo capilar.
- Dejar enfriar.
- Aforar hasta los 100 mL.
- Regular el pH entre 4 y 6.

PREPARACIÓN DEL BLANCO:

- Colocar 10 mL de la muestra en una celda.
- Limpiar la celda e introducir en el espectrofotómetro.
- Presionar "CERO".

MEDICIÓN:

- Retirar la celda con la muestra.
- Añadir el reactivo CuVER1 Cooper Reagent Powder Pillow y agitar hasta disolver.
- Dejar reposar por 2 minutos.
- Limpiar y colocar la celda en el espectrofotómetro.
- Presionar "MEDICIÓN".
- Reportar los resultados como mg(Cu²⁺)/L.

DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD, MÉTODO APHA 2510-B

EQUIPO: conductímetro.

PROCEDIMIENTO:

- Enjuagar el electrodo del espectrofotómetro con agua destilada.
- Secar el electrodo cuidadosamente.
- Verificar el equipo con una solución estándar, con un límite de error de +/- 10% para estándares como 1410 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Enjuagar y secar el electrodo.
- Colocar el electrodo en la muestra y medir.
- La conductividad de la muestra se registrará como $\mu\text{S}/\text{cm}$ o mS/cm .

DETERMINACIÓN DE pH, MÉTODO APHA 4500-H

EQUIPO: pH-metro.

PROCEDIMIENTO:

- Enjuagar el electrodo del pH-metro con agua destilada.
- Secar el electrodo cuidadosamente.
- Verificar el equipo con una solución estándar, con un límite de error de +/- 0,05 para estándares de 4 y 7.
- Enjuagar y secar el electrodo.
- Colocar el electrodo en la muestra y medir.

DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL, MÉTODO APHA 2340 C

PROCEDIMIENTO:

- Colocar la muestra en un balón aforado de 50 mL.
- Colocar los 50 mL en un erlenmeyer.
- Añadir 2 mL de buffer de dureza en el erlenmeyer, dentro de una sorbona.
- Verificar pH=10.
- Añadir una punta de espátula delgada de cianuro de potasio, para eliminar interferencias por metales.
- Añadir una punta de espátula delgada del indicador negro de ericromo y agitar. La muestra toma una coloración rosada.
- Titular con solución EDTA (0,01 mol/L), hasta que la coloración de la muestra cambie de rosado a celeste.
- Registrar los mL de consumo de EDTA.
- Aplicar la siguiente fórmula:

$$Dureza\ Total = \frac{A * B * f * 100.000}{V_m} * Dilución\ (mg\ (CaCO_3)/L)$$

Donde:

A: volumen en mL de EDTA consumido en la titulación.

B: molaridad de la solución EDTA.

f: factor de seguridad del EDTA.

V_m: volumen de la muestra, 50 mL.

DETERMINACIÓN DE DUREZA CÁLCICA, MÉTODO APHA 3500-CAB

PROCEDIMIENTO:

- Colocar la muestra en un balón aforado de 50 mL.
- Colocar los 50 mL en un erlenmeyer.
- Añadir 2 mL de hidróxido de sodio en el erlenmeyer.
- Verificar pH=12.
- Añadir una punta de espátula delgada del indicador murexide. La muestra toma una coloración rosada.
- Titular con solución EDTA (0,01 mol/L), hasta que la coloración de la muestra cambie de rosado a morado.
- Registrar los mL de consumo de EDTA.
- Aplicar las siguientes fórmulas:

$$Dureza\ C\acute{a}lcica = \frac{A * B * f * 100.000}{V_m} * Diluci\acute{o}n = (mg\ (CaCO_3)/L)$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{A * B * f * 40.080}{V_m} * Diluci\acute{o}n = (mg\ (Ca^{2+})/L)$$

Donde,

A: volumen en mL de EDTA consumido en la titulaci3n.

B: molaridad de la soluci3n EDTA.

f: factor de seguridad del EDTA.

V_m: volumen de la muestra, 50 mL.

DETERMINACIÓN DE HIERRO SOLUBLE, MÉTODO 8146

EQUIPO: espectrofotómetro modelo DR2800 marca HACH.

PROGRAMA: 255

RANGO DE DETECCIÓN DEL EQUIPO: 0,02 - 3,00 mg/L.

LONGITUD DE ONDA: 510 nm.

PREPARACIÓN DEL BLANCO:

- Utilizar la celda determinada como blanco.
- Colocar 25 mL de muestra en la celda.
- Limpiar la celda e introducir en el espectrofotómetro.
- Presionar "CERO".

