



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA  
“DR. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”  
FACULTAD DE GEOLOGÍA Y MINERÍA  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

**Tesis presentada en opción al Título Académico  
de  
Máster en Geología**

**Evaluación del comportamiento de las tobas  
zeolitizadas del yacimiento San Andrés en el tratamiento  
del residual WL de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba.**

Maestría en Geología, 10<sup>ma</sup> Edición, Mención: Geoquímica

**Autora:** Ing. Aymee Reyes Dalmau

**Tutor (es):** Dr. C. Gerardo Antonio Orozco Melgar  
Dr. C. José Nicolás Muñoz Gómez

**Consultante:** Ing. Ariel Mosqueda Martínez

**Moa, 2018**

**“Año del 60 Aniversario del Triunfo de la Revolución”**

*A mis abuelos, que siempre estarán en mi corazón, que la vida me regale muchas oportunidades de hacerlos sentir orgullosos donde quiera que estén.*

## Agradecimientos

Quisiera agradecer de todo corazón a las personas que siempre han creído en mí, y me han alentado a lograr mis metas y mis sueños:

- ❖ A mí mamá, que aunque en estos momentos está lejos de mí, continúa siendo mi mayor inspiración y mi guía.
- ❖ A mí papá que siempre me ha apoyado y me motiva cada día a superarme.
- ❖ A mí hermano, mi confidente y mi mejor amigo.
- ❖ A mis abuelas, por sus cuidados y cariño.
- ❖ A mí novio que me regala tantos momentos felices y es mi respaldo.
- ❖ A mis tutores el Dr. C. Gerardo Antonio Orozco Melgar y el Dr. C. José Nicolás Muñoz Gómez, por sus enseñanzas, su tiempo y colaboración.
- ❖ A Ariany por su amistad incondicional y sus buenos consejos.
- ❖ A los trabajadores de la Planta de Procesamiento de Zeolitas de la UEB Geominera Holguín, por su cooperación.
- ❖ Al maravilloso colectivo de Tecnología de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba, sin los cuales no hubiese sido posible la realización de este trabajo.
- ❖ A Fidier de manera especial, que estuvo trabajando conmigo durante todo el proceso, un amigo resultado de esta experiencia.
- ❖ A Ariel por acogerme tan cálidamente y hacerme sentir parte de su colectivo.
- ❖ A Roberto quien estuvo presto a colaborar desde el primer momento.
- ❖ A mis amigos, que valen oro y me quieren con mis virtudes y defectos.

## Resumen

En el trabajo se exponen los resultados del comportamiento de las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés compuestas mayormente por clinoptilolita-heulandita, de granulometría (-1.4 +0.85) mm, en el tratamiento del residual WL de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba. Se realizó una prueba en batch donde la selectividad de las tobas zeolitizadas estuvo en el orden: Mn > Co > Mg > Fe > Zn y se logró reducir la acidez del WL con un incremento del pH a 2,6. Se desarrolló un experimento con flujo de 145 mL/min que no aportó resultados satisfactorios debido al tiempo de contacto residual-toba zeolitizada. En ambos ensayos se observó que las tobas zeolitizadas sufren una dealuminación del 1,4 % y 0,55 % respectivamente, producto del medio ácido en que se desarrollaron los experimentos. Se realizó una prueba con WL neutralizado con colas de la Empresa Cmdt. Ernesto Che Guevara, donde se incrementó el proceso de intercambio iónico con un orden de selectividad: Cu > Zn > Mn > Co > Mg > Ni, además de una remoción considerable del Cr, el Fe y el Al por precipitación. Se analizaron los difractogramas de la toba zeolitizada luego del tratamiento, donde no se observaron diferencias en su composición física, solo para las tobas zeolitizadas tratada con WL neutralizado donde aparecen picos difractométricos correspondientes al yeso. Se demostró el carácter neutralizante del material zeolítico y su capacidad para retener por intercambio iónico metales pesados, como aspecto significativo respecto a los indicadores ambientales.

## Abstract

The results of the behavior of the zeolitized tuffs of the San Andrés deposit composed mainly of clinoptilolite-heulandite, of granulometry (-1.4 +0.85) mm, in the treatment of the WL residual of the Pedro Sotto Alba Company are presented in the work. A batch test was carried out where the selectivity of the zeolitized tuffs were in the order of: Mn > Co > Mg > Fe > Zn and it was possible to reduce the degree of acidity of the WL with an increase in pH to 2,6. An experiment with a flow of 145 mL/min was conducted but results did not prove to be satisfactory due to the residual-tuffs zeolite contact time. In both tests it was observed that the zeolitized tuffs suffer a light dealumination of 1,4% and 0,55% respectively, as a result of the acid medium in which the experiments were developed. A test was carried out with neutralized WL with tailings from Ernesto Che Guevara Company, where the ion exchange process was increased with an order of selectivity: Cu > Zn > Mn > Co > Mg > Ni, in addition to a considerable removal of Cr, Fe and Al by precipitation. The diffractograms of the zeolitized tuff were analyzed after the treatment, where no differences were observed in its phasic composition, only for the zeolitized tuffs treated with neutralized WL where diffractometric peaks corresponding to the gypsum appear. The neutralizing character of the zeolitic material and its ability to retain heavy metals ion exchange as a significant aspect with respect to environmental indicators was demonstrated.

## Índice

Introducción .....	1
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL .....	7
1.1 Introducción .....	7
1.2 Generalidades de las zeolitas.....	7
1.2.1 Génesis .....	7
1.2.2 Características estructurales .....	8
1.2.3 Propiedades .....	9
1.2.3.1 Porosidad.....	10
1.2.3.2 Adsorción .....	10
1.2.3.3 Intercambio iónico .....	11
1.2.3.4 Dealuminación .....	12
1.2.4 Aplicaciones de las zeolitas.....	12
1.3 Contexto geológico de los yacimientos de zeolitas naturales de Cuba .....	13
1.3.1 Yacimiento de Loma Blanca, San Andrés .....	13
1.4 Empleo de las zeolitas en la remoción de metales pesados. ....	17
1.4.1 Experiencia del uso de zeolitas en la industria Cubana del Níquel .....	19
1.5 Breve descripción del proceso tecnológico de la Empresa Pedro Sotto Alba.....	20
1.6 Conclusiones parciales.....	22
CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.....	24
2.1 Introducción .....	24
2.2 Metodología de la investigación .....	24
2.3 Etapa preliminar .....	25
2.4 Etapa experimental y de laboratorio .....	25
2.4.1 Obtención y preparación de las muestras de tobas zeolitzadas.....	25
2.4.2 Caracterización granulométrica y molienda de las muestras .....	26
2.4.3 Determinación de la composición química y mineralógica de las tobas zeolitzadas del yacimiento San Andrés .....	26
2.4.4 Determinación de la composición química del licor residual WL .....	28
2.4.5 Determinación de la composición química y mineralógica de la cola de la Empresa Cmdt. Ernesto Che Guevara.....	29
2.4.6 Descripción y montaje de la instalación experimental .....	30
2.4.7 Materiales.....	31

2.4.8 Equipos empleados.....	31
2.4.9 Técnica Operatoria.....	34
2.4.10 Ecuaciones empleadas para el cálculo: .....	37
2.5 Etapa de Análisis de los Resultados .....	37
2.6 Conclusiones Parciales .....	38
<b>CAPÍTULO 3: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS .....</b>	<b>39</b>
3.1 Introducción.....	39
3.2 Caracterización granulométrica .....	39
3.3 Caracterización química de las muestras empleadas. ....	40
3.3.1 Tobas zeolitzadas de San Andrés .....	40
3.3.2 Colas de la Empresa Cmdt. Ernesto Che Guevara .....	41
3.3.3 Licores a tratar .....	41
3.4 Caracterización mineralógica de las muestras .....	43
3.4.1 Tobas zeolitzadas de San Andrés .....	43
3.4.2 Colas del proceso Caron .....	44
3.5 Análisis de los resultados experimentales .....	45
3.6 Análisis del comportamiento del pH durante los experimentos .....	56
3.7 Análisis de la composición mineralógica de las muestras de tobas zeolitzadas luego de los experimentos.....	58
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>60</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>62</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>67</b>

## Introducción

Desde sus orígenes, la actividad de la raza humana ha sido la mayor responsable de la contaminación de las fuentes hídricas. Actualmente, esta situación plantea un problema global debido al incremento intensivo de la actividad tecnológica (Jacas, Ortega, Velasco, Camblor, & Rodríguez, 2012; Mulligan, Yong, & Gibbs, 2001), que provoca que una gran cantidad de agua residual de procesos industriales se descargue a ríos y demás sistemas hídricos.

Estas aguas residuales suelen contener una gran variedad de contaminantes, muchos en forma de iones catiónicos y aniónicos. Generalmente, la remoción de estos contaminantes requiere de tecnologías efectivas, por lo que en las últimas décadas se han desarrollado diversas investigaciones enfocadas al empleo de técnicas de limpieza que tratan esta problemática (Carreño, 2015; Sharma & Bhattacharya, 2016).

Los metales pesados son de los contaminantes que más afectan al medio ambiente y están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su no biodegradabilidad, alta toxicidad a bajas concentraciones y capacidad de acumularse en diferentes organismos. Aunque en este grupo se incluyen elementos esenciales para el crecimiento, reproducción y/o supervivencia de los organismos vivos, otros muchos pueden causar graves problemas (Carpio-Morales, Villavicencio, Cruz-Bejerano, Leyva, & Martínez-Mormul, 2015). Metales pesados como cobre, cromo, níquel, cinc, plomo, cobalto, cadmio, entre otros, pueden dar lugar a la polución de fuentes de aguas naturales como resultado de los vertimientos de plantas metalúrgicas o de la actividad minera (Manals-Cutiño, Vendrell-Calzadilla, & Penedo-Medina, 2015).

Sin embargo, a pesar de las innumerables investigaciones enfocadas al tema, en la mayoría de las empresas todavía se generan aguas residuales con concentraciones bajas de sustancias contaminantes (Dal Bosco, Jimenez, & Carvalho, 2005).

En Cuba, hacia la parte más oriental de la provincia Holguín, específicamente en el municipio Moa, se localizan dos plantas procesadoras de níquel: la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” (ECECG) y la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba” (ECPSA) (Compañía Cubano–Canadiense “Moa Nickel S.A.”), la primera que utiliza la tecnología carbonato-amoniacial y la otra la tecnología ácida.

Diarriamente, estas plantas productoras de níquel generan grandes cantidades de residuales líquidos, desechos sólidos y residuos gaseosos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ), lo que trae consigo un desequilibrio en el medio ambiente debido a la contaminación de las aguas, la deforestación de áreas mineras y pérdida de biodiversidad, entre otras afectaciones (Guerrero Haber, Falcón Hernández, & Martínez Pérez, 2006).

La ECPSA única planta de lixiviación ácida en el mundo hasta la década del 90 del siglo XX, procesa minerales lateríticos mediante la tecnología de lixiviación ácida a alta presión (HPLA) para obtener sulfuros de níquel y cobalto, con una alta eficiencia de extracción y recuperación de níquel y cobalto (90-92 %), lo que le ha permitido mantener su nivel competitivo en el mercado internacional y realizar importantes contribuciones financieras al país.

El WL por sus siglas en inglés (waste liquor) es un residual líquido que se genera por esta planta durante el proceso metalúrgico, resultante de la etapa de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto. Es de coloración azulosa y olor desagradable por su contenido de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Posee una temperatura de 90–95°C, contiene partículas en suspensión de sulfuros de Ni y Co, gran acidez y varios metales disueltos (Ni, Co, Al, Mn, Mg, Cr, Fe, Zn).

Este residual se descarga al río Cabaña con una concentración de metales, acidez y temperatura que superan las normas ambientales de vertimiento (Cueto-Romero, Rondón-Medina, & Fuentes-Camacho, 2003). Además de la contaminación de las aguas, el vertimiento de este residuo da lugar a la pérdida de elementos metálicos que pudieran ser recuperados, con el consiguiente beneficio económico (Manals-Cutiño et al., 2015).

El vertimiento de este efluente al medio ambiente, se inició en junio de 1959, cuando la firma norteamericana Moa Bay Mining Company comenzó las operaciones tecnológicas, con un procedimiento consistente simplemente en diluir el licor residual con agua de mar antes de efectuar su descarga en la bahía de Moa. Pero debido a las frecuentes roturas que presentó la tubería instalada, las afectaciones a la producción en la ECPSA y la carencia de una tecnología para neutralizar dicho residual, dejó de diluirse con agua de mar y se comenzó a verter directamente al río Cabaña, a inicios de la década del 70 del siglo pasado (Guerrero Haber et al., 2006), con su consecuente impacto sobre el ecosistema de Moa desde sus inicios hasta la actualidad.

Disímiles han sido las investigaciones enfocadas a dar solución al problema de contaminación generado por este efluente (Cueto-Romero et al., 2003; Granda Ibarra & Astorga Gutiérrez, 1986; Sosa & Bassas, 2001), sin embargo las variantes propuestas, no han sido puestas en práctica por diferentes motivos, entre los que sobresale que las mismas no se revierten en incremento de la extracción de níquel y cobalto, y por el contrario incrementan los costos de producción de estos metales (Guerrero Haber et al., 2006).

Por otra parte, varios de los estudios que existen acerca de la eliminación de metales pesados de las aguas residuales, están dirigidos a poner de relieve la capacidad de diferentes sistemas y procesos (Addaou, Laajeb, A.Lahsini, Bentama, & Rodriguez, 2012). Sin embargo algunos de estos sistemas son muy costosos y no son accesibles a los países en vías de desarrollo, aunque ciertos autores (Kyziol-Komosinska, Barba, Callejas, & Rosik-Dulewska, 2010) plantean la viabilidad técnica de diferentes adsorbentes de bajo coste para esos fines, en lugar del carbón activado, las resinas de intercambio iónico, etc., por citar algunos.

En el curso de este período, muchos investigadores han estudiado diversos aspectos de la eliminación de metales pesados mediante el empleo de zeolitas y materiales en base a zeolitas (Jacas et al., 2012; Malik, Jain, & Yada, 2016).

En este contexto, el empleo de zeolitas naturales, podría ser relevante en el tratamiento de los residuos producidos durante los procesos extractivos y metalúrgicos de la industria del níquel, si se tiene en cuenta su estructura porosa, su capacidad inherente de intercambio iónico y material adsorbente, la forma y el tamaño de los canales y cavidades del mineral zeolítico, las dimensiones de los cationes intercambiables, así como el bajo coste que presupone su obtención en los yacimientos (Chaves Martín, 2017; Martínez & Pariente, 2003).

Las zeolitas naturales se encuentran entre los materiales inorgánicos empleados en la remoción de metales pesados, estas son aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalino-terrosos predominantemente de sodio y calcio.

El interés industrial en el uso de zeolita natural como un intercambiador iónico para la eliminación de cationes presentes en residuales líquidos se ve estimulado por su disponibilidad y bajo costo (Rodríguez-Iznaga, Rodríguez-Fuentes, & Benítez-Aguilar,

2000). Agregando, que al ser una materia prima nacional, ya que Cuba presenta características geológicas favorables para el desarrollo de yacimientos de este tipo, resulta una solución viable al problema.

Sin embargo el mayor número de los trabajos reportados en cuanto a la posibilidad de empleo de las tobas zeolitizadas, corresponden a la lixiviación carbonato amoniacial, siendo insignificante el número de trabajos realizados en la lixiviación ácida (Rodríguez-Iznaga, Benítez-Aguilar, & Bruguera-Amarán, 1995).

En la industria del níquel no se han realizado estudios para evaluar el comportamiento de las tobas zeolitizadas naturales como intercambiadores iónicos en el tratamiento del residual ácido WL de la ECPSA. Las tobas zeolitizadas del sector Loma Blanca del yacimiento San Andrés de Holguín, compuesta mayormente por clinoptilolita-heulandita, se supone pueden ser empleadas en este tipo de solución, de manera que podría tributar a la disminución de la contaminación ambiental que provoca el vertido de este residual, si se tiene en cuenta la posible recuperación al proceso de níquel y cobalto, con las consecuentes ventajas económicas.

Lo anteriormente expuesto da lugar a la **situación problemática** de la investigación, expresada como la necesidad de aprovechar las potencialidades de las tobas zeolitizadas como intercambiadores iónicos en la remoción de metales pesados, para el tratamiento de residuales ácidos de la industria del níquel.

Se formula como **problema científico de la investigación:**

Insuficiente conocimiento del comportamiento de las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés para su empleo como intercambiadores iónicos en el tratamiento del residual ácido WL de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba.

**El objeto de estudio:** Las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés.

**El campo de acción:** Procesos físico-químicos de intercambio iónico entre las tobas zeolitizadas y el WL.

Para dar solución al problema planteado se formula el siguiente **objetivo general:** Evaluar el comportamiento de las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés como

intercambiadores iónicos en el tratamiento del residual ácido WL de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba.

Como **hipótesis** se sostiene:

Si se logra evaluar el comportamiento de las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés como intercambiadores iónicos en contacto con el WL de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba, se podrán comprobar sus potencialidades en el tratamiento de este residual ácido.

Los **objetivos específicos** que se plantean para comprobar la hipótesis son:

1. Caracterizar las tobas zeolitizadas empleadas, desde el punto de vista granulométrico, químico y mineralógico.
2. Diseñar el montaje de la instalación experimental para la realización de los experimentos de intercambio iónico con las tobas zeolitizadas.
3. Evaluar el comportamiento de la toba zeolitizada como intercambiador iónico frente al WL para cada una de las condiciones experimentales determinadas.
4. Analizar el comportamiento del pH en el licor WL tratado con las tobas zeolitizadas.

### **Métodos y técnicas de investigación**

Análisis y síntesis: se utilizó en el estudio teórico que permitió el proceso de argumentación del trabajo, tanto en los fundamentos teóricos como para el análisis al explorar los criterios, teorías, enfoque y el arribo a conclusiones.

Histórico–lógico: para la búsqueda y el análisis cognoscitivo de los antecedentes del problema, su desarrollo y el análisis de la propia evolución del objeto de estudio.

Análisis documental: La revisión bibliográfica constituye el punto de partida de cualquier investigación para conocer que está registrado en las diversas fuentes documentales y el tratamiento dado por los diferentes autores al objeto de estudio.

Técnicas analíticas: Para la determinación de la composición química y mineralógica de las muestras.