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- Regular el pH de la muestra entre 3 y 8.
- Colocar 25 mL de la muestra filtrada en una celda.
- Añadir el reactivo Ferrous Iron Reagent Powder Pillow y agitar hasta disolver.
- Dejar reposar por 5 minutos.
- Colocar la celda limpia con la muestra en el espectrofotómetro.
- Presionar "MEDICIÓN".
- Reportar los resultados como mg(Fe²⁺)/L.

DETERMINACIÓN DE HIERRO TOTAL, MÉTODO 8008

EQUIPO: espectrofotómetro modelo DR2800 marca HACH.

PROGRAMA: 265.

RANGO DE DETECCIÓN DEL EQUIPO: 0,02 - 3,00 mg/L.

LONGITUD DE ONDA: 510 nm.

PREPARACIÓN DEL BLANCO:

- Utilizar la celda determinada como blanco.
- Colocar 10 mL de muestra en la celda.
- Limpiar la celda e introducir en el espectrofotómetro.
- Presionar "CERO".

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- Regular el pH de la muestra entre 3 y 8.
- Colocar 10 mL de la muestra filtrada en una celda.
- Añadir el reactivo FerroVer Reagent Powder Pillow y agitar hasta disolver.
- Dejar reposar por 3 minutos.
- Colocar la celda limpia con la muestra en el espectrofotómetro.
- Presionar "MEDICIÓN".
- Reportar los resultados como mg(Fe_T)/L.

DETERMINACIÓN DE HIERRO FÉRRICO:

$$[Fe^{3+}] = [Fe_T] - [Fe^{2+}]$$

Donde,

Fe³⁺: concentración de hierro férrico en mg/L.

Fe_T: concentración de hierro total en mg/L.

Fe₂₊: concentración de hierro soluble en mg/L.

DETERMINACIÓN DE MANGANESO, MÉTODO 8034

EQUIPO: espectrofotómetro modelo DR2800 marca HACH.

PROGRAMA: 290.

RANGO DE DETECCIÓN DEL EQUIPO: 0,006 - 0,700 mg/L.

LONGITUD DE ONDA: 560 nm.

PREPARACIÓN DEL BLANCO:

- Utilizar la celda determinada como blanco.
- Colocar 10 mL de agua destilada en una celda de 25 mL.
- Añadir 7 gotas de Alkaline Cyanide (cianuro alcalino) y agitar.
- Añadir 4 gotas de indicador PAN y agitar.
- Añadir 4 gotas de peróxido de hidrógeno y agitar.
- Dejar reposar 2 minutos.
- Limpiar la celda e introducir en el espectrofotómetro.
- Presionar "CERO".

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- Colocar 10 mL de la muestra filtrada en una celda de 25 mL.
- Añadir 7 gotas de Alkaline Cyanide (cianuro alcalino) y agitar.
- Añadir 4 gotas de indicador PAN y agitar.
- Añadir 4 gotas de peróxido de hidrógeno y agitar.
- Dejar reposar 2 minutos.
- Colocar la celda limpia con la muestra en el espectrofotómetro.
- Presionar "MEDICIÓN".
- Reportar los resultados como mg(Mn²⁺)/L.

DETERMINACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO, MÉTODO 8150

EQUIPO: espectrofotómetro modelo DR2800 marca HACH.

PROGRAMA: 340.

RANGO DE DETECCIÓN DEL EQUIPO: **Níquel:** 0,006 - 1,000 mg/L.

Cobalto: 0,01 – 2,00 mg/L.

LONGITUD DE ONDA: 560 nm.

PREPARACIÓN DEL BLANCO:

- Utilizar la celda determinada como blanco.
- Colocar 10 mL de agua destilada en una celda.
- Añadir el reactivo Phthalate Phosphate Reagent Powder Pillow (almohadilla de polvo reactivo ftalato fosfato) y agitar hasta disolver.
- Añadir 0,5 mL de indicador PAN y agitar.
- Dejar reposar 15 minutos.
- Añadir el reactivo EDTA Reagent Powder Pillow reactivo EDTA) y agitar.
- Limpiar la celda e introducir en el espectrofotómetro.
- Presionar "CERO".