Análisis químico: Para determinar la composición química de las muestras de WL y de las tobas zeolitizadas.

Análisis mineralógico: Para determinar las fases mineralógicas contenidas en las tobas zeolitizadas y en las muestras de cola.

**Observación:**

El trabajo está estructurado de la siguiente forma:

**Introducción:** Donde se exponen consideraciones generales para introducir el problema de la investigación y los elementos de la metodología de la investigación.

**Capítulo 1:** Marco teórico conceptual donde se presenta información sobre la génesis y características generales de las zeolitas. Contexto geológico de los yacimientos de tobas zeolitizadas naturales de Cuba y las características del yacimiento de tobas zeolitizadas de San Andrés. Uso de las tobas zeolitizadas en la industria cubana del níquel y se realiza una breve descripción del proceso tecnológico de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba donde se realizó el estudio y conclusiones parciales.

**Capítulo 2:** Se muestra la descripción de los materiales y métodos utilizados en la etapa experimental y de laboratorio, descripción y montaje de la instalación experimental, materiales, equipos y técnica operatoria.

**Capítulo 3:** A partir de la interpretación de los resultados experimentales obtenidos, se hace un análisis del comportamiento de las tobas zeolitizadas del yacimiento de San Andrés como intercambiadores iónicos en el tratamiento del residual ácido WL.

Se ofrecen conclusiones, recomendaciones, bibliografía y anexos.



# *Capítulo 1*

## CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL.

### 1.1 Introducción

En este capítulo se hace referencia a las generalidades, génesis, estructura, propiedades y aplicaciones de las zeolitas, además de la localización y características geológicas del yacimiento de San Andrés, así como la caracterización de las tobas zeolitizadas del mismo. Se exponen los antecedentes históricos del empleo de zeolita en la remoción de metales pesados, y de las experiencias de su uso en la industria del níquel. Se realiza una breve descripción del proceso tecnológico de la fábrica Pedro Sotto Alba, y se especifica la parte del proceso en que se obtiene el licor de desecho WL. Por último se proponen conclusiones parciales.

### 1.2 Generalidades de las zeolitas

El término “zeolita” fue propuesto por el químico y mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt en 1756 para denominar un mineral que tenía la propiedad de desprender agua cuando se calentaba a la llama, sin que esa liberación pareciera alterarlo. Al enfriar el mineral, se hidrataba de nuevo, y así podía someterse a ciclos sucesivos de hidratación/deshidratación. Cronstedt propuso denominar a este nuevo mineral “zeolita”, que deriva de las palabras griegas zeos, que significa “hervir”, y lithos, que significa “piedra”; así pues “zeolita” quiere decir “piedra que hierve” (Pinar Prieto, 2010).

#### 1.2.1 Génesis

Las zeolitas pueden ser sintéticas o naturales (Figura 1.1). Estas últimas se forman en una variedad de entornos geológicos, y son formados de materiales precursores tales como ceniza volcánica, arcilla, feldespatos, sílice biogénica, y formas de cuarzo. (Arraigada, García, & Cid, 2001).



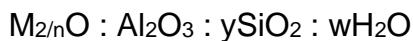
**Figura 1.1:** Imagen de la toba zeolitizada natural.

Las condiciones de presión, temperatura, actividad de las especies iónicas y presión parcial de agua son factores determinantes en la formación de las diferentes especies de zeolitas. Existen cerca de 40 especies de zeolitas naturales conocidas, sin embargo, tan solo algunas especies son ampliamente utilizadas. Dentro de esas se incluyen: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, eroinita y chabazita.

La mayoría de las ocurrencias de zeolita puede ser encontrada en uno de los seis ambientes geológicos: salino o lagos alcalinos, suelos alcalinos, diagenético, sistema abierto, hidrotermal y sedimentos marinos (Curi, Granda, Lima, & Sousa, 2006).

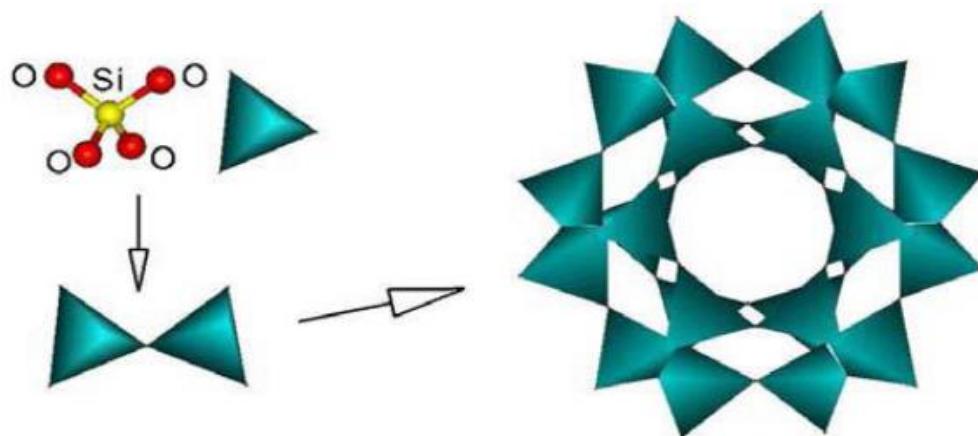
### **1.2.2 Características estructurales**

La definición clásica de las zeolitas es que son aluminosilicatos cristalinos microporosos con canales o cavidades de dimensiones moleculares (2 a 12 Å) de la familia de los tectosilicatos (Rojas Núñez, 2012). Además, poseen grandes áreas superficiales internas y externas de varios cientos de m<sup>2</sup>/g (Vaca-Mier et al., 2001), así como capacidades de intercambio catiónico del orden de 1 a 3 meq/g de material (Acosta Herrera, 2014) y su fórmula química general es:



Donde “n” es la valencia del catión M, “y” es mayor o igual a 2 y “w” es la cantidad de agua contenida en la zeolita (Rojas Núñez, 2012)

Dado que se trata de tectosilicatos, las zeolitas se caracterizan por su estructura basada en tetraedros TO<sub>4</sub> (T=Si o Al) que comparten todos sus vértices una y sólo una vez con sus vecinos (Rojas Núñez, 2012), con los átomos de silicio o aluminio en el centro y los de oxígeno en los vértices (Figura 1.2) (Chaves Martín, 2017). Por ello, los tetraedros pueden formularse como TO<sub>4/2</sub> y el estado de oxidación formal del átomo central T determina la posible existencia de cargas en la red: el tetraedro de Si no aporta cargas netas, en tanto que el de Al ha de formularse como AlO<sub>4/2</sub><sup>-</sup>. La presencia de estas cargas negativas se compensa mediante los cationes M<sup>n+</sup> alojados en los canales o cavidades zeolíticas, frecuentemente hidratados (Rojas Núñez, 2012). Estos cationes pueden intercambiarse a su vez con cationes en solución, tales como plomo, cadmio, cinc y manganeso, entre otros.



**Figura 1.2:** Unidad estructural básica de la zeolita. Se observa la disposición de oxígeno y silicio en el tetraedro fundamental, así como la estructura compleja formada por la unión de varios tetraedros. [Fuente: (Chaves Martín, 2017)]

El hecho de que los cationes intercambiables de las zeolitas son relativamente inocuos, las hace particularmente convenientes para ser utilizadas en los procesos de remoción de metales pesados indeseables en efluentes de desecho (Acosta Herrera, 2014).

La presencia significativa de un catión determinado en los espacios estructurales, infiere a la zeolita un carácter sódico, cálcico o ambos inclusive (Costafreda Mustelier, 2008)

De forma general la proporción de átomos de aluminio puede variar en un amplio rango ( $\text{Si}/\text{Al}=1 \rightarrow \infty$ ). Se consideran zeolitas de baja relación Si/Al, cuando  $1 \leq \text{Si}/\text{Al} < 5$  y de alta relación Si/Al para relaciones Si/Al superiores a 5.

Las características estructurales de las zeolitas las hacen únicas en el campo de los materiales inorgánicos. La comprensión de su estructura es básica para entender las propiedades que tienen, como por ejemplo la capacidad de adsorción o la de intercambio iónico (Chaves Martín, 2017).

### 1.2.3 Propiedades

Las principales propiedades de las zeolitas dependen de su estructura y composición química, y determinan las aplicaciones de estos materiales (Pinar Prieto, 2010). Las propiedades más relevantes de las zeolitas naturales son: porosidad, adsorción e intercambio iónico (Cruz et al., 2017).

### 1.2.3.1 Porosidad

Las zeolitas son formadas por canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares (3 a 13 nm) que son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño (Sing et al. 1985). Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos (Curi et al., 2006).

### 1.2.3.2 Adsorción

El proceso en el cual las moléculas se concentran en una capa interfacial se conoce como adsorción (Figura 1.3). Las zeolitas se emplean en procesos de separación y purificación de gases y líquidos, debido a su capacidad para adsorber de forma selectiva moléculas de distinto tamaño o polaridad (Rojas Núñez, 2012).



**Figura 1.3:** Representación esquemática del proceso de adsorción

La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada con la gran superficie interna que esta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y, por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida (Curi et al., 2006).

La composición química de la zeolita influye también en su capacidad de adsorción, ya que modifica la polaridad de la red; cuanto más rica en aluminio sea una zeolita, mayor su carácter hidrófilo. La presencia de grupos Si-OH contribuye a aumentar la hidrofilia, especialmente en zeolitas puramente silíceas o con elevada relación Si/Al (Pinar Prieto, 2010).

### 1.2.3.3 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso por medio del cual un sólido insoluble remueve iones de cargas positivas o negativas de una solución electrolítica y transfiere otros iones de carga similar a la solución en una cantidad equivalente (Figura 1.4). Este proceso ocurre sin que existan cambios estructurales en el sólido (Dąbrowski, Hubicki, Podkościelny, & Robens, 2004).



**Figura 1.4:** Representación esquemática del proceso de intercambio iónico

La desventaja de este método es que no puede ser aplicado a soluciones demasiado concentradas, ya que la matriz se satura y es muy sensible a las variaciones de pH (Margineda de Godos, 2005).

La capacidad de intercambio iónico de la zeolita está dada por la presencia de cationes en el interior de los canales y cavidades que compensan la carga negativa de la estructura zeolítica. Estos cationes pueden ser intercambiados por otros que existan en el medio en el que está la zeolita (Pinar Prieto, 2010).

El aluminio es lo suficientemente pequeño para ocupar el centro del tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno, y la sustitución isomórfica del  $\text{Al}^{3+}$  por el  $\text{Si}^{4+}$  le otorga una carga negativa a la estructura. Esta carga es neutralizada por cationes de compensación intercambiables, siendo los más comunes el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{NH}^{4+}$ . Estos cationes pueden intercambiarse a su vez con cationes en solución, tales como plomo, cadmio, cinc y manganeso, entre otros (Acosta Herrera, 2014)

La capacidad de intercambio iónico de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener, por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica, debido al aumento del número de cationes que compensan la carga negativa generada por la incorporación del aluminio y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico

corresponde a zeolitas con baja relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rodríguez-Fuentes & Inocente Rodríguez, 2002).

Los procesos de intercambio iónico en las zeolitas son atraídos por varios factores, tales como la concentración y la naturaleza de los cationes y aniones, la temperatura, el pH y la estructura cristalina de la zeolita (Rodríguez-Iznaga et al., 2000).

#### **1.2.3.4 Dealuminación**

El comportamiento químico de las zeolitas naturales en soluciones acuosas a diferentes pH ha sido ampliamente estudiado en la literatura. La mayoría de los estudios realizados en cuanto a la interacción de zeolitas naturales con un medio ácido o básico están dirigidos a zeolitas de relación Si/Al mayor que 3,5 como es el caso de la clinoptilolita, la heulandita, la mordenita y otras, las cuales muestran de forma general, una baja velocidad de disolución y buena resistencia al ataque ácido (Denis, 2003).

La acción de los ácidos sobre la zeolita puede ocasionar la pérdida del aluminio tetraédrico que forma parte del esqueleto aluminosilíceo (dealuminación), debido a que éstos son los sitios de ataque ácido, por hidrólisis, donde los poros de la zeolita sufren un proceso de ampliación transformándose de canales más estrechos a poros más amplios. (Bascuñán & Campos-Reales, 1987).

De ahí que se plantee que las zeolitas con baja relación Si/Al muestran una baja estabilidad frente a los ataques ácidos. La resistencia de las zeolitas es de esperar que también disminuye tanto con el aumento de la temperatura, como del tiempo de contacto.

En particular, las pérdidas en el contenido de Al de una zeolita, conocida como dealuminación, tienen un significativo impacto sobre la capacidad de intercambio iónico, la adsorción, la acidez, la estabilidad y la selectividad (Costa, Hernández, & Farías, 2014; García-Basabe et al., 2010)

#### **1.2.4 Aplicaciones de las zeolitas**

Las zeolitas como materiales industriales se usan ampliamente en los países desarrollados como intercambiadores de iones, adsorbentes y catalizadores. Así, por su capacidad de intercambio iónico las zeolitas naturales pueden usarse para: 1) la reducción de la contaminación ambiental creada por las aguas residuales industriales y

municipales; 2) el proceso de reducción de la dureza del agua; 3) el mejoramiento de la productividad agrícola, como fertilizantes.

Las zeolitas adsorbentes se usan como desecadores de gases y en la separación de aire (tamares moleculares). El área más esencial de aplicación está en la catálisis heterogénea (según su forma y selectividad), en particular en el “craqueo” catalítico (Jurado-Eraso, 2004). Se conocen también algunas nuevas aplicaciones de zeolitas en la medicina (medicamentos con propiedades microbicidas), agricultura (sustratos hidropónicos en agronomía, descontaminación de suelos), industria del papel (agentes llenadores), construcción (agregados ligeros en la fabricación de cemento, ladrillos y otros materiales), acuacultura (inhibición de la proliferación de hongos y bacterias) (Ostroumov, Ortiz, & Corona, 2005).

### **1.3 Contexto geológico de los yacimientos de zeolitas naturales de Cuba**

En cuanto a las características geológicas de Cuba, los yacimientos de zeolitas naturales están relacionados espacialmente con las formaciones y estructuras geológicas del arco de islas, específicamente con las cuencas de retroarco que se formaron durante el Cretácico, el Paleoceno y el Eoceno.

La formación de estos yacimientos obedece a un proceso mediante el cual la alteración del vidrio volcánico, contenido en las tobas de composición media y ácida, originó fases mineralógicas bien definidas, en las cuales una de ellas formó la paragénesis clinoptilolita-heulandita-mordenita, mientras que en la otra se formaron las esmectitas, cuyo principal mineral es la montmorillonita (Costafreda Mustelier, Martín Sánchez, Rosell Lam, & Costafreda Velázquez, 2018; Orozco, 2003)

#### **1.3.1 Yacimiento de Loma Blanca, San Andrés**

El yacimiento de tobas zeolitzadas del sector Loma Blanca, del yacimiento San Andrés, se encuentra a unos 21 kilómetros al noroeste de la Ciudad de Holguín, y a unos 3 kilómetros al sur-suroeste del poblado San Andrés (Figura 1.5). La cubicación del yacimiento señala un área explotable de más de 1 kilómetro de largo por 200 metros de ancho y una longitud de 1200 metros, abarcando 22,87 hectáreas, aunque las dimensiones reales del yacimiento superan con creces esta cifra.



**Figura 1.5:** Ubicación del yacimiento de tobas zeolitizadas de Loma Blanca, San Andrés (Adaptado de Google Earth, 2014) [Fuente: (Leyva Rodríguez et al., 2015)].

El yacimiento de tobas zeolitizadas San Andrés se desarrolla en una secuencia de rocas vulcanógeno-sedimentarias representadas por tobas vitroclásticas y vitrocristaloclásticas de color verde claro-crema blancuzco, en ocasiones grisáceas, a veces estratificadas, agrietadas y trituradas, con espejos de fricción, pertenecientes al Arco de Islas del Cretácico, constituyendo la formación Loma Blanca (Cretácico inferior Aptiano-Cretácico superior Campaniano) (Jiménez Mejias, 2017).

Debido al estado de la Formación Loma Blanca ya que aparece muy destruida por la tectónica y la erosión, no se encuentra muy bien definida. Se separa en dos unidades: una “serie normal”, que se formó durante el proceso de subducción de la Placa Océanica dando lugar al arco volcánico y a la “serie o fase final” que permaneció durante la destrucción brusca del arco, así como un magmatismo sintectónico, dando lugar a los cuerpos volcánicos-subvolcánicos en la última fase de la subducción y de la actividad magmática (Rózsa, 2007).

Según análisis químicos consiste en una toba altamente zeolitizada (Figura 1.6), donde la zeolitización ocurrió por la interacción de la toba vítreo y el agua marina, en un proceso de alteración halomarlítica.



**Figura 1.6:** Aspecto de visu de tobas zeolitizadas en un frente de arranque del yacimiento Loma Blanca, San Andrés. [Fuente: (Chaves Martín, 2017)].

Según Correa y Rojas (1975); estas tobas zeolitizadas, están constituidas por clinoptilolita-heulandita, mordenita, y raramente la desmina como fases mineralógicas principales, como minerales acompañantes están el cuarzo, la calcita, la montmorillonita y los feldespatos. La concentración promedio de minerales del grupo de las zeolitas en el depósito es del 75%, lo que denota su excelente calidad (Jiménez Mejias, 2017) y con contenidos anómalos que varían desde el 85 al 90 %, aportando perspectiva minera a esta región.

Estructuralmente el yacimiento tiene una forma alargada y estrecha con dirección NE-SW en forma de una escama tectónica (Nape) (Jiménez Mejias, 2017). Los espesores de las tobas zeolitizadas oscilan entre 15 y 20 metros.

El yacimiento se encuentra en explotación desde la década de los años ochenta, bajo la dirección de la Unidad Geológica de San Andrés, subsidiaria de la Empresa Geominera de Oriente, situada en Santiago de Cuba, que ostenta los derechos de la concesión minera (Costafreda Mustelier et al., 2018; Leyva Rodríguez et al., 2015).

La planta de procesamiento tiene una capacidad de 150.000 toneladas al año, aunque en realidad no supera las 25.000 toneladas anuales en estos momentos, ya que la producción está fuertemente subordinada a la demanda. Aunque el producto final se exporta principalmente a Brasil y Colombia también está destinado a las industrias locales, tanto nacionales como provinciales (Leyva Rodríguez et al., 2015).

Las propiedades físico-mecánicas reportadas según Romero y otros (1989) para las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés, se muestran en la Tabla 1.1 y su

composición química reportada en la literatura por los autores (Hernández, 2016) y (Leyva Rodríguez et al., 2015), se muestra en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.1:** Propiedades físico-mecánicas de las tobas zeolitizadas del yacimiento de San Andrés.

Propiedades	Yacimiento San Andrés
Peso Volumétrico (t/m <sup>3</sup> )	1,78
Peso Específico (g/cm <sup>3</sup> )	2,39
Humedad Absoluta, % (NRIB. 162/1978)	10,40
Porosidad Absoluta, %	19,03
Calor de Inmersión ( $\Delta t.^{\circ}\text{C}$ )	12,1
Resistencia a la Compresión seca, (mPa)	26,50
Resistencia a la compresión saturada, (mPa)	24,29
CICT, meq/100g - Segundo NRIB 1135/91	Mínima 80

**CICT:** Capacidad de intercambio catiónico total.

**NRIB:** Norma Ramal de la industria básica.

**Tabla 1.2:** Composición química de la muestra de toba zeolitizada del yacimiento San Andrés.

Compuesto	Contenido (%)	
	Rodríguez et al.(2015)	Hernández (2016)
SiO <sub>2</sub>	65,41	64,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,15	12,62
MnO	-	0,05
MgO	0,36	2,71
Na <sub>2</sub> O	0,48	1,58
CaO	4,32	5,09
TiO <sub>2</sub>	-	0,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,08
K <sub>2</sub> O	2,23	1,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9	2,7
SO <sub>3</sub>	-	0,06
PPI	12,56	8,63

#### **1.4 Empleo de las zeolitas en la remoción de metales pesados.**

El Departamento de Minas de Estados Unidos, en el Centro de Investigación Reno, probó 22 zeolitas, entre las cuales se incluían clinoptilolita, mordenita, chabazita, erionita y phillipsita, en la retención de una serie de metales. Se encontró que la selectividad, en el caso de clinoptilolita de 2 orígenes diferentes era: Pb > Cd > Cs > Cu (II) > Cr (III) > Ni (II) > Hg (II). Respecto al mejor ion intercambiable en la zeolita, se encontró que para intercambiar Pb<sup>+2</sup> en soluciones ácidas (pH =2.1) el orden fue Na<sup>+</sup> > NH<sup>4+</sup> > K<sup>+</sup> > H<sup>+</sup> > Ca<sup>+2</sup> > Mg<sup>2+</sup>. La elución de las zeolitas usadas en intercambio, se logró usando solución de NaCl, excepto para el ión Cr<sup>3+</sup>, el cual no pudo ser eluído (Arraigada et al., 2001; Zamzow, Eichbaum, Sandgren, & Shanks, 1990).

Andrews, et al. (1991) estudiaron a escala de laboratorio la remoción de metales pesados (Cu, Zn, Cd, Ni, Mn, Fe), de desagües ácidos de minas del estado de Colorado, USA, mediante intercambio iónico con clinoptilolita natural sódica (CLI-Na). Los resultados demuestran como la eliminación de los metales se verifica fundamentalmente por intercambio de los iones Na<sup>+</sup> y ligeramente de K<sup>+</sup>, este último se comporta de forma reversible en el intercambio. Los mejores resultados se presentaron para Cu, Zn y Cd con un 99,91% y para el Mn 60% (Rodríguez-Fuentes & Inocente Rodríguez, 2002).

Chabalina, Días y Ramírez (1991) estudiaron en disoluciones sintéticas la remoción, por intercambio iónico, de cationes de metales pesados (Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) típicamente presentes en residuales de talleres galvánicos. Se usaron tobas zeolitzadas de diferentes yacimientos cubanos (Piojillo, San Cayetano, Tasajera y San Andrés). La mayor capacidad de intercambio de iones Ni y Zn la mostró la zeolita de CLI cálcica del yacimiento San Cayetano, para el Cd y Cu la clinoptilolita-heulandita (CLI-HEU) cálcica del yacimiento Piojillo, mientras que para el Cr la de CLI sódica del yacimiento San Andrés.

Torres y Mitjans (1996) realizaron un trabajo importante en la modificación de CLI del yacimiento Tasajeras para elevar la selectividad de esta zeolita por determinados metales, y producir una irreversibilidad en el intercambio de los metales una vez incorporados a la estructura. Los resultados son satisfactorios para los metales Cd, Co, Cr, Ni y se utilizan las formas acondicionadas de esta CLI en el tratamiento de aguas para el consumo humano.

Lazaridis et al. (2004) estudiaron la recuperación de iones de cobre de efluentes reales y simulados provenientes de una mina y de una unidad de tratamiento de minerales a partir de varias técnicas de separación, entre ellas, el uso de zeolitas como agente adsorbente y flotación. El estudio constató que la remoción de cobre es siempre mayor en soluciones simuladas que en efluentes reales, según los autores, debido a la presencia de contaminantes como los compuestos orgánicos.

Dąbrowski et al. (2004) realizaron un estudio interesante sobre la remoción selectiva de iones de metales pesados en efluentes industriales por intercambio iónico. Según los autores la metodología es, en general, tecnológicamente simple, y posibilita la remoción eficiente de hasta trazos de impurezas en las soluciones acuosas. El estudio incluyó la remoción de los iones  $Pb^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Cd^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $V^{+4,+5}$ ,  $Cr^{+4,+5}$ ,  $Cu^{+2}$  y  $Zn^{+2}$  de varios efluentes industriales.

Erdem, Karapinar y Donat (2004) estudiaron el comportamiento de la adsorción de la zeolita clinoptilolita con relación a los iones  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  y  $Mn^{+2}$ . Fue constatado que el fenómeno de adsorción depende de la densidad de carga y del diámetro del ion hidratado. Según los estudios de equilibrio realizados la secuencia de selectividad de la referida zeolita con relación a los iones citados puede ser representada así:  $Co^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Mn^{+2}$ .

Cabrera, Gabaldón y Marzal (2005) investigaron las características de adsorción de un material natural abundante en Cuba compuesto por clinoptilolita y mordenita, en relación a la remoción de  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  y  $Zn^{+2}$  de efluentes metalúrgicos. Se realizaron estudios para evaluar la cinética del proceso y determinar las constantes de equilibrio del proceso de adsorción a diferentes valores de pH y diferentes concentraciones de los cationes y de las zeolitas constatándose que el referido material natural tiene un alto potencial para la retención de metales pesados con la selectividad para el  $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Zn^{+2}$ . Los experimentos constataron que la habilidad de retención de metal es muy dependiente del pH y en menor extensión de la relación metal/zeolita.

La evaluación de la eficiencia de una batería de filtros empacados en zeolita en la remoción de metales pesados (Pb, Ni, Cr, Cd, y Hg) presentes en un licor mixto bajo condiciones de laboratorio fue demostrado por (Acevedo Cifuentes, Builes Felizzola, Ante, Andrés, & López Sánchez, 2011). Se encontró que la eficiencia de los filtros bajo

las condiciones específicas de diseño es significativamente alta en la remoción de los metales pesados evaluados en la solución acuosa. Además se comprobó, que sin importar el valor de la concentración inicial, se obtuvo una remoción importante en los contaminantes luego de pasar por los filtros con una mayor eficiencia en la remoción del mercurio.

Carpio-Morales et al. (2015) estudiaron la remoción de metales pesados contenidos en soluciones sintéticas de Ni, Cu, Co, Pb y Zn con concentración de 200 ppm, utilizaron como adsorbente la zeolita natural del yacimiento Tasajeras, Villa Clara. Las capacidades máximas de adsorción dieron como resultados: 0,18 mg/g para el Ni, 0,93mg/g para el Co, 9,67mg/g para el Cu 14,01mg/g para el Zn y 5,89 mg/g para el Pb, estos valores representan entre un 95 y 99% de remoción. Según los resultados presentados la zeolita se satura en el siguiente orden de los elementos estudiados Ni>Co>Cu>Pb>Zn.

Otro de los trabajos relacionados con las zeolitas naturales es el de Buenaño, Canoira, Sánchez, and Costafreda (2017), donde estudiaron zeolitas naturales compuestas, mayoritariamente por heulandita procedentes de Ecuador, excepto una muestra de clinoptilolita procedente de Cuba (Tasajera), tomada como referencia. Estos autores utilizaron columnas para observar en el tiempo el intercambio catiónico que ofrecían las zeolitas con los metales pesados procedentes de drenajes ácidos de minas, el cual se componía de  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Al^{3+}$ . La zeolita con mejores capacidades de adsorción resultó ser la clinoptilolita de Tasajeras, debido a su estructura mineral que mostraba ocho veces mejores rendimientos que el resto. La tobas zeolíticas compuestas por heulandita, obtuvieron un rendimiento aceptable para concentraciones menores de 20 mg/L para  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Zn^{2+}$ . El aluminio, sin embargo, no tuvo resultados positivos debido a que forma parte de la estructura general de la zeolita (Chaves Martín, 2017).

#### **1.4.1 Experiencia del uso de zeolitas en la industria Cubana del Níquel**

Rodríguez-Fuentes (1987) comprobó la efectividad de la zeolita natural clinoptilolita (CLI) cárlica del yacimiento Tasajeras (Cuba) para remover y recuperar por intercambio iónico, Ni, Co y  $NH_4$  de residuales líquidos de carácter carbonato-amoniacial de la Industria Cubana del Níquel.

Posterior a esta investigación Rodríguez-Iznaga (1997), estudiaron a escala de laboratorio la remoción de metales pesados ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), presentes en los mismos residuales líquidos de la Industria Cubana del Níquel, combinando procesos de precipitación de sulfuros con intercambio iónico a 25°C usando CLI del yacimiento Caimanes (Moa-Cuba) modificada a forma amónica (CLI- $\text{NH}_4^+$ ). Demostraron que la zeolita mostró mayor selectividad por el Cu, Co y Mn, que por el Ni y Fe. También se observó, que con excepción del Cu, el intercambio de estos cationes metálicos es de carácter reversible.

Sin embargo, más tarde Rodríguez-Iznaga et al. (1997), con estos residuales carbonato-amoniacales, a nivel piloto y temperaturas de 85°C demostraron un incremento significativo en la remoción de Ni por intercambio iónico usando la zeolita del yacimiento Caimanes.

Rodríguez-Iznaga et al. (1995) evaluaron el comportamiento de la zeolita proveniente del yacimiento de Farallones frente al residual de la planta de Neutralización de la Fábrica Pedro Soto Alba conocido como licor crudo y a disoluciones de sulfato de níquel (II) y sulfato de cobalto (II) y una mezcla de ambos puestos en contacto y en reposo durante una hora. En el licor la concentración mísica de níquel y el cobalto era de 5 g/l y 0.45 g/l respectivamente y en la disolución es de 4,7 g/l para el Ni y 0,45 g/l para el Co. De los resultados se desprendió que la zeolita absorbe níquel y cobalto de las disoluciones, lo cual se explica por la propiedad que tiene este mineral de ser intercambiador catiónico. La presencia de níquel y cobalto en la zeolita tratada se corroboró a través de un análisis espectral semicuantitativo, el cual mostró un incremento en la intensidad de las líneas espectrales del níquel y el cobalto con respecto a la zeolita inicial.

### **1.5 Breve descripción del proceso tecnológico de la Empresa Pedro Sotto Alba.**

En el proceso general de la fábrica intervienen las plantas que le dan tratamiento directo al mineral y las que producen ciertas materias primas, cada una de estas plantas poseen funciones específicas que en un orden cronológico de producción son:

#### **Planta de Preparación de Pulpa:**

Su función es separar el material serpentínico del limonítico, el mineral minado es beneficiado mediante un proceso de preparación mecánica, hasta obtener la máxima recuperación de las partículas de limonita de un tamaño menor a 0.84 mm, con un 25-

30 % de sólido que constituye la pulpa producto la cual es enviada a la planta de Espesadores para su posterior procesamiento.

#### **Planta de Espesadores de Pulpa:**

Esta planta tiene como objetivo preparar una pulpa espesada de 45 a 48 % de sólido a partir de una pulpa con 25 % de sólido procedente de la planta de preparación de pulpa y a la vez asegurar una alimentación estable a la planta de lixiviación.

#### **Planta de Lixiviación:**

En esta planta comienza el proceso metalúrgico del mineral laterítico después de haber recibido el tratamiento físico en las plantas de Pulpa y Espesadores. La planta de lixiviación como su propio nombre lo indica es la encargada de lixiviar la pulpa por medio de un agente químico, que en este caso es el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), donde se efectúa la disolución de los óxidos de níquel y cobalto fundamentalmente, es decir donde se separan de los demás elementos que componen el mineral con vista a la extracción del níquel y cobalto en forma de sulfatos. Este proceso se efectúa bajo condiciones específicas y apropiadas de operación como son: temperatura, presión y otros factores que influyen y que determinan en este proceso, los cuales son llevados a cabo en un sistema de reactores.

#### **Planta de Lavadero:**

Su función es lavar la pulpa lixiviada y obtener un licor rico en níquel y cobalto separando las colas de hierro. La pulpa lixiviada se somete a un lavado con agua cruda a contracorriente por decantación en el que participan diez sedimentadores, en los cuales se lleva a cabo la operación ayudada por bombas centrifugas que extraen el producto espesado de un tanque y lo depositan en el reboso del otro y así sucesivamente. Otras extraen el líquido de un sedimentador y lo bombean al reboso del otro, hasta obtener un licor crudo el cual es bombeado hacia la planta de neutralización.

#### **Planta de Neutralización:**

Esta planta tiene como objetivo principal el acondicionamiento del licor rico en níquel y cobalto para la realización óptima del proceso de precipitación de los sulfuros, lo cual se logra mediante la reducción del hierro y el cromo, la reacción de neutralización del ácido

libre y la precipitación del cobre. La reacción de neutralización consiste en bajar este grado de acidez, para ello se le añade al licor una sustancia básica: el carbonato de calcio, que, al reaccionar en un sistema de cuatro reactores, el pH queda en 2.4 - 2.6 que es el ideal para que precipiten los sulfatos de níquel y cobalto en las autoclaves de sulfuros.

### **Planta de Precipitación de Sulfuro:**

Su principal operación tecnológica consiste en la precipitación de los metales en forma de sulfuros con el objetivo de extraer selectivamente el níquel y el cobalto de la solución y separarlo de las impurezas. Este proceso se lleva a cabo utilizando sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) como agente precipitador, la precipitación ocurre en condiciones apropiadas de temperatura, presión y concentración de sulfuro de  $H_2S$  en las autoclaves de los sulfatos de níquel y cobalto contenidos en el licor producto proveniente de la planta de neutralización.

#### Subproducto de la planta:

Se obtiene como subproducto el licor de desecho WL, que es almacenado en un tanque (Ver Anexo1) y descargado por gravedad al río Cabañas, con la siguiente composición:

- Níquel: 0,05 g/L máximo
- Cobalto: 0,010 g/L máximo
- Ácido libre ( $H_2SO_4$ ): 6-8 g/L

### **Planta de Secado y Derretimiento de Azufre:**

Es la encargada de recibir los sulfuros de níquel y cobalto, secarlos y embazarlos para su exportación. La segunda función que tiene la planta, es derretir el azufre y bombearlo hacia la planta de ácido y  $H_2S$  para la producción de ácido sulfúrico y sulfuro de hidrógeno respectivamente.

### **1.6 Conclusiones parciales**

- Existe antecedentes sustanciales en cuanto a la posibilidad del empleo de tobas zeolitizadas en la remoción de metales pesados de residuales producto de la lixiviación carbonato amoniacial.

- Las experiencias del comportamiento de tobas zeolitizadas en el tratamiento de licores ácidos de la industria del níquel es ínfima y se reporta para licores con concentraciones mucho mayores de Ni y Co que las presentes en el WL.



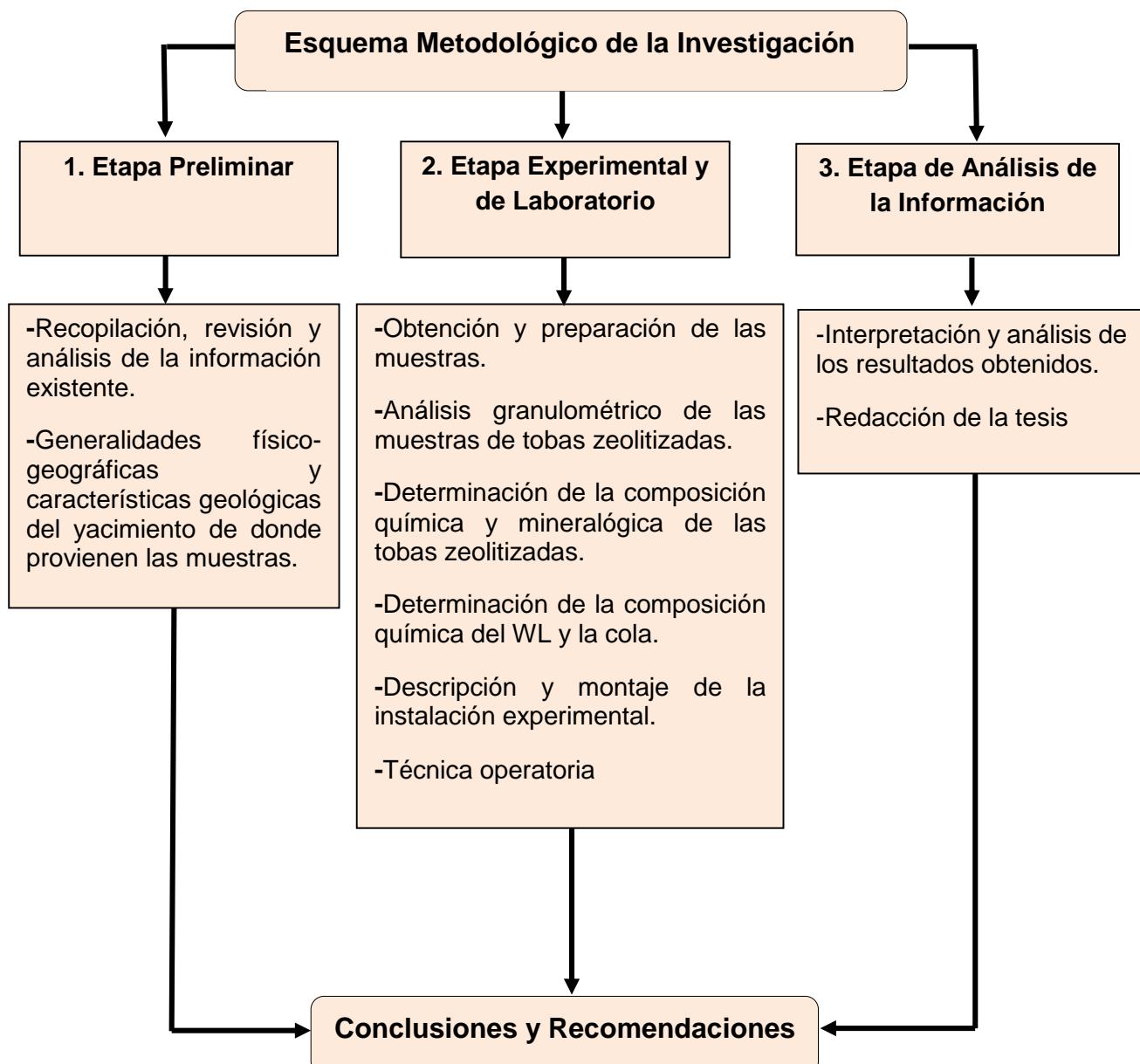
# *Capítulo 2*

## CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Introducción

En el presente capítulo se describe la metodología aplicada en la investigación, según las etapas principales de desarrollo de la misma. Se realiza la descripción de los métodos y técnicas empleados para la caracterización y preparación de las muestras de tobas zeolitzadas del yacimiento San Andrés, además de las muestras obtenidas de WL y colas. Por otra parte se explican los pasos para el montaje de la instalación experimental.