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- Colocar 10 mL de la muestra filtrada en una celda de 25 mL.
- Añadir el reactivo Phthalate Phosphate Reagent Powder Pillow y agitar hasta disolver.
- Añadir 0,5 mL de indicador PAN y agitar.
- Dejar reposar 15 minutos.
- Añadir el reactivo EDTA Reagent Powder Pillow y agitar.
- Colocar la celda limpia con la muestra en el espectrofotómetro.
- Presionar "MEDICIÓN".
- Reportar los resultados como mg(Ni²⁺)/L y mg(Co²⁺)/L, respectivamente.

DETERMINACIÓN DE SULFATOS, MÉTODO APHA 4500

SO₄²⁻

EQUIPO: espectrofotómetro modelo DR2800 marca HACH.

PROGRAMA: 680.

RANGO DE DETECCIÓN DEL EQUIPO: 2 - 70 mg/L.

LONGITUD DE ONDA: 450 nm.

PREPARACIÓN DEL BLANCO:

- Utilizar la celda determinada como blanco.
- Colocar 10 mL de la muestra filtrada en una celda.
- Limpiar la celda e introducir en el espectrofotómetro.
- Presionar "CERO".

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- Colocar 10 mL de la muestra filtrada en una celda.
- Añadir el reactivo SulfaVer4 Reagent Powder Pillow (almohadilla de polvo reactivo SulfaVer4) y agitar.
- Dejar reposar 5 minutos.
- Colocar la celda limpia con la muestra en el espectrofotómetro.
- Presionar "MEDICIÓN".
- Reportar los resultados como mg(SO₄²⁻)/L.

DETERMINACIÓN DE SULFUROS, MÉTODO 4500 S²⁻

EQUIPO: espectrofotómetro modelo DR2800 marca HACH.

PROGRAMA: 690.

RANGO DE DETECCIÓN DEL EQUIPO: 5 – 800 µg/L.

LONGITUD DE ONDA: 665 nm.

OBSERVACIÓN: debe ser el primer parámetro en ser analizado por su fácil volatilización.

PREPARACIÓN DEL BLANCO:

- Utilizar la celda determinada como blanco.
- Colocar 10 mL de agua destilada en una celda.
- Añadir 0,5 mL de Sulfide 1 Reagent (reactivo Sulfuro1) y agitar.
- Añadir 0,5 mL de Sulfide 2 Reagent (reactivo Sulfuro2) y agitar.
- Dejar reposar 5 minutos.
- Limpiar la celda e introducir en el espectrofotómetro.
- Presionar "CERO".

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- Colocar 10 mL de la muestra filtrada en una celda.
- Añadir 0,5 mL de Sulfide 1 Reagent (reactivo Sulfuro1) y agitar.
- Añadir 0,5 mL de Sulfide 2 Reagent (reactivo Sulfuro2) y agitar.
- Dejar reposar 5 minutos.
- Colocar la celda limpia con la muestra en el espectrofotómetro.
- Presionar "MEDICIÓN".
- Reportar los resultados como mg(S²⁻)/L.

DETERMINACIÓN DE ZINC, MÉTODO 8009

EQUIPO: espectrofotómetro modelo DR2800 marca HACH.

PROGRAMA: 780.

RANGO DE DETECCIÓN DEL EQUIPO: 0,01 – 3,00 mg/L.

LONGITUD DE ONDA: 620 nm.

OBSERVACIÓN: la mezcla de reactivos a ser usados debe realizarse dentro de la Sorbona, y usar mascarilla de gases en todo momento.

PREPARACIÓN DEL BLANCO:

- Utilizar la celda de 10 mL determinada como blanco.
- Colocar 20 mL de agua destilada en una celda de 25 mL.
- Añadir el reactivo ZincoVer5 Reagent Powder Pillow (almohadilla de polvo reactivo ZincoVer5) y agitar por 30 segundos.
- Separar 10 mL de la muestra preparada en dos celdas de 10 mL, una será usada para el blanco y la otra para la medición de zinc en la muestra.
- Limpiar la celda e introducir en el espectrofotómetro.
- Presionar "CERO".

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- Colocar 10 mL de la muestra preparada en una celda.
- Añadir 0,5 mL de ciclohexona y agitar durante 30 segundos.
- Dejar reposar 3 minutos.
- Colocar la celda limpia con la muestra en el espectrofotómetro.
- Presionar "MEDICIÓN".
- Reportar los resultados como mg(Zn²⁺)/L.