### 2.2 Metodología de la investigación



**Figura 2.1:** Organigrama de las etapas de desarrollo de la investigación.

## 2.3 Etapa preliminar

Para establecer las bases que permitieron la realización de la investigación, se desarrolló la revisión y análisis de toda la información relacionada con el tema en el contexto internacional, nacional y local. Apoyándonos en la revisión bibliográfica en el Centro de Información Científico-Técnica (ICT) del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa (ISMMM), se consultaron artículos científicos, Tesis de Maestrías y Doctorados, tanto en formato digital como impreso, que permitieron confeccionar todo el marco teórico. Además se revisaron informes de los trabajos de campo realizados en la provincia Holguín para la caracterización geológica del yacimiento de tobas zeolitizadas de San Andrés.

## 2.4 Etapa experimental y de laboratorio

### 2.4.1 Obtención y preparación de las muestras de tobas zeolitizadas

Para la realización de los experimentos se emplearon tobas zeolitizadas del yacimiento de San Andrés, las muestras fueron obtenidas de la Planta de Procesamiento de Zeolitas de la UEB Geominera Holguín.

Para la preparación de las muestras primeramente se lavaron con agua destilada durante 4 repeticiones para eliminar el polvo. Luego fueron dispuestas en bandejas para prever la eliminación efectiva de la humedad y se sometieron a secado durante 3 horas a temperatura constante de 110°C en una estufa marca Felisa ubicada en el Laboratorio de Tecnología de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba (Figura 2.2).



**Figura 2.2:** Estufa marca Felisa, Modelo FE 293.

#### **2.4.2 Caracterización granulométrica y molienda de las muestras**

La investigación se desarrolló mediante el método tradicional de experimentación, su valoración está sustentada en técnicas analíticas de caracterización granulométrica, determinación de la composición química y mineralógica. El análisis granulométrico de las muestras se realizó empleando los tamices 4; 2; 1,4; 0,85; 0,15 y 0,09 mm. Se pesaron 1000 g de las tobas zeolitizadas y se tamizaron de acuerdo a las diferentes clases para determinar donde se encontraba la mayor fracción en peso.

Pero como (Rodríguez-Iznaga et al., 1995) demostró que la efectividad de las tobas zeolitizadas como intercambiador iónico frente a licores ácidos aumenta al disminuir la clase de tamaño, se determinó realizar las pruebas con las tobas zeolitizadas de granulometría (-1,4+0,85) mm. La reducción de tamaño de las tobas zeolitizadas para la obtención de la clase deseada se realizó mediante un molino de disco ubicado en el Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ).

#### **2.4.3 Determinación de la composición química y mineralógica de las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés**

La totalidad de los análisis químicos y mineralógicos fueron efectuados en el Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ), la composición química de las tobas zeolitizadas se determinó mediante el método de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) en un equipo Modelo contrAA 300 Analytikjena, del, el cual se muestra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3:** Equipo de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), modelo contrAA 300 Analytikjena. [Fuente: (Jiménez Mejias, 2017)].

Este método de química analítica cuantificable se basa en la atomización del analito en matriz líquida, se utilizó un nebulizador pre quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra, y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La niebla atómica queda desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida por la llama, la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito existente en la muestra (Jiménez Mejias, 2017).

El análisis mineralógico se realizó por el método de Difracción de Rayos X (DRX), para la determinación de las fases minerales contenidas en las tobas zeolitzadas. Los difractogramas de DRX se realizan por el método de polvo en un Difractómetro X'PERT3 de PANalytical (Figura 2.4) con las siguientes condiciones:

- Barrido tipo Gonio en [ $^{\circ}2\theta$ ] registro angular desde 4.0042 hasta 79.9962
- Distancia de paso en  $^{\circ}2\theta$  de 0.0080
- Radiación de Cu y filtro de níquel.
- Diferencia de potencial es de 40 kV y corriente de 30 mA.

La calibración del equipo se chequea con patrón externo de silicio.

La técnica básicamente consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra, y mediante un detector montado en un goniómetro se mide el ángulo donde aparecen los rayos difractados, así como la intensidad de los mismos, basado en la ley de Bragg. El resultado del análisis es un registro gráfico o difractograma representado en una gráfica de picos, distribuidos en función de los valores angulares,  $2\theta$ , y que corresponden a las reflexiones de las fases minerales presentes en la muestra.



**Figura 2.4:** Difractómetro modelo X'Pert<sup>3</sup> Powder.

Para el análisis cualitativo de fases se utilizó el programa HighScore de Panalytical mediante la comparación de los difractogramas obtenidos respecto a patrones establecidos por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

#### **2.4.4 Determinación de la composición química del licor residual WL**

El licor a tratar es el WL, desecho resultante de Planta de Precipitación de Sulfuros de ECPSA, el cual sale a una temperatura del tanque de WL aproximada de 90-95°C y a un pH entre 1,5-2. La muestra para la primera prueba fue recolectada de la línea de descarga del tanque de licor de desperdicio (194-TK-1) (Figura 2.5) el día 2/2/2018 y el día 7/2/2018 para el resto de los ensayos.



**Figura 2.5:** Línea de descarga del tanque de almacenamiento de WL.

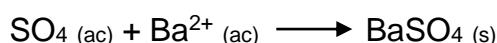
La composición química del mismo se determinó mediante el método de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) antes mencionado para los elementos Ni, Co, Cu, Mn, Mg y Zn.

El método de análisis empleado para la determinación del hierro valencia 2+ y 3+, fue el Método Colorimétrico. El principio del método consiste en acondicionar la porción de ensayo con acetato de amonio, el hierro se reduce a estado 2+ con el cloruro de hidroxilamina y se obtiene un complejo coloreado con ortofenantrolina. La determinación de hierro se realiza midiendo la absorbancia a 490 nm en un espectrofotómetro Visible.

La determinación de Fe<sup>3+</sup> se obtiene por la diferencia entre el contenido del Fe (total) menos el contenido del Fe<sup>2+</sup>.

Se establece el método colorimétrico con difenilcarbazida, para la determinación de cromo valencia 3+ y 6+ en licores ácidos. El cromo hexavalente reacciona con la difenilcarbazida en medio ácido para dar un complejo de color violeta, de composición desconocida, el cual cuantifica a 540 nm. La absorbancia del complejo formado se lee en un espectrofotómetro UV-Visible.

Para la determinación de los sulfatos se empleó el Método Gravimétrico, este es aplicable para el análisis de sulfato en un rango superior a 1 g/L. La porción de ensayo es tratada con ácido clorhídrico concentrado. El sulfato presente en la muestra es precipitado cuantitativamente por la acción del cloruro de Bario según la reacción:



El precipitado obtenido es calcinado y se pesa exactamente para el cálculo del contenido de sulfato.

Los sólidos suspendidos también fueron determinados por Método Gravimétrico, en este caso, una porción medida de la muestra de ensayo es filtrada a través de un crisol de porcelana horadado provisto de una capa de asbesto el cual previamente lavado es secado y tarado. Los sólidos en suspensión contenidos en la muestra son colectados sobre esta capa de asbesto y sometidos a un proceso de secado. La determinación final se realiza por la determinación del peso exacto del sólido depositado en el crisol.

#### **2.4.5 Determinación de la composición química y mineralógica de la cola de la Empresa Cmdt. Ernesto Che Guevara.**

Para la neutralización del WL se emplearon las colas producto de la lixiviación carbonato amoniacial, que fueron obtenidas de la Presa de Colas el día 7/2/2018, las cuales constituyen el residuo industrial de la Empresa Cmdt. Ernesto Che Guevara (ECECG). Las colas están compuestas fundamentalmente por hierro, níquel, cobalto, aluminio, magnesio, silicio y otros, que si se logran recuperar resuelve un gran problema a la sociedad, desde el punto de vista económico, social y ambiental (Batista, 2016; González-Matamoros, 2018). Para el análisis químico de la misma se empleó también el

Método de Absorción Atómica y para la caracterización mineralógica el método de Difracción de Rayos X.

Se neutralizó el WL con la cola de la ECECG con vistas a elevar la concentración del níquel y el cobalto en el licor y observar el comportamiento de las tobas zeolitzadas a pH superiores. El WL neutralizado (WLN) también fue también caracterizado por EAA para determinar su composición química.

#### **2.4.6 Descripción y montaje de la instalación experimental**

Para los ensayos de intercambio iónico se diseñó una columna de acrílico con un peso de 2,17 kg, provista con una válvula de bola en la descarga conectada mediante un tubo flear sellado con teflón en las conexiones para evitar salideros y derramamiento del licor y en el fondo de la columna como soporte de relleno una malla de acero inoxidable de abertura 20 Mesh para impedir el arrastre de material zeolítico durante los experimentos.

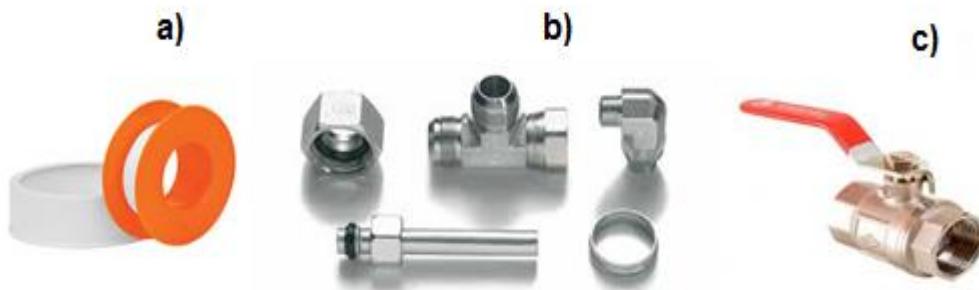
Las dimensiones de la columna son: 10 cm de diámetro, 3 mm de espesor, y 4 litros de volumen útil, con capacidad para 3,44 kg de tobas zeolitzadas, una altura total de 61 cm y una altura del lecho de 52 cm (Figura 2.6).



**Figura 2.6: Imagen de la instalación experimental**

#### 2.4.7 Materiales

- Teflón de  $\frac{1}{2}$ " (Figura 2.7 a)
- Tubo flear de  $\frac{3}{8}$ " (Figura 2.7 b)
- Válvula de bola de  $\frac{1}{4}$ " (Figura 2.7 c)
- Mangueras de 3 mm.
- Tamices: Malla 14 y Malla 20.
- Beackers: 250 mL, 600mL y 1000mL.
- Termómetro
- pH-metro, Modelo: multi 3430, electrodo: WTW sentix 940-3.
- Frascos para la toma de muestras.
- Papel de filtro.



**Figura 2.7:** Accesorios de a columna: a) teflón de  $\frac{1}{2}$ ", b) tubo flear de  $\frac{3}{8}$ ", c) Válvula de bola de  $\frac{1}{4}$ ".

#### 2.4.8 Equipos empleados

- Balanza analítica: Tipo NewCassic MF, Modelo MS6002S, Carga Max.=6200 g, 12 V; 0.84 A; Resolución d= 0.01 g, (Figura 2.9).



**Figura 2.9:** Balanza analítica MS6002S

- Bomba peristáltica: Masterflex L/s, Modelo 07528-10, Rango de velocidad: 6 a 600 RPM, 75 W, Alimentación: Bivolt, 50/60 Hz, 210/220 V, Cabezal de la bomba: Modelo 07014-21, Manguera: Modelo 0642402-14. (Figura 2.10)



**Figura 2.10:** Bomba peristáltica Masterflex L/s.

- Bomba de vacío: DuoSeal 1399, Tipo: Belt-Drive Vacuum Pump, 750 RPM (Figura 2.11).



**Figura: 2.11:** Bomba de vacío. Laboratorio Central de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba.

- Agitador: Modelo RW 28 B, 220-240 V, 50/60 HZ, 220 W, IKA® (Figura 2.8)



**Figura 2.8:** Agitador, Modelo RW 28 B.

- Plancha de calentamiento: Thermo Scientific, Modelo: SP 131635, Temperatura máxima: 500°C, 12 A, 60 Hz.



**Figura 2.12:** Plancha de calentamiento Thermo Scientific.

#### 2.4.9 Técnica Operatoria

Para llevar a cabo el estudio se realizaron tres ensayos experimentales, los cuales se desarrollaron en su totalidad en el Laboratorio de Tecnología de la ECPSA.

##### Experimento 1: Tipo batch (Figura 2.13)

- 1- Se carga la columna con 3,44 kg de tobas zeolitizadas previamente secada a 110°C y tamizada en malla 20 (-1,4+0,85 mm).
- 2- Se mide la temperatura y el pH del WL que se alimentará a la columna (llevarlo hasta un rango entre 55-65°C). Se mantiene la temperatura mediante una plancha conectada a un agitador.
- 3- Se alimenta WL a la columna y se mide el volumen que se alimentó ( $V=2\text{ L}$ ).
- 4- Se toman muestras cada media hora del WL luego de estar en contacto con las tobas zeolitizadas, midiendo temperatura y pH en cada una de las muestras a la salida de la columna (se tomarán 6 muestras para un total de 3 horas).
- 5- Cada vez que se tome una muestra se vacía todo el contenido de la columna y se vuelve a alimentar WL y se mantiene la temperatura inicial. (La descarga de la columna es por gravedad).
- 6- Al final del experimento se toma una muestra de tobas zeolitizadas que se le realizará DRX.
- 7- Las muestras de WL tratado con las tobas zeolitizadas se le hará análisis químico.



**Figura 2.13:** Tobas Zeolitizadas en contacto con el WL en batch.

**Experimento 2:** Con flujo (Figura 2.14)

- 1- Se procede igual que en los pasos 1 y 2 del Experimento 1.
- 2- Se alimenta un flujo de WL a razón de 145 mL/min por el tope de la columna, mediante una bomba de precisión conectada a una cubeta metálica donde se almacena cantidad suficiente de WL.
- 3- Se deja que la cama de tobas zeolitizadas quede embebida en el licor y luego se regula el flujo de salida de la columna mediante la válvula de bola para mantener en equilibrio con el flujo de alimentado.
- 4- Se toman muestras cada media hora del WL luego de estar en contacto con las tobas zeolitizadas, se mide temperatura y pH en cada una de las muestras a la salida de la columna (se tomarán 6 muestras para un total de 3 horas).
- 5- Al final del experimento se toma una muestra de tobas zeolitizadas que se le realizará DRX.
- 6- Las muestras de WL tratado con tobas zeolitizadas se le realiza análisis químico.



**Figura 2.14:** Tobas zeolitizadas en contacto con el WL en flujo continuo.

**Experimento 3:** Tipo batch, con WL neutralizado con cola de la ECECG (Figura 2.15)

- 1- La neutralización del WL se realiza adicionándole cola con el fin de elevar los porcentajes de Ni y Co. Primeramente se efectúa un ensayo patrón para luego neutralizar la cantidad de WL real a utilizar
  - a. Se dejará enfriar el WL, para evitar que la temperatura pueda falsear el pH, hasta lograr una temperatura aproximada de 40°C.
  - b. Se miden 800 mL de WL en un beacker de 1000 mL y con un agitador que también va a tener conectado un pH-metro se le va añadiendo la cola.
  - c. Se pesan 400 g de cola que se van añadiendo poco a poco al WL de 100 en 100 g con agitación esperando de 10 a 15 min cada vez que añada cola para esperar que estabilice.
  - d. Se debe controlar el tiempo y la cantidad de cola añadida para lograr el valor de pH deseado (en este caso se llevó hasta pH=3 para evitar la precipitación de sólidos en suspensión a pH más elevados).
- 2- Para neutralizar los 28 L de WL se le añaden 10 kg de cola en base al ensayo patrón esta vez se logra un pH=3,63 que fue con el que se trabajó.
- 3- El WL neutralizado (WLN) se filtra por decantación primeramente y luego mediante una bomba de vacío.
- 4- Se procede igual que en el Experimento No.1 pero alimentando el WL entre 25-31°C.



**Figura 2.15:** Tobas zeolitzadas en contacto con el WL neutralizado con cola.

#### **2.4.10 Ecuaciones empleadas para el cálculo:**

Al finalizar cada experimento se procedió a determinar la capacidad de adsorción de la toba zeolitizada por ion metálico en solución, para conocer la cantidad de cada metal que fue capaz de adsorber. Esto se determinó mediante la ecuación (1):

Donde:

g (metal)/kg (zeol): son los gramos de metal adsorbidos por kilogramos de toba zeolitizada utilizada en la remoción.

$C_i$ : concentración inicial de la solución cabeza (mg/L).

**C<sub>2</sub>:** es la concentración final del licor de salida de la 1ra muestra tomada (mg/l).

V: volumen de solución pasado por la columna (L).

$C_n$ : concentración final del licor de salida de la última muestra tomada (mg/l).

M<sub>tz</sub>: masa de tobas zeolitizadas empleada en la remoción (g).

%Zeo: porciento de zeolitización del yacimiento San Andrés.

La capacidad de adsorción, se presenta por medio del porcentaje de remoción calculado según la ecuación (2):

Donde:

$C_f$ : es la concentración final del ion después de la adsorción.

## **2.5 Etapa de Análisis de los Resultados**

Esta etapa correspondió el procesamiento y análisis de la información recopilada durante la investigación, la que fue procesada mediante diversas herramientas informáticas como el EndNotex4, bajo la norma APA 6th, para la organización y almacenamiento de la bibliografía utilizada, el Microsoft Word para el procesamiento

de la información textual y Microsoft Excel para la realización de gráficos y su posterior interpretación.

## **2.6 Conclusiones Parciales**

- Las técnicas analíticas y métodos experimentales empleados posibilitan la caracterización de los materiales y soluciones empleadas para el desarrollo de la investigación.
- La metodología empleada en la investigación permite determinar el comportamiento de las tobas zeolitizadas como intercambiadores iónicos en el tratamiento de licores residuales ácidos.

# *Capítulo 3*

## CAPÍTULO 3: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

### 3.1 Introducción

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos a partir de los ensayos experimentales, mediante las diferentes técnicas aplicadas para la caracterización granulométrica, química y mineralógica a las muestras de tobas zeolitzadas. Se hace un análisis detallado de los mismos con vistas a explicar el comportamiento de las tobas zeolitzadas como intercambiador iónico frente al licor residual WL, se analizan también los cambios experimentados en la composición química de los licores tratados con la toba zeolitzada.

### 3.2 Caracterización granulométrica

Los resultados del análisis granulométrico de las tobas zeolitzadas reflejan que la mayor cantidad de la muestra original se encuentra entre las fracciones (-4+2) mm y (-2+1,4) mm con el 33,96% y el 32,40% en peso de la muestra y luego con un 26,04 % está la clase correspondiente a (-1,4+0,85) mm, como se muestra en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1:** Análisis granulométrico de la muestra de tobas zeolitzadas original.

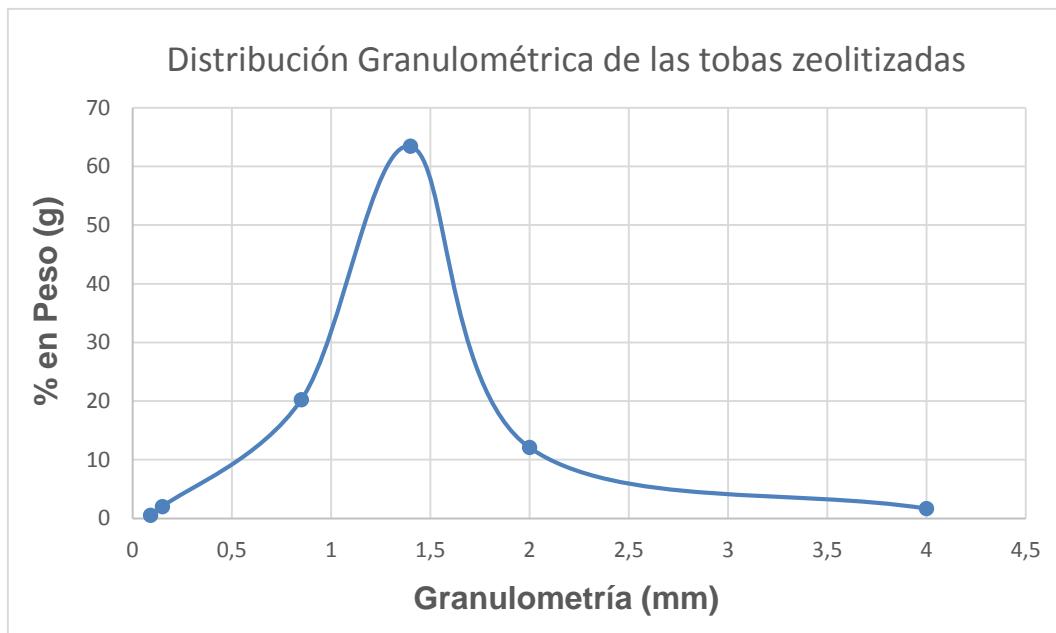
Fracción (mm)	Malla	Peso de cada Fracción (g)	% en Peso (g)	% en Peso Acumulado
(+4)	5	2	0,20	0,20
(-4;+2)	10	339,6	33,96	34,16
(-2;+1,4)	14	324,0	32,40	66,56
(-1,4;+0,85)	20	260,4	26,04	92,60
(-0,85;+0,15)	100	67,7	6,77	99,37
(-0,15;+0,09)	170	3,2	0,32	99,68
(-0,09)		3,2	0,32	100,00
<b>Total</b>		<b>1000,00</b>	<b>100,00</b>	

La clase de tamaño seleccionada para los experimentos fue (-1,4+0,85) mm, por lo que con el objetivo de aprovechar el mayor % en peso de la muestra obtenida, el resto de la muestra de mayor tamaño fue llevada a una etapa de molienda. Los resultados obtenidos para las muestras luego de la etapa de molienda se muestran en la Tabla 3.2. Se observa un aumento del 63,45 % para la fracción (-1,4+0,85) mm.

**Tabla 3.2 Análisis granulométrico de la muestra de las tobas zeolitzadas posterior la etapa de molienda.**

Fracción (mm)	Malla	Peso de cada Facción (g)	% en Peso (g)	% en Peso Acumulado
(+4)	5	0	0	0
(-4;+2)	10	16,9	1,69	1,96
(-2;+1,4)	14	121,0	12,10	13,79
(-1,4;+0,85)	20	634,5	63,45	77,24
(-0,85;+0,15)	100	202,3	20,23	97,48
(-0,15;+0,09)	170	20,2	2,02	99,49
(-0,09)		5,1	0,51	100,00
<b>Total</b>		<b>1000,00</b>	<b>100,00</b>	

El comportamiento de la distribución granulométrica se muestra en el gráfico de la Figura 3.1, que corrobora que el mayor porcentaje de la muestra queda retenido en el tamiz Malla 20.



**Figura 3.1:** Distribución granulométrica de las tobas zeolitzadas.

### 3.3 Caracterización química de las muestras empleadas.

#### 3.3.1 Tobas zeolitzadas de San Andrés

En la Tabla 3.3 se muestra la composición química en óxido de las muestras de tobas zeolitzadas del yacimiento San Andrés, determinada a partir del método de

Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). Los resultados demuestran una correspondencia bastante cercana con los valores reportados en la literatura (Rizo, 1988) (Hernández, 2016). El SiO<sub>2</sub> con más del 59% y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con aproximadamente el 10%, resultaron los constituyentes principales, le siguen con valores superiores al 1% pero que no superan el 2% los óxidos de hierro, sodio, calcio y magnesio y en menor cuantía por debajo del 1% los óxidos de manganeso, cobre, zinc, y cromo (III).

**Tabla 3.3:** Composición química de la muestra de tobas zeolitizadas expresada en % en base a óxido.

Código	Composición (%)										
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CuO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Toba zeolitizada	1,514	0,035	0,001	0,005	1,603	1,266	1,828	9,909	1,182	59,365	0,813

### 3.3.2 Colas de la Empresa Cmdt. Ernesto Che Guevara

Es importante aclarar que, a diferencia del proceso ácido, la extracción de Ni y Co en el proceso Caron alcanza sólo del 75 – 80 % para el Ni y del 20 al 25 % para el Co, lo que hace que la concentración de estos metales en las colas sea relativamente alta (0,3 – 0,4 % de Ni y 0,09 – 0,1 % de Co), como se muestra en la Tabla 3.4 de los resultados obtenidos en su composición química.

**Tabla 3.4:** Composición química de la muestra de cola de la ECECG.

Composición química de la Cola-ECECG (%)						
Ni	Co	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
0,345	0,093	45,36	0,009	0,653	2,356	0,023
Na	K	Al	Ca	SiO <sub>2</sub>	Cr	
0,057	0,005	5,332	0,019	8,454	1,359	

### 3.3.3 Licores a tratar

La composición química del WL previo a su vertimiento se observa en las Tablas 3.5 y 3.6 en correspondencia a los días 2 y 7 de febrero de 2018 que fueron tomadas las muestras. Además se presentan los valores de pH a los que son vertidos estos licores.

Como se puede observar las composiciones son bien bajas, en el caso del níquel 0,021 g/L y 0,023 g/l y para el cobalto 0,006 g/L y 0,005 g/l respectivamente.

**Tabla 3.5:** Composición química y pH del licor residual WL empleado en el primer ensayo, recolectado el día 2/2/2018 previo a su vertimiento.

Composición química del WL-A (pH=1.58)						
(g/l)						(mg/l)
Ni	Co	Fe + <sup>2</sup>	Fe + <sup>3</sup>	Mn	Mg	Sulfuro
0,021	0,006	1,515	1,725	2,57	12	86,02
Ca	Si	Al	Cr + <sup>3</sup>	Zn	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	S. Susp
0,533	0,362	2,29	0,076	0,016	68,56	164

**Tabla 3.6:** Composición química y pH del licor residual WL empleado en el segundo y tercer ensayo, recolectado el día 7/2/2018 previo a su vertimiento.

Composición química del WL-A (pH=1.52)						
(g/l)						(mg/l)
Ni	Co	Fe + <sup>2</sup>	Fe + <sup>3</sup>	Mn	Mg	Sulfuro
0,023	0,006	1,846	1,852	2,25	10,6	93,92
Ca	Si	Al	Cr + <sup>3</sup>	Zn	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	S. Susp
0,578	0,32	2,25	0,066	0,019	59,64	134

#### S.Susp: Sólidos suspendidos.

Para el WL neutralizado (WLN) con la cola de la ECECG los cambios experimentados en su composición química se presentan en la Tabla 3.7. Como aspecto significativo se puede destacar que existió un aumento considerable en los contenidos de níquel y cobalto hasta valores de 0,202 g/L y 0,78 g/L respectivamente lo que corrobora los resultados obtenidos por (Cueto-Romero et al., 2003).

Existe un incremento en la concentración, para el caso del níquel, de 0,179 g/l que representa más del 30% de extracción del níquel presente en la cola. Para el caso del cobalto se experimentó un incremento de 0,073 g/L que equivale a más del 40% de extracción del cobalto presente en la cola. Se logró elevar el pH de 1,52 a 3,63 como

resultado de la neutralización que experimentan el ácido sulfúrico y el sulfhídrico. Los sólidos en suspensión aumentan considerablemente producto de la precipitación de parte de los metales a ese pH, entre ellos el cromo que aunque forma parte de la cola, al ser disuelta en el WL se observó una disminución de este metal en el licor neutralizado, lo que demuestra que parte del contenido de Cr precipitó durante la neutralización.

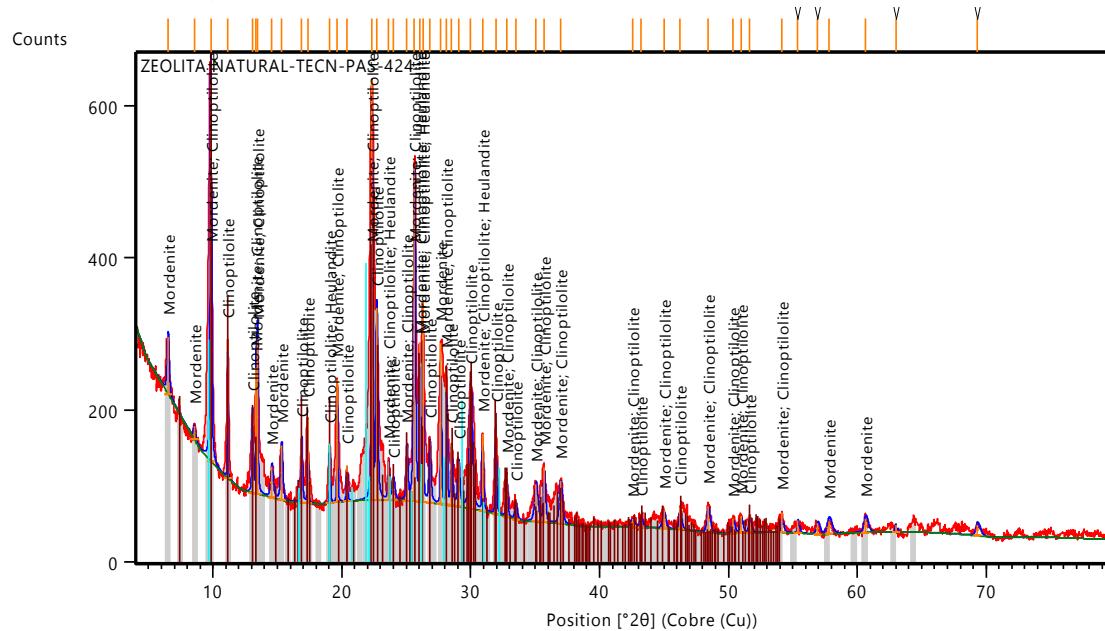
**Tabla 3.7:** Composición química del licor residual WL neutralizado con cola-ECECG

Composición química del WLN (pH=3.63)						
(g/l)						(mg/l)
Ni	Co	Fe +2	Fe +3	Mn	Mg	Sulfuro
0,202	0,078	2,529	2,778	2,88	12,83	62,30
Ca	Si	Al	Cr +3	Zn	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	S. Susp
0,550	0,524	2,56	0,043	0,019	67,40	11010

### 3.4 Caracterización mineralógica de las muestras

#### 3.4.1 Tobas zeolitzadas de San Andrés

Los análisis mineralógicos de las muestras determinados mediante DRX, muestran que la toba zeolitzada natural refleja un predominio de la fase zeolítica, con una composición mineralógica del tipo clinoptilolita-heulandita, más mordenita. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 3.2 y las fases detectadas en la Tabla 3.8.



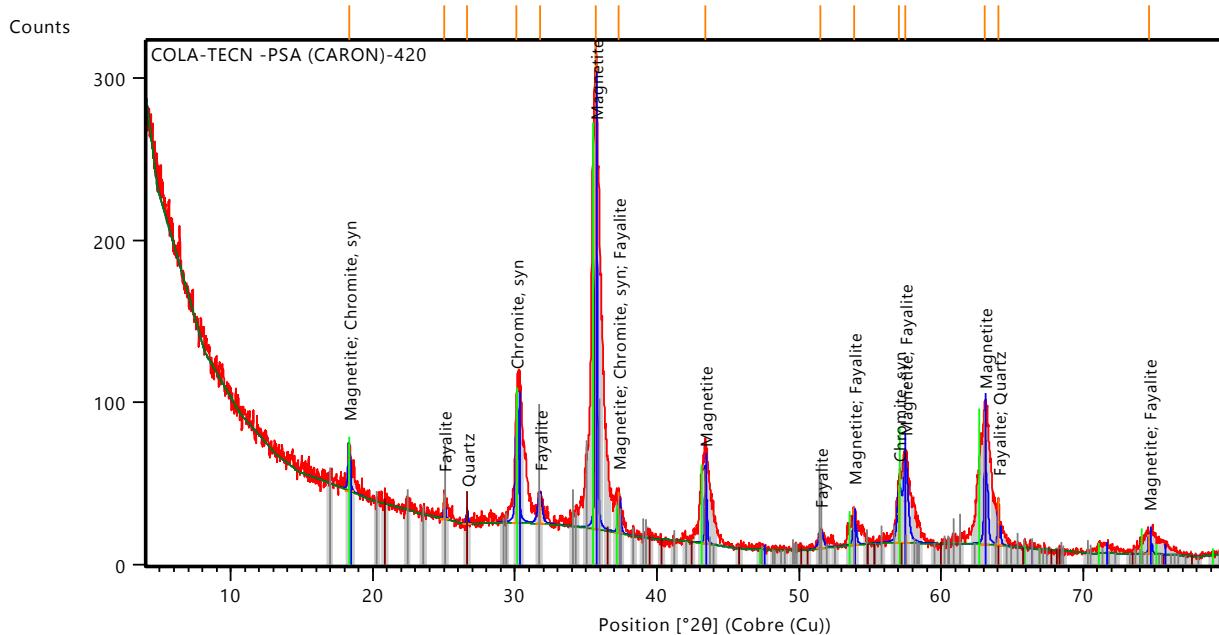
**Figura 3.2:** Difractograma con las fases detectadas en la muestra de toba zeolitzada.

**Tabla 3.8:** Fases detectadas para la muestra de toba zeolitizada natural

Nombre del Compuesto	Nombre del Mineral	Fórmula Química
Aluminosilicato Hidratado de Sodio, Calcio y Potasio	Mordenita	(Na <sub>2</sub> CaK <sub>2</sub> )Al <sub>2</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>24</sub> . 7 H <sub>2</sub> O
Aluminosilicato hidratado de Sodio, Potasio, Calcio y Magnesio	Clinoptilolita	(Na <sub>1.32</sub> K <sub>1.28</sub> Ca <sub>1.72</sub> Mg <sub>0.52</sub> ) (Al <sub>6.77</sub> Si <sub>29.23</sub> O <sub>72</sub> ) (H <sub>2</sub> O) <sub>26.84</sub>
Aluminosilicato Hidratado de Calcio	Heulandita	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>18</sub> .7.5H <sub>2</sub> O

### 3.4.2 Colas del proceso Caron

El difractograma obtenido para la muestra de cola de la ECECG evidencia la presencia de fases de hierro, cromita, silicato de magnesio e impurezas de cuarzo, según se puede apreciar en la Figura 3.3, lo que se corresponde con análisis por DRX reportados en investigaciones precedentes (Rojas-Purón & Turro-Breff, 2003).



**Figura 3.3:** Difractograma con las fases detectadas en la muestra de cola del proceso Caron de la ECECG.

Las fases detectadas para las muestras de cola obtenidas de la ECECG se muestran en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9:** Fases detectadas para la muestra de cola del proceso Caron.