**ANEXO 2: REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LA
PREPARACIÓN DE CÁSCARAS DE HUEVO COMO
FUENTE DE CARBONATO DE CALCIO**

1. RECOLECTAR CÁSCARAS DE HUEVO DE GALLINA	2. RETIRAR LA MEMBRANA INTERIOR DE LA CÁSCARA
	
3. SECADO A TEMPERATURA AMBIENTE POR 3 DÍAS	4. TRITURACIÓN DE CÁSCARAS HASTA POLVO
	
5. INGRESO A LA ESTUFA, 2 HORAS A 105 °C	6. USO DEL POLVO DE CÁSCARAS EN EL FILTRO DAS-Ca
	

ANEXO 3: CERTIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE MAGNESIO UTILIZADO

2017-5-9

pub.panreac.com/coa/211276-0000546769es.htm



CERTIFICADO DE ANALISIS

CODIGO: **211276**

LOTE: 0000546769

PRODUCTO: **Magnesio Óxido grado técnico**

FECHA DE EMISIÓN: 22/01/2015

FECHA REANÁLISIS: 01/2021

ESPECIFICACIONES	VALOR GARANTIZADO	VALOR REAL
Riqueza (Compl.)	90%	98,1%
Insoluble en HCl	0,2 %	<0,2 %
Cloruro (Cl)	0,2%	<0,2%
Compuestos de S (en SO4)	0,2 %	<0,2 %

Panreac Química S.L.U.
C/Garraf, 2
Polígono Fla de la Bruguera
E-08211 Castellar del Vallès
(Barcelona) España
Tel. (+34) 937 489 400
Fax (+34) 937 489 401
e-mail: info.es@itwreagents.com
www.itwreagents.com

Quality Assurance Director
Director de Garantía Calidad
R. Varga

CODIGC: **211276**

LOTE: 0000546769

**ANEXO 4: RESULTADOS DE LOS ANALISIS REALIZADOS
EMITIDOS POR EL CICAM-EPN**



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y CONTROL AMBIENTAL

Campus Politécnico "José Nubén Orellana Roca" • Calle Ladrón de Olveza 5 11-233
 Tel: (+593-2) 2703000 - 9938780 Ext. 2113 • Línea Directa: (+593-2) 2928864 • Apoyado 17-63-2329 • E-mail: caic@epn.gob.ec
 Quito - Ecuador



INFORME DE RESULTADOS

Quito, 10 de julio de 2017

DATOS DE CLIENTE
 Solicitado por: DANIEL CISNEROS

Atención:
 Dirección:

Fecha de recolección: 16/06/2017
 Responsable de muestra: Cliente

Ref: ST17-163

Teléfono:

Origen: agua residual de industria minera
 Tipo de muestra: Agua residual

Fecha de ingreso al Laboratorio: 19/06/2017

#	PARÁMETRO	UNIDAD	RESULTADO										FECHA DE ANÁLISIS	PROCEDIMIENTO
			P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10		
1	(*) Aluminio	mg/L	19,23	157,5	0,200	<0,024	<0,024						19/06/2017	Espectrofotométrico
2	(*) Calcio	mg/L	98	410	742	390	351						19/06/2017	APHA 200 - Ca.B. Titulación
3	(*) Cobalto	mg/L	0,84	0,34	0,27	0,59	<0,03						19/06/2017	Espectrofotométrico
4	(*) Cobre	mg/L	7,35	4,2	0,83	0,20	<0,12						19/06/2017	Espectrofotométrico
5	(*) Conductividad	µS/cm	2,67	2,33	3,10	2,58	3,12						19/06/2017	PEC-DUMSI (APHA 2107A)
6	(*) Hierro soluble	mg/L	232,5	19,5	5,5	21,5	<0,06						19/06/2017	APHA 200 - Fe B Colorimétrico
7	(*) Hierro total	mg/L	412,5	31,5	15,0	30,5	0,12						19/06/2017	APHA 200 - Fe B Colorimétrico
8	(*) Magnesio	mg/L	237	249	249	320	498						19/06/2017	APHA 200 - Mg B Colorimétrico
9	(*) Manganeso	mg/L	10,45	11,3	10,3	8,15	0,608						19/06/2017	Colorimétrico
10	(*) Níquel	mg/L	0,62	0,160	0,14	0,22	<0,018						19/06/2017	PECTAM02 (APHA 6000 - H ⁺ B) Electrodo Selectivo
11	(*) pH	N/A	3,50	4,10	5,20	5,50	7,00						19/06/2017	APHA 450 - S04-2 E
12	(*) Sulfatos (SO4)	mg/L	1900	1700	1700	1700	1800						19/06/2017	APHA 650 - S2 F
13	(*) Sulfatos (S)	mg/L	848	128	23	15	<15						19/06/2017	APHA 200 - Zn B Colorimétrico / EPA 800A
14	(*) Zinc	mg/L	20,5	10,5	11,0	8,0	0,01						19/06/2017	APHA 200 - Zn B Colorimétrico / EPA 800A