Nombre del Compuesto	Nombre del Mineral	Fórmula Química
Óxido de hierro	Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Óxido de cromo y hierro	Cromita	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Silicato de hierro y magnesio	Fayalita	Mg <sub>.26</sub> Fe <sub>1.74</sub> (SiO <sub>4</sub> )
Óxido de silicio	Quarzo	SiO <sub>2</sub>

### 3.5 Análisis de los resultados experimentales

#### Experimento 1

En la Figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos durante el proceso de intercambio iónico de los diferentes metales presentes en el residual WL con las toba zeolitizadas de granulometría (-1.4+0.85) mm durante 3 horas en batch, con una masa de tobas zeolitizadas en la columna de 3,44 kg, y una temperatura del licor alimentado entre 55-60°C.

El gráfico muestra un incremento en la composición del Ni en la solución eluída como señal de que la toba zeolitizada cedió iones de este metal, a pesar, de que en los análisis químicos hechos en esta investigación a la toba zeolitizada por EAA no fueron detectadas concentraciones del mismo en la muestra inicial. Sin embargo Chaves Martín (2017) reporta mediante las pruebas a elementos minoritarios por ICP-AES que existe un contenido de 6,79 mg/L de Ni en las muestras analizadas del yacimiento San Andrés, y que el metal se incrementa ligeramente en la solución como resultado de la liberación de Ni por parte de la toba zeolitizada, al formar parte de su composición. Este catión es sustituido como catión compensante de la carga negativa de la estructura zeolítica por protones hidratados, dado que el pH de las disoluciones es entre 1 y 2. En este caso que la disolución tratada tiene pH=1.58, este comportamiento pudiera estar explicado por el mismo fenómeno.

Además se observa que el Ni se comporta de forma inestable al entrar y salir con frecuencia de la estructura zeolítica. Cuando se llegó a las 3 horas de contacto el contenido en níquel aumentó en 4 mg/L en el licor.

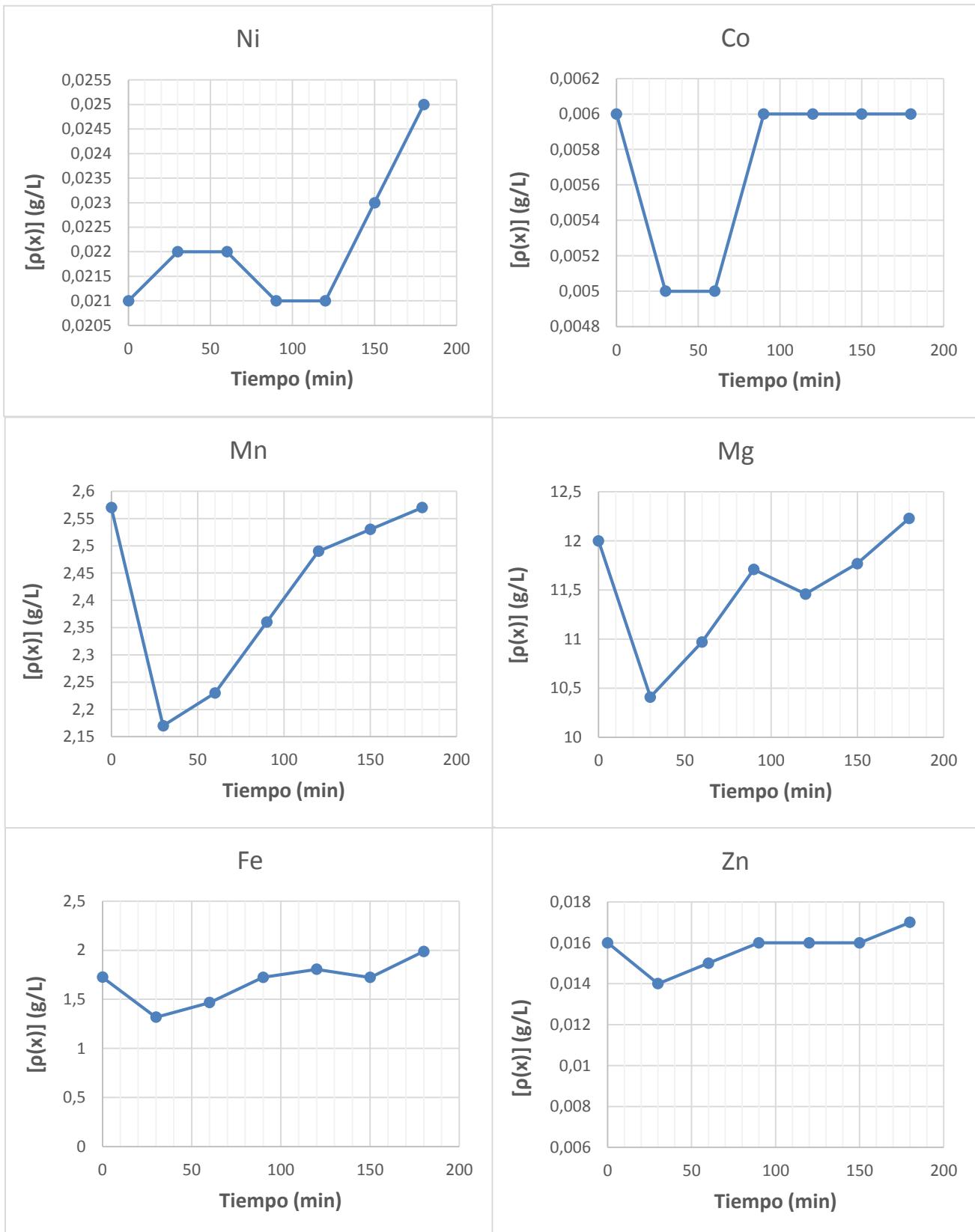
En cuanto al cobalto se observó que en los primeros 60 minutos disminuyó su contenido en 1 mg/L y luego aumentó a su valor inicial manteniéndose constante durante el resto del ensayo, como evidencia de la saturación de la toba zeolitizada. En ambos casos el intercambio resultó bajo, lo que denota que al menos para estas condiciones experimentales la toba zeolitizada no es efectiva en la remoción de estos metales, sin embargo aunque no captó níquel durante este ensayo, la capacidad de adsorción para el cobalto fue de 0,001 g/kg de tobas zeolitizadas, lo que representa el 5,6 % de remoción.

Además los contenidos de Ni y Co en el WL son muy bajos en la solución de partida, por eso otros metales compitieron y se introdujeron en los poros de las tobas zeolitizadas como por ejemplo el manganeso.

Es apreciable que en el caso del Mn y el Mg ocurre una disminución en su contenido en el licor eluído, lo que evidencia que son adsorbidos por la toba zeolitizada. Se aprecia un comportamiento similar en ambos metales, donde la mayor remoción ocurre durante los primeros 30 minutos del experimento y luego sus contenidos en el licor efluente se incrementan gradualmente hasta alcanzar los valores iniciales, en señal de la saturación de la toba en estos metales. Para el manganeso y el magnesio la capacidad de adsorción resultante fue de 0,6 g/kg y 2,17 g/kg de tobas zeolitizadas respectivamente. Los por cientos de remoción fueron de 6,9 % para el manganeso y de 4,8 % para el magnesio.

Por otra parte la remoción del Fe y el Zn fue menor en comparación con los metales ya analizados, con valores de 3,1 % y 2,1% respectivamente, y se observó que ambos metales incrementan su concentración a valores superiores que en el licor cabeza a partir de los 150 minutos de contacto del licor con las tobas zeolitizadas, este comportamiento indica que a partir de este momento la toba zeolita comienza a ceder estos metales que forman parte también de su composición, y entonces pasan con facilidad al eluato dejando sitios vacíos que serán ocupados por otros elementos. Para el hierro la capacidad de adsorción fue de 0,31 g/kg y para el cinc de 0,002 g/kg de tobas zeolitizadas.

Según los resultados obtenidos en la remoción de los metales analizados presentes en el WL para este experimento, se encontró que la toba zeolitizada mostró selectividad en el siguiente orden: Mn > Co > Mg > Fe > Zn.



**Figura 3.4:** Intercambio iónico de los metales presentes en el WL puesto en contacto con las tobas zeolitizadas en batch.

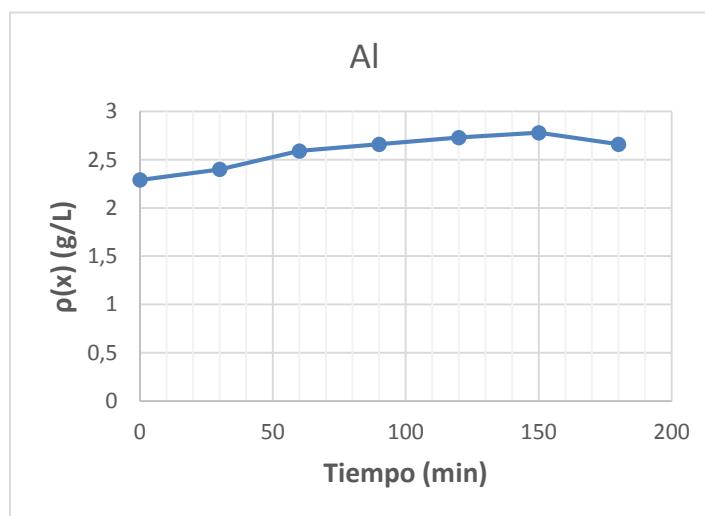
Los mejores resultados en la remoción se obtuvieron durante la primera media hora para todos los metales analizados, lo que se muestra en la Tabla 3.10.

**Tabla 3.10:** Remoción de los metales pesados durante los primeros 60 minutos.

Metales	Fe	Co	Mn	Mg	Zn
% de remoción	23,6	16,7	15,6	13,3	12,5

La disminución de la capacidad de adsorción de  $\text{Fe}^{2+}$  en el tiempo es atribuible a la desorción que puede acontecer por fenómenos de mayor selectividad por unos u otros iones en solución presentes en el líquido.

El aluminio mostró un aumento de su composición en el efluente como refleja la Figura 3.5, indicio éste que demuestra su paso desde la toba hacia el licor. Este comportamiento está dado porque el ambiente ácido en el que se desarrolló el experimento hizo que las muestras de tobas zeolitzadas se dealuminizaran, lo que provoca un aumento en la relación Si/Al, que trae consigo una disminución en la capacidad de la toba zeolitizada de intercambiar iones, debido a que se reducen las cargas negativas que deben ser compensadas por los iones intercambiables del material zeolítico. Lo que explica que en el experimento no se hayan obtenidos mejores resultados en el intercambio iónico.



**Figura 3.5:** Comportamiento del aluminio en el licor efluente para el WL en batch.

Al realizar el análisis químico a la muestra de tobas zeolitzadas tratadas con WL en batch (Z-WL) se observa que se produce una disminución en el contenido del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,4 %, con respecto a la toba zeolitizada natural, como se aprecia en la Tabla 3.11, lo que corrobora su paso desde la estructura zeolítica al licor. Así mismo se observa que

para el Na<sub>2</sub>O y el CaO existió también una disminución, esto comprueba que el proceso de intercambio estuvo dado por los iones Al<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> de la toba zeolitizada que intercambiaron con los iones metálicos presentes en el WL.

A diferencia para el MnO y el MgO, se incrementaron sus por cientos en la composición de la toba zeolitizada, debido a que el Mn<sup>2+</sup> y el Mg<sup>2+</sup> quedaron retenidos en sus poros.

**Tabla 3.11:** Composición química en base a óxidos de la toba zeolitizada tratada con WL en batch.

Código	Composición (%)										
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CuO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Z-WL	1,484	0,146	0,001	0,005	1,175	1,315	1,504	8,525	1,585	59,378	0,740

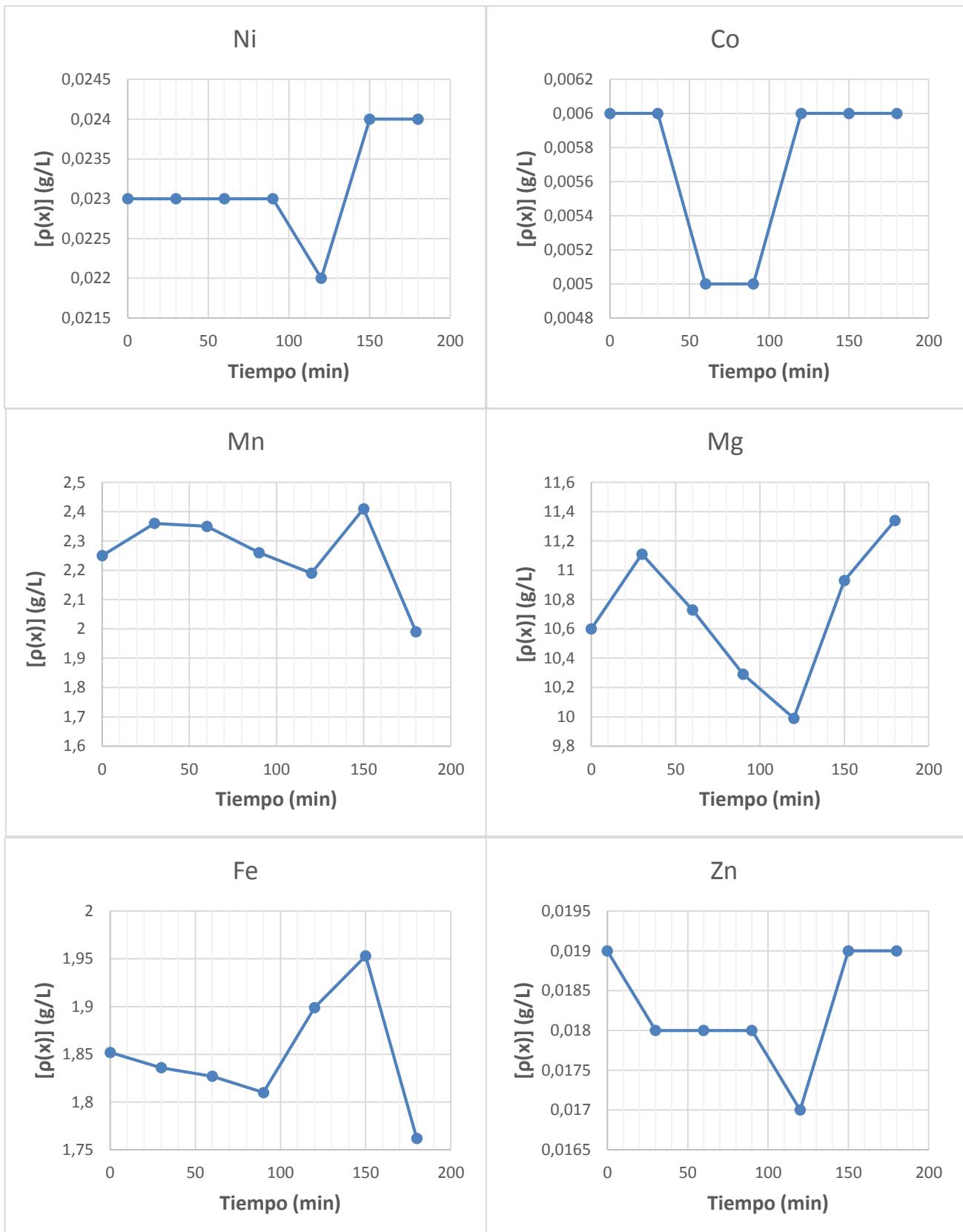
## Experimento 2

El experimento 2 se desarrolló bajo las mismas condiciones del primer experimento, variando solo que se le alimentó WL de forma continua, con un flujo de 145 mL/min. El comportamiento para los distintos metales analizados se muestra en la Figura 3.6.

Para el níquel no hubo remoción efectiva, y su contenido en el licor eluído una vez más se vio incrementado al final del experimento, sin embargo fue menor el incremento que en el experimento 1. El cobalto por su parte se comportó también de forma similar al ensayo anterior, con una capacidad de adsorción de 0,003 g/kg de toba zeolitizada.

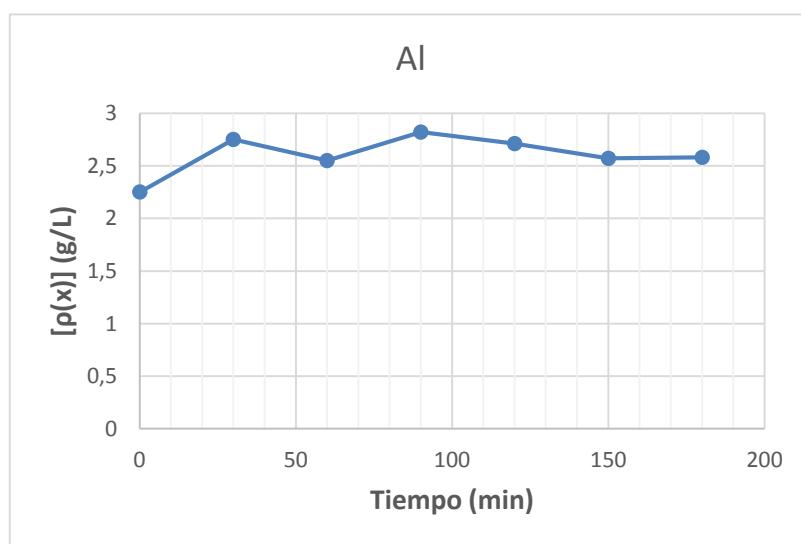
Para el Fe, Mn y Mg el intercambio ocurre de forma reversible, pues en los tres casos entran y salen de la estructura zeolítica con frecuencia, es decir que la toba capta estos iones, pero en el tiempo los cede al formar parte de su estructura. En ninguno de los casos existió remoción efectiva, sin embargo a partir de los 150 minutos de contacto para el Fe y el Mn se observa un descenso en su concentración por lo que se requiere de un tiempo de contacto mayor del residual con las tobas zeolitizadas. Se comprueba que la remoción de estos iones tuvo mejores resultados para la prueba en batch.

El Zn disminuye su contenido gradualmente y luego aumenta hasta alcanzar la concentración inicial en el licor alimentado, lo que indica que en este momento se satura la toba zeolitizada en este metal. Para el cinc capacidad de adsorción fue de 0,008 g/kg de toba zeolitizada y junto con el cobalto mostraron el mejor comportamiento.



**Figura 3.6:** Intercambio iónico de los metales presentes en el WL puesto en contacto con las tobas zeolitzadas con flujo continuo.

El aluminio mostró igual que en el primer experimento un aumento en su concentración en el licor a la salida de la columna, aunque en este ensayo se comportó de forma más inestable al aumentar y disminuir en los distintos tiempos en que se tomaron las muestras, como resultado de la entrada y salida de los iones  $\text{Al}^{3+}$  de la estructura zeolítica. Sin embargo su contenido se elevó menos en el licor de salida en las condiciones dinámicas que cuando se trató el residual en batch. Este comportamiento puede ser observado en la Figura 3.7, y según lo explicado antes sobre el proceso de dealuminación.



**Figura 3.7:** Comportamiento del aluminio en el licor efluente para el WL con flujo.

Cuando se realizó el análisis químico a la muestra de tobas zeolitzadas tratadas con el WL empleando un flujo continuo a razón de 145 mL/min (Z-WLC), se comprueba que se produjo una disminución en la composición del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con respecto a la toba zeolitzada inicial de 0,55 %, sin embargo fue menor que en la prueba en batch, como se aprecia en la Tabla 3.12, lo que pudiera estar dando indicio de que para este ensayo la disminución en el proceso de intercambio tal vez estuvo condicionada en mayor medida por el tiempo de contacto licor-zeolita.

Además se observa que el contenido de CaO disminuyó con respecto a la toba inicial, pero fue mayor en relación a la toba del experimento en batch, como señal de que el intercambio de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  de la toba fue menor con los iones metálicos presentes en el WL, lo que evidencia que el mayor intercambio ocurre con los iones  $\text{Na}^+$  para estas condiciones experimentales. En cambio el MnO aunque incrementó respecto a la toba

zeolitizada en blanco, fue menor que en la toba zeolitizada tratada en batch, lo que corrobora que el intercambio iónico fue menor en este ensayo. El por ciento de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuyó en señal de que la toba zeolitizada cedió este metal. En cuanto al ZnO se incrementó su composición ligeramente en la toba zeolitizada empleada en condiciones dinámicas, lo que indica que si existió remoción de este metal.

**Tabla 3.12:** Composición química en base a óxidos de la Z-WLC.

Código	Composición (%)										
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CuO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Z-WLC	1,431	0,123	0,001	0,006	0,841	1,214	1,539	9,357	1,626	57,947	0,804

### Experimento 3

Al analizar los resultados de la prueba alimentando WL neutralizado (WLN) con cola de la ECECG utilizando el método en batch, se logró un mejor resultado en la remoción de los metales presentes en el residual con respecto a los experimentos anteriores para la mayoría de los casos como se representa en la Figura 3.8.

Para el níquel aunque fue prácticamente nula la remoción, al menos en este ensayo quedó retenido y no se incrementó su concentración en el licor eluído como fue visto en los experimentos anteriores. Sin embargo fue el metal que mostró menor capacidad de adsorción por parte de la toba zeolitizada de solo 0,002 g/kg, muy baja para la concentración de este metal que se logró obtener luego de la neutralización.

El cobalto mostró mejores resultados, en este caso se logró elevar hasta 6,8 % la remoción de este metal, lo que equivale a una capacidad de adsorción de 0,016 g/kg de toba zeolitizada, mucho mayor que para las pruebas anteriores.

El manganeso mostró un comportamiento parecido al observado en el primer experimento, con un ligero incremento en el porcentaje de remoción a 7,1 %, lo que equivale a una capacidad de adsorción de 0,63 g/kg de toba zeolitizada.

En el caso del magnesio el porcentaje de adsorción fue inferior al del manganeso, mientras que la capacidad de adsorción fue mayor, como consecuencia de una mayor concentración de estos iones metálicos en el licor WLN, sin embargo fue el único metal

que mostró una remoción menor que en el primer ensayo, logrando solo un 2,6 % y una capacidad de adsorción de 0,91 g/kg de toba zeolitizada.

El hierro fue uno de los metales que mejores resultados aportó, el análisis de este metal demuestra que existe un 18,9 % de remoción, mucho mayor que el obtenido en el primer ensayo sin embargo este comportamiento esta dado porque este metal precipita a estos valores de pH, precipitado que fue observado al finalizar el experimento en el recipiente donde estaba contenido el WL neutralizado alimentado y también se observó en el licor eluído.

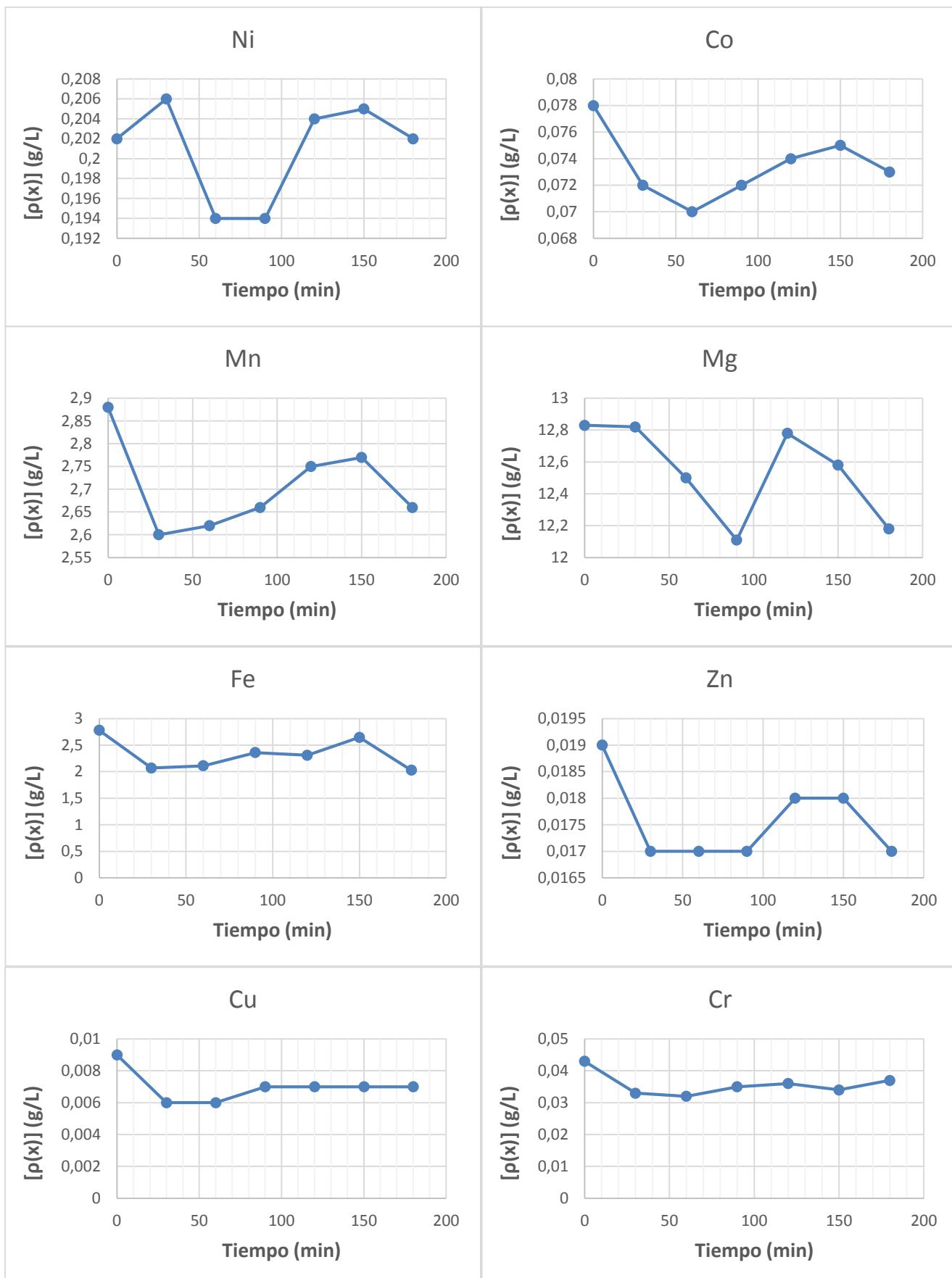
Para el cinc se logró remover el 8,8 % de los iones presentes en licor alimentado mucho mayor que en el primer experimento, lo que representa una capacidad de adsorción de 0,005 g/kg de toba zeolitizada.

El cobre que no fue detectado en el licor antes de la neutralización, una vez disuelta la cola en el WL se logró obtener una concentración de 0,009 g/L de este metal, destacando que fue el que mejores resultados aportó en el tratamiento del residual con un 25,9 % de remoción y una capacidad de adsorción de la toba zeolitizada para este de 0,007 g/kg.

En el caso del cromo aunque disminuye en el licor a la salida de la columna y se logra un 19,8 % de remoción, no fue adsorbido por la toba zeolitizada sino que su disminución es producto a que este metal precipita en este rango de pH, igual que ocurre con el hierro.

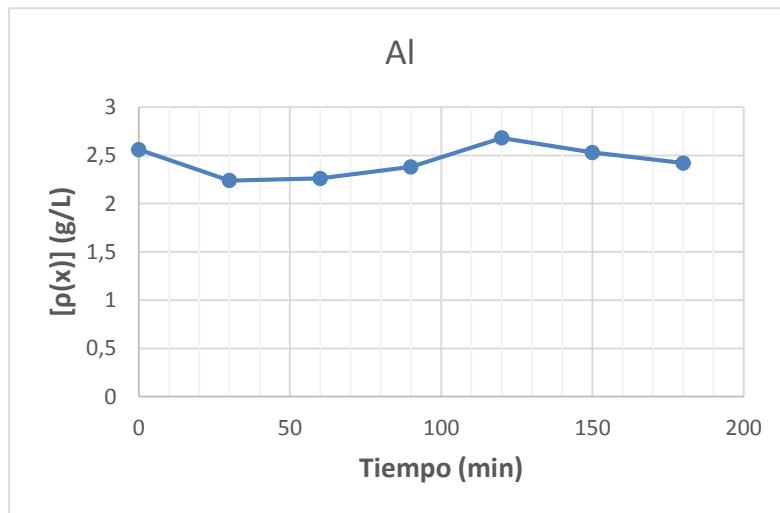
Para todos los metales que intercambiaron con la toba zeolitizada, cabe destacar que su mayor remoción ocurre durante la primera hora de contacto con la toba, incrementando luego su concentración gradualmente en el licor efluente, sin embargo se observa excepto para el Cu y el Cr, que a partir de las 2 horas y media de contacto vuelven a disminuir sus valores, lo que indica que la toba zeolitizada aún no se satura en estos metales, y se requiere un mayor tiempo de contacto, pues todavía presenta capacidad para intercambiar iones de su estructura con los iones metálicos en disolución.

Según los resultados obtenidos en la remoción de los metales analizados presentes en el WLN para este experimento, se encontró que la toba zeolitizada mostró selectividad en el siguiente orden: Cu > Zn > Mn > Co > Mg > Ni.



**Figura 3.8:** Intercambio iónico de los metales presentes en el WL puesto en contacto con las tobas zeolitizadas en batch.

Cuando se analizó el comportamiento del aluminio en este ensayo, como se muestra en la Figura 3.9, se observó que a diferencia de los experimentos anteriores su contenido en el licor eluído disminuye, lo que reportó una remoción de 5,5 %, sin embargo este comportamiento está dado porque al igual que el cromo y el hierro, el aluminio a partir de estos valores de pH comienza a precipitar (Cueto-Romero et al., 2003; Granda Ibarra & Astorga Gutiérrez, 1986). Además se pudo comprobar la formación de una gran cantidad de sólidos suspendidos.



**Figura 3.9:** Comportamiento del aluminio en el licor efluente para el WLN en batch.

El análisis químico realizado a las tobas zeolitizadas puestas en contacto con el WLN al final del experimento arrojó los resultados que se muestran en la Tabla 3.13.

**Tabla 3.13:** Composición química en base a óxidos de la Z-WLN.

Código	Composición (%)										
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CuO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Z-WLN	1,504	0,123	0,002	0,005	1,343	1,388	1,487	8,703	1,472	48,050	0,531

Como se puede apreciar hubo un incremento en los por cientos de MnO, CuO y MgO y una disminución en los contenidos de Na<sub>2</sub>O y CaO, lo que indica que el intercambio iónico se produjo entre los iones Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> de la muestra problema con los iones móviles Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> de las tobas zeolitizadas, en este proceso los iones Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> pasan a la zeolita quedando retenidos en ella y los iones Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> pasan a la disolución. La carga y tamaño de los iones intercambiados, así como el diámetro de los canales de la toba zeolitizada, que es mayor que el radio de estos iones, permiten la realización de este proceso (Rodríguez-Iznaga et al., 1995).

La variante tecnológica propuesta de neutralización del WL con colas de mineral de la fábrica Che Guevara, constituye también una propuesta de mejora ambiental para el territorio Moa, debido a que es relativamente sencilla, y a la vez que resuelve el problema del impacto negativo que produce el residual WL, permite recuperar valores metálicos de las colas del proceso Caron y se logra elevar el intercambio iónico y la remoción de los metales pesados del WL por parte de la toba zeolitizada.

### **3.6 Análisis del comportamiento del pH durante los experimentos**

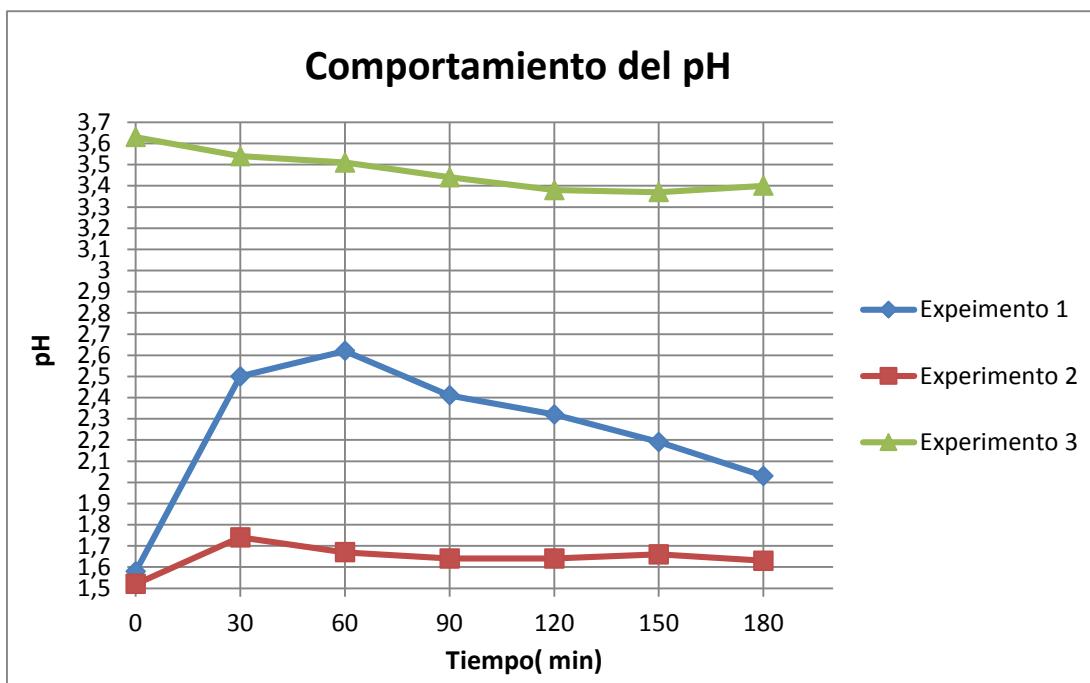
Al analizar la Figura 3.10 se observa que para el experimento 1 y 2 donde se alimentó el WL a su pH normal, existe un incremento del mismo que es más intenso en las primeras horas, llegando a incrementarse su valor de 1,58 hasta 2,62 en el experimento 1 y de 1,52 a 1,74 para el segundo ensayo. Esto puede ser explicado porque disminuye la concentración de los iones hidronios ( $H^+$ ) del licor. A medida que transcurre el tiempo, estos iones se van incorporando al material zeolítico, las causas que provocan este cambio están dadas por el intercambio con iones presentes en la toba zeolitizada, como por ejemplo el  $Na^+$  debido a sus propiedades similares, entre las que sobre sale que tienen igual carga. Logrando establecer una correlación directa de la dependencia temporal del consumo de  $H^+$  por el material zeolítico, con la dependencia temporal de la liberación de  $Na^+$ .

Otra causa que pudiera explicar este comportamiento es el hecho de que algunas fases presentes en la toba zeolitizada, que poseen carácter básico, interactúan con el ácido libre, provocando un efecto neutralizante. Ejemplo de esto lo constituye el óxido de calcio, contenido en la clinoptilolita y en la mordenita, el cual puede reaccionar con el ácido sulfúrico donde se forma yeso, teniendo lugar un proceso de neutralización.

A medida que transcurre el tiempo este incremento va siendo menor a causa de la saturación de la toba zeolitizada. En el caso del experimento 2 que es en condiciones dinámicas, el incremento es menor porque la interacción del intercambiador (toba zeolitizada) con el residual está más limitada, debido al tiempo de contacto.

Eliminar parte de la acidez con el empleo de tobas zeolitizadas en el tratamiento del residual WL, logrando solo con ello elevar el pH hasta valores superiores a 2 como se evidencia en el primer ensayo donde el aumento fue notablemente mayor, constituye un variante favorable en relación con los indicadores ambientales, debido a que, a este pH

se logra alcanzar niveles mínimos de ácido sulfídrico, y disminuir además la concentración de ácido libre, lo cual puede representar la solución de una parte del problema de contaminación que provoca el WL por su alta acidez.