NOTA: ESTE INFORME SOLO AFECTA A LA MUESTRA SOMETIDA A ENSAYO

(*) Laboratorio de ensayo acreditado por el SAE con acreditación N° OAE LE 2C 06-012

Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación

Parámetro	Rango de trabajo	U (%)
Aluminio	0,05-251	23,33
Calcio	0,05-242	5,17
Cobalto	0,05-1000	1,52
Cobre	0,05-1000	1,52
Conductividad	0,05-1000	1,52

[Firma]

Realizado por: *[Firma]*
 ANALISTA RESPONSABLE



Revisado por: *[Firma]* Cécilia Fierro
 INGENIERA DE CALIDAD



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y CONTROL AMBIENTAL

Campus Politécnico - José Rubén Driehans Brucant* - Calle Ladrón de Guevara E 11-253
 Tel. (+593-2) 2976106 / 2976107 - 2131 • Línea directa (+593-2) 978884 • Agente 17-01-2735 • E-mail: cicam@epn.edu.ec



INFORME DE RESULTADOS

Quito, 10 de julio de 2017

DATOS DE CLIENTE
 Solicitado por: DANIEL CISNEROS
 Atención:

Teléfono: Ref. ST17-175

Origen: agua residual de industria minera en tratamiento

Tipo de muestra: Agua residual

Fecha de recolección: 30/06/2017
 Responsable de muestra: Cliente

Fecha de ingreso al Laboratorio: 30/06/2017

#	PARAMETRO	UNIDAD	IDENTIFICACION DE LA MUESTRA (cliente)				RESULTADO				FECHA DE ANALISIS	PROCEDIMIENTO	
			P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4			
1	P ¹ Aluminio	mg/L	2,6	<0,024	<0,024	<0,024						30/06/2017	Espectrofotométrico
2	P ² Calcio	mg/L	410	625	664	332						03/07/2017	APHA 100 - Ca B. Titulométrico
3	P ³ Cobalto	mg/L	16,25	1,20	0,89	0,011						30/06/2017	Espectrofotométrico
4	P ⁴ Cobre	mg/L	9,85	7,55	1,7	0,14						03/07/2017	Espectrofotométrico
5	P ⁵ Conductividad	µS/cm	3,36	3,38	3,31	2,28						30/06/2017	PECCK AMU1 (APHA 210-B)
6	P ⁶ Hierro soluble	mg/L	262,5	232,5	280	0,12						30/06/2017	APHA 100 - Fe B. Colorimétrico
7	P ⁷ Hierro total	mg/L	540	330	82	0,88						30/06/2017	APHA 100 - Fe B. Colorimétrico
8	P ⁸ Magnesio	mg/L	225	332	308	368						03/07/2017	APHA 200 - Mg B. Colorimétrico
9	P ⁹ Manganeso	mg/L	12,7	24,05	15,15	0,581						30/06/2017	Colorimétrico
10	P ¹⁰ Niquel	mg/L	1,64	0,79	0,20	<0,018						30/06/2017	Colorimétrico
11	pH	Ad	4,50	6,30	6,80	7,40						30/06/2017	PECCK 002 (APHA 150 - H ⁺ B. Electrodo de Membrana)
12	P ¹² Sulfatos (SO4)	mg/L	2300	2100	2000	1500						30/06/2017	APHA 100 - SO4-2 B. Gravimétrico
13	P ¹³ Sulfuros (S)	mg/L	94	<15	74	<15						30/06/2017	APHA 470 - S 2 F. Espectrofotométrico
14	P ¹⁴ Zinc	mg/L	15	9,0	3,5	0,05						30/06/2017	APHA 100 - Zn B. Colorimétrico (LFA 600-A)

NOTA: ESTE INFORME SOLO AFECTA A LA MUESTRA SOMETIDA A ENSAYO

*) Laboratorio de ensayo acreditado por el SAE con acreditación N° CHA/LE 2C 06-012

Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación

Parametro	Resultado (U) del método (matriz acuosa)	U (%)
Aluminio	2,6	0,07
Calcio	410	0,14
Cobalto	16,25	0,12
Cobre	9,85	0,12
Conductividad	3,36	0,03
Hierro soluble	262,5	0,05
Hierro total	540	0,05
Magnesio	225	0,05
Manganeso	12,7	0,05
Niquel	1,64	0,05
pH	4,50	0,05
Sulfatos (SO4)	2300	0,05
Sulfuros (S)	94	0,05
Zinc	15	0,05

[Firma]

Realizado por: *[Firma]*
 ANALISTA RESPONSABLE



Revisado por: Ing. Camila Fierro
 DIRECTORA DE CALIDAD



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y CONTROL AMBIENTAL
 Campus Politécnico "José Rubén Orellana Buitrago" • Calle Ladrón de Guayusa E. 11-253
 Tel: (+593) 2 2000000-2000000 Ext. 2131 • Casa Abasco (+593) 2 2000000 • Apartado 17042759 • Email: central@upn.edu.ec



INFORME DE RESULTADOS

Quito, 01 de agosto de 2017

DATOS DE CLIENTE
 Solicitado por: DANIEL CISNEROS
 Atención:

Teléfono: Ref. ST17-187

Origen: agua residual de industria minera en tratamiento
 Tipo de muestra: Agua residual

Fecha de recolección: 14/07/2017
 Responsable de muestra: Cliente

Fecha de ingreso al Laboratorio: 14/07/2017

#	PARÁMETRO	UNIDAD	RESULTADO				FECHA DE ANÁLISIS	PROCEDIMIENTO
			P1	P2	P3	P4		
1	Aluminio	mg/L	18,7	<0,024	<0,024	<0,024	14/07/2017	Espectrofotómetro
2	Calcio	mg/L	306	820	566	664	18/07/2017	APHA 2000 - Ca B, Titrimétrico
3	Cobalto	mg/L	0,90	0,29	0,118	0,035	14/07/2017	Espectrofotómetro
4	Cobre	mg/L	6,42	1,38	0,28	0,18	14/07/2017	Espectrofotómetro
5	Conductividad	μS/cm	2,83	3,20	3,70	4,07	14/07/2017	MPCC-AS11 (APHA 2550 B)
6	Hierro soluble	mg/L	18,0	11,5	4	0,06	14/07/2017	APHA 2000 - Fe B Colorimétrico
7	Hierro total	mg/L	68,5	21,5	4,5	0,16	18/07/2017	APHA 2000 - Mg B
8	Magnesio	mg/L	237	190	439	249	14/07/2017	Colorimétrico
9	Manganeso	mg/L	16,15	11,7	9,60	0,733	14/07/2017	Colorimétrico
10	pH		0,310	0,120	0,023	<0,018	14/07/2017	RESCOM 070 (APHA 4500 - H ⁺ - H ⁺ - Método de Merck)
11	Sulfatos (SO ₄)	mg/L	2,90	6,75	8,30	8,80	14/07/2017	APHA 2000 - SO ₄ F
12	Sulfatos (SO ₄)	mg/L	2690	2500	2050	1600	14/07/2017	APHA 2000 - SO ₄ F
13	Sulfuros (S)	mg/L	547	332	61	<15	14/07/2017	APHA 2000 - SO ₄ F
14	Zinc	mg/L	12,0	7,5	4,1	0,12	14/07/2017	APHA 2000 - Zn B, Colorimétrico (EPA 8000 A)

Parámetro	Resultados	U (PS)
Conductividad (μS/cm)	2,83	25,0
	3,20	30,0
	3,70	35,0
	4,07	40,0
Rango de trabajo		
	100 - 1000	
	1000 - 10000	
	10000 - 100000	
	100000 - 1000000	

NOTA: ESTE INFORME SOLO AFECTA A LA MUESTRA SOMETIDA A ENSAYO

10 Laboratorio de ensayo acreditado por el SAIF con acreditación N°: OAE LE 20 06-012

Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación.

Realizado por: *[Firma]*
 ANÁLISIS LA RESPONSABLE





ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y CONTROL AMBIENTAL

Campus Pontecorvo "Toro Roble Orquídea Biocorvo" • Calle Ladrón de Guayusa E. 11-353
 Tel: (+593) 227970187 - 291780187 - 2151 • Lima Azuay (+593) 1979884 • Apartado 17-01-2794 • E-mail: cicaam@epn.edu.ec



INFORME DE RESULTADOS

Quito, 03 de agosto de 2017

DATOS DE CLIENTE
 Solicitado por: DANIEL CISNEROS
 Atención:

Ref: ST17-201

Teléfono:

Origen: agua residual de industria minera en tratamiento
 Tipo de muestra: Agua residual