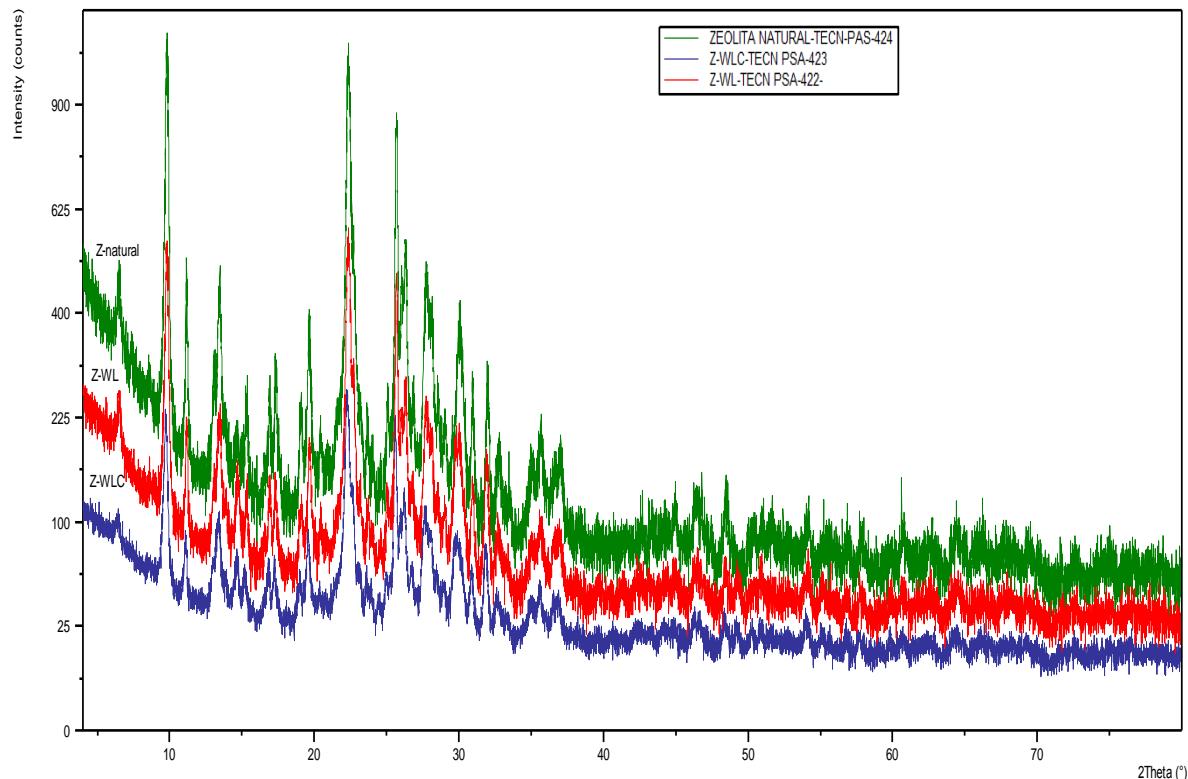
**Figura 3.10:** Comportamiento del pH durante los experimentos.

En el experimento 3 a diferencia de los ensayos anteriores se observa una disminución en los valores de pH para las distintas muestras tomadas, este comportamiento pudiera estar dado porque se genera una cantidad adicional de ácido sulfúrico como resultado de la hidrólisis que experimentan los metales Fe, Cr y Al, a medida que se incrementa el pH por efecto del carácter neutralizante de la toba zeolitizada, lo que provoca a la vez la precipitación de estos metales y la formación de una gran cantidad de sólidos suspendidos.

Se observó al final de los tres experimentos que el tratamiento del residual con las tobas zeolitizadas tuvo efecto en el color y en el olor, donde se obtuvo como resultado un licor clarificado con respecto al alimentado, y libre del olor desagradable que produce el H<sub>2</sub>S. Esto demuestra que la toba zeolitizada actúa como filtro con carácter desodorizante, lo que comprueba su efectividad en la disminución de la ambiental, al ser estos, dos de los parámetros que más impactan al medio ambiente. Además se observó un cambio en la coloración de las tobas correspondiente al tope del filtro que se tornaron más oscuras, lo que evidencia que es ahí donde quedan retenidos la mayor parte de los contaminantes.

### 3.7 Análisis de la composición mineralógica de las muestras de tobas zeolitizadas luego de los experimentos.

Las muestras Z-WL y Z-WLC muestran difractogramas idénticos a la toba zeolitizada natural en los cuales se obtienen los mismos reflejos difractométricos con intensidades iguales, según se muestra en la Figura comparativa 3.11 y por lo tanto la composición mineralógica es la misma en las tres muestras.

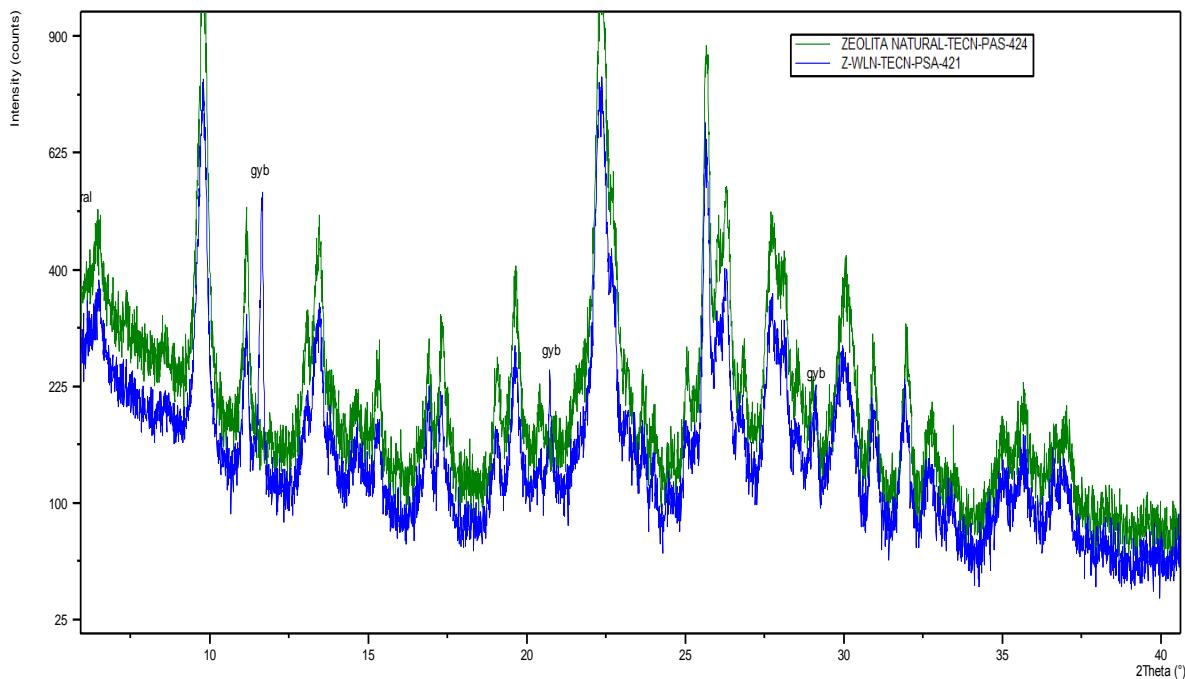


**Figura 3.11:** Comparación de las muestras de tobas zeolitizadas, Z-WL y Z-WLC.

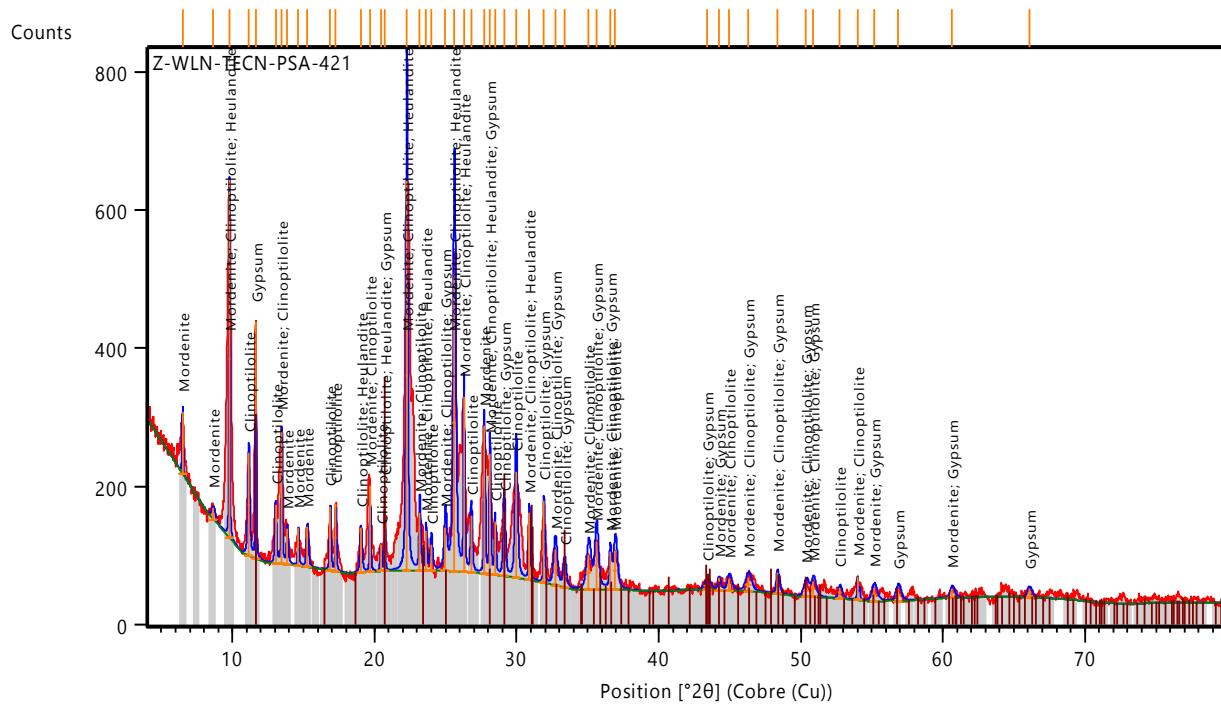
Por otra parte se encontraron diferencias en la muestra Z-WLN por la aparición de los picos difractométricos en los espaciados  $d$  [ $\text{\AA}$ ] = 7.58, 4.27 y 3.06 los cuales corresponden a una fase del sulfato de calcio (Gypsum) como refleja la Figura 3.12.

La formación de yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) se debe a la reacción del  $\text{CaO}$  con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que tiene carácter neutralizante, producto de la cual se obtiene también agua.

El resto de la composición mineralógica es igual a las demás muestras de tobas zeolitizadas analizadas compuestas por clinoptilolita-heulandita, más mordenita, como muestra el difractograma en la Figura 3.13 con las fases asignadas.



**Figura 3.12:** Comparación de las muestras de tobas zeolitzadas y Z-WLN.



**Figura 3.13:** Difractograma de la muestra Z-WLN

## CONCLUSIONES

1. Se caracterizaron por DRX las muestras de las tobas zeolitzadas del yacimiento San Andrés de granulometría (-1.4+0.85) mm, que reflejan una composición mineralógica del tipo clinoptilolita-heulandita, más mordenita, y como óxidos principales en su composición el SiO<sub>2</sub> y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según la técnica de EAA.
2. Se evidenció la capacidad de las tobas zeolitzadas de adsorber metales pesados por intercambio iónico en contacto con el WL en batch, donde la selectividad estuvo en el orden: Mn > Co > Mg > Fe > Zn. El experimento con flujo aportó que no fue suficiente el tiempo de contacto residual-toba zeolitzada por lo que no se obtuvieron resultados satisfactorios.
3. Los análisis demostraron que las tobas zeolitzadas sufren una dealuminación en contacto con el WL a pH=1.5, con una de pérdida de aluminio de 1,4 % y 0,55 % para los dos primeros experimentos respectivamente.
4. Al neutralizar el WL con colas de la Empresa Cmdt. Ernesto Che Guevara se observaron mejores resultados en la remoción de metales pesados por parte de la toba zeolitzada, con un orden de selectividad Cu > Zn > Mn > Co > Mg > Ni, además de una remoción considerable del Cr, el Fe, y Al por precipitación.
5. Se comprobó la propiedad de las tobas zeolitzadas de actuar como filtro clarificador y desodorizante del residual tratado, además de su carácter neutralizante que permitió reducir la acidez del WL hasta pH=2,6.
6. Se observó la aparición de picos difractométricos correspondientes al yeso en las tobas zeolitzadas puestas en contacto con el WL neutralizado, producto a la reacción neutralizante del óxido de calcio con el ácido sulfúrico.

## RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y luego de hacer un análisis y valoración de los mismos se recomienda:

1. Continuar profundizando en el estudio del comportamiento de las tobas zeolitzadas frente a licores ácidos, variando condiciones experimentales.
2. Implementar el tratamiento del residual WL con tobas zeolitzadas, como alternativa en la disminución de la contaminación ambiental.
3. Emplear tobas zeolitzadas amónicas en el tratamiento del WL para incrementar la remoción de metales pesados fundamentalmente níquel y cobalto.
4. Analizar el precipitado de aluminio para determinar si contiene escandio, ya que está reportada su asociación.

## BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo Cifuentes, D. R., Builes Felizzola, S. M., Ante, O., Andrés, C., & López Sánchez, I. J. (2011). Evaluation of efficiency of a filter battery packaging zeolite in the removal of heavy metals in a mixed liquor under laboratory conditions. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 10(18), 31-42.
- Acosta Herrera, K. P. (2014). *Adsorción de flúor en zeolitas modificadas con óxido de magnesio*. Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, Chihuahua, Chih.
- Addaou, A., Laajeb, A., A.Lahsini, Bentama, J., & Rodriguez, M. A. (2012). Study of the combining adsorption-microfiltration process for the treatment of colored waters. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 51, 165–168.
- Arraigada, R., García, R., & Cid, R. (2001). Retención de cromo y mercurio con zeolitas naturales y sintéticas. *Informe Interno de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile*.
- Bascuñán, C. A., & Campos-Reales, E. (1987). Zeolitas naturales y sintéticas. 2.
- Batista, R. (2016). Beneficio en mesas de las colas de la Empresa Ernesto Che Guevara.
- Buenaño, X., Canoira, L., Sánchez, D. M., & Costafreda, J. (2017). Zeolithic tuffs for acid mine drainage (AMD) treatment in Ecuador: breakthrough curves for Mn 2+, Cd 2+, Cr 3+, Zn 2+, and Al 3+. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6794-6806.
- Cabrera, C., Gabaldón, C., & Marzal, P. (2005). Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 80(4), 477-481.
- Carpio-Morales, H., Villavicencio, B., Cruz-Bejerano, M., Leyva, A., & Martínez-Mormul, S. F. (2015). Remoción de metales pesados en soluciones sintéticas empleando zeolita natural cubana. *XI Congreso Cubano de Geología*.
- Carreño, U. F. (2015). Tratamientos de aguas industriales con metales pesados a través de zeolitas y sistemas de biorremediación. Revisión del estado en cuestión. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 15, 70-78.
- Correa, D. P. C., & Rojas, A. B. (1975). *Características de la zeolitización en rocas sedimentarias de origen volcánico en Cuba oriental*: Academia de Ciencias de Cuba, Instituto de Geología y Paleontología.
- Costa, Y., Hernández, M., & Farías, M. (2014). Mordenite Interaction of Quaternary Ammonium Salts. *Revista Cubana de Física*, 31(1E), 26-27.
- Costafreda Mustelier, J. L. (2008). *Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería)*. Universidad Politécnica de Madrid.

Costafreda Mustelier, J. L., Martín Sánchez, D., Rosell Lam, M., & Costafreda Velázquez, J. L. (2018). Las zeolitas naturales de Cuba.

Cruz, H. I., Javier, M. S., Luis, D. I., Gil, M. d. J., Pérez, A. D., & Gochi-Ponce, Y. (2017). Remoción de plomo en agua a partir de material nanoestructurado, nanotubos de carbono soportados en zeolita natural. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 8(2), 21-27.

Cueto-Romero, F., Rondón-Medina, E., & Fuentes-Camacho, R. (2003). Efluente líquido (WL) de la tecnología de lixiviación ácida: alternativas de tratamiento. *Minería & Geología*(3-4), 6.

Curi, A., Granda, W. J., Lima, H. M., & Sousa, W. T. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la descontaminación de efluentes Mineros. *Información tecnológica*, 17(6), 111-118.

Chabalina, L., Días, P., & Rámirez, M. (1991). *Estudio de intercambio de equilibrio de metales pesados en zeolitas naturales cubanas*. Paper presented at the Memorias 3ra Conferencia Internacional Zeolitas Naturales Parte II, Zeolitas' 91 G. Rodríguez-Fuentes y JA González Editores, 232.

Chaves Martín, S. (2017). *Ensayo de intercambio catiónico de zeolitas naturales con elementos de tierras raras*. ETSI\_Energia.

Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *chemosphere*, 56(2), 91-106.

Dal Bosco, S. M., Jimenez, R. S., & Carvalho, W. A. (2005). Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. . *Journal of Colloid and Interface Science*, 281.

Denis, A. R. (2003). *Caracterización de materiales de origen zeolítico con potencial aplicación farmacéutica*. Universidad de La Habana, Ciudad de La Habana.

Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 309-314.

García-Basabe, Y., Rodríguez-Iznaga, I., De Menorval, L.-C., Llewellyn, P., Maurin, G., Lewis, D. W., . . . Ruiz-Salvador, A. R. (2010). Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Microporous and mesoporous materials*, 135(1-3), 187-196.

González-Matamoros, J. A. (2018). *Comportamiento del arrastre de sólidos del sistema de destilación de colas al sistema de absorción en la UBP Recuperación de Amoniaco-Cobalto*. Trabajo de Diploma, Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa Dr. Antonio Núñez Jiménez, Moa.

Granda Ibarra, O., & Astorga Gutiérrez, J. (1986). Aprovechamiento de la serpentina níquelífera en la neutralización de los licores de desecho de la "Empresa Cmdt.

Pedro Sotto Alba". Parte I. Neutralización del licor de desecho (WL) con serpentina.

Guerrero Haber, J. R., Falcón Hernández, J., & Martínez Pérez, R. (2006). Estudio preliminar del tratamiento del residual líquido (WL) de la Empresa "Comandante Pedro Sotto Alba" Moa Nickel SA mediante el proceso de separación por membranas. *Tecnología Química*, 26(2).

Guocheng, L., Li, Z., Wei-Teh, J., Ackley, C., & Fenske, N. (2014). Demarco removal of Cr (VI) from water using Fe (II)-modified natural zeolite. *Chem. Eng. Chemical Engineering Research and Design*, 92(2), 384-390.

Hernández, P. Y. (2016). *Potencialidades de las tobas zeolitzadas del yacimiento San Andrés y los productos de su calcinación para la obtención de aglomerantes ternarios*. Trabajo de Diploma, Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa Dr. Antonio Núñez Jiménez, Moa.

Jacas, A., Ortega, P., Velasco, M. J., Camblor, M. A., & Rodríguez, M. A. (2012). Síntesis de zeolita LTA sobre soportes de corindón: Evaluación preliminar para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 51.5, 249-254.

Jiménez Mejias, D. (2017). *Caracterización y evaluación de las tobas zeolitzadas del yacimiento San Andrés para la obtención de aglomerantes cal-puzolana*. Instituto Superior Minero Metalurgico de Moa, Moa.

Jurado-Eraso, M. A. (2004). *