Fecha de recolección: 28/07/2017
 Responsable de muestras: Cliente

Fecha de ingreso al Laboratorio: 28/07/2017

#	PARÁMETRO	UNIDAD	RESULTADO				FECHA DE ANÁLISIS	PROCEDIMIENTO
			P1	P2	P3	P4		
1	(*) Aluminio	mg/L	29,65	2,0	<0,024	<0,024	28/07/2017	Espectrofotométrico
2	(*) Calcio	mg/L	273	859	566	605	28/07/2017	APHA 200 - Ca.D. Turbidez
3	(*) Cobalto	mg/L	1,34	0,11	0,039	<0,03	28/07/2017	Espectrofotométrico
4	(*) Cobre	mg/L	9,23	4,55	1,88	0,16	31/07/2017	Espectrofotométrico
5	(*) Conductividad	µS/cm	2,68	3,07	3,52	3,91	28/07/2017	PECOCAM11 (APHA 2110 B)
6	(*) Hierro soluble	mg/L	96	13,5	4,0	0,07	28/07/2017	APHA 2100 - Fe Colorimétrico
7	(*) Hierro total	mg/L	139	17,5	8,0	0,16	28/07/2017	APHA 2100 - Mg B Colorimétrico
8	(*) Magnesio	mg/L	285	213	332	207	28/07/2017	Colorimétrico
9	(*) Manganeso	mg/L	15,85	11,95	5,7	0,080	28/07/2017	Colorimétrico
10	(*) Níquel	mg/L	0,03	0,20	0,10	<0,018	28/07/2017	PECOCAM2 (APHA 200 - Ni B) Espectrofotométrico
11	pH	6,4	2,90	6,50	8,20	8,50	28/07/2017	APHA 200 - SO-2 E
12	(*) Sulfatos (SO4)	mg/L	2350	2050	2150	2150	28/07/2017	APHA 200 - SO-2 E
13	(*) Sulfuros (S)	mg/L	368	197	69	<15	28/07/2017	APHA 200 - SO-2 E Colorimétrico (ES-200A)
14	(*) Zinc	mg/L	8,5	4,5	3,6	0,18	28/07/2017	Colorimétrico

NOTA: ESTE INFORME SOLO AFECTA A LA MUESTRA SOMETIDA A ENSAYO

(*) Laboratorio de ensayo acreditado por el SAE con acreditación N° DAE LE 2C 06-012

Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación

Parámetro	Valor	U (%)
Conductividad (µS/cm)	2680	1,5
pH	6,4	1,5
Aluminio (mg/L)	29,65	1,5
Cobalto (mg/L)	9,23	1,5
Cobre (mg/L)	9,23	1,5
Hierro soluble (mg/L)	96	1,5
Hierro total (mg/L)	139	1,5
Magnesio (mg/L)	285	1,5
Manganeso (mg/L)	15,85	1,5
Níquel (mg/L)	0,03	1,5
Sulfatos (mg/L)	2350	1,5
Sulfuros (mg/L)	368	1,5
Zinc (mg/L)	8,5	1,5

Realizado por: *[Firma]*
 ANALISTA RESPONSABLE





ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y CONTROL AMBIENTAL

Campus Politécnico "José Rubén Orellana Rosero" • Calle Ladrón de Guayusa B 11-253
Tel.: (1-991-2) 250300 / 2038180 Ext. 2151 • Línea directa: (1-991-2) 258866 • Apartado 17-01-2151 • Email: cicam@epn.edu.ec
Quito - Ecuador



INFORME DE RESULTADOS

Quito, 18 de agosto de 2017

DATOS DE CLIENTE

Solicitado por: DANIEL CISNEROS
Atención:

Dirección:

Fecha de recolección: 2017-08-14
Responsable de muestreo: Cliente

Ref: ST17-211

Teléfono:

Origen: agua residual de industria
minera en tratamiento

Tipo de muestra: Agua residual

Fecha de ingreso al Laboratorio: 2017-08-14

#	PARÁMETRO	UNIDAD	RESULTADO				PROCEDIMIENTO
			P1	P2	P3	P4	
1	Aluminio	mg/L	39,85	1,1	<0,024	<0,024	Espectrofotométrico
2	Calcio	mg/L	449	820	468	429	APHA 100 - Ca B. Titulación
3	Cobalto	mg/L	0,67	0,5	0,032	<0,03	Espectrofotométrico
4	Cobre	mg/L	8,97	4,3	2,32	<0,12	Espectrofotométrico
5	Conductividad	µS/cm	2,94	3,09	3,68	4,01	APHA 210 B
6	Hierro soluble	mg/L	15,0	11,5	5,0	0,08	APHA 100 - Fe B Colorimétrico
7	Hierro total	mg/L	32,5	18,0	6,5	0,12	APHA 200 - Fe B Colorimétrico
8	Magnesio	mg/L	178	202	403	368	APHA 100 - Mg B Colorimétrico
9	Manganeso	mg/L	19,9	12,75	8,55	0,795	Colorimétrico
10	Níquel	mg/L	0,29	0,18	0,022	0,018	Colorimétrico
11	pH	NA	2,70	6,85	7,15	8,75	APHA 450 - pH - 8 Electrodo de Medida
12	Sulfatos (SO ₄)	mg/L	2350	2050	2000	2000	APHA 450 - SO ₄ F
13	Sulfuros (S)	mg/L	374	217	35	<15	APHA 450 - S ²⁻ F
14	Zinc	mg/L	11,0	6,5	4	1,93	APHA 100 - Zn B Colorimétrico

NOTA: ESTE INFORME SOLO AFECTA A LA MUESTRA SOMETIDA A ENSAYO


Realizado por: Jairo Jimpiel
ANALISTA RESPONSABLE




Revisado por: Patricia Espinoza
DIRECTOR



**ESCUELA POLITECNICA NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y CONTROL AMBIENTAL**

Campus Pontificios "José Rubén Ordoñez Bazaure" • Calle Ladrón de Guayana E 11-253
Tel.: (+593-2) 2970300 / 2970300 Ext.: 1191 • Línea directa (+593-2) 2938854 • Apartado 1141-2759 • E-mail: comamp@guail.com
Quito - Ecuador



INFORME DE RESULTADOS

Quito, 15 de septiembre de 2017

DATOS DE CLIENTE

Solicitado por: DANIEL CISNEROS
Atención:

Dirección:

Fecha de recepción: 2017-08-25

Responsable de muestra: Cliente

Ref: ST17-224

Teléfono:

Origen: agua residual de industria
número en tratamiento

Tipo de muestra: Agua residual

Fecha de ingreso al Laboratorio: 2017-08-25

#	PARAMETRO	UNIDAD	RESULTADO				FECHA DE ANALISIS	PROCEDIMIENTO
			F1	F2	F3	F4		
1	Aluminio	mg/L	41,15	0,046	<0,024	<0,024	2017-08-25	Espectrofotómetro
2	Calcio	mg/L	371	781	429	410	2017-08-28	AFHA 1500 - Ca II, Tridistada
3	Cobalto	mg/L	0,61	0,29	<0,03	<0,03	2017-08-25	Espectrofotómetro
4	Cobre	mg/L	9,2	1,6	<0,12	0,12	2017-08-28	Espectrofotómetro
5	Conductividad	µS/cm	2,78	3,12	3,59	3,94	2017-08-25	AFHA 210 B
6	Hierro soluble	mg/L	2,5	2,5	0,5	<0,06	2017-08-25	AFHA 1500 - Fe B Colorimétrico
7	Hierro total	mg/L	17	7,5	1	<0,06	2017-08-25	AFHA 1500 - Fe B Colorimétrico
8	Magnesio	mg/L	261	237	605	130	2017-08-28	AFHA 1500 - Mg B Colorimétrico
9	Manganeso	mg/L	12,5	6,75	7,9	0,717	2017-08-25	Colorimétrico
10	Níquel	mg/L	0,24	0,12	0,006	<0,018	2017-08-25	Colorimétrico
11	pH	N/A	3,25	7,65	8,10	8,20	2017-08-25	AFHA 4500 - H+ B Electrodo de Medida
12	Sulfatos (SO ₄)	mg/L	2000	1950	2000	1750	2017-08-25	AFHA 4500 - SO ₄ B
13	Sulfuros (S)	mg/L	320	44	16	<15	2017-08-25	AFHA 4500 - S ²⁻ B
14	Zinc	mg/L	13	6,5	1,5	1,25	2017-08-25	AFHA 1500 - Zn B Colorimétrico

NOTA: ESTE INFORME SOLO AFECTA A LA MUESTRA SOMETIDA A ENSAYO



[Firma]
Realizado por: Quím. César Yumbay
RESPONSABLE TÉCNICO

[Firma]
Realizado por: Ing. Martín Ortiz
DIRECTOR DE CALIDAD (E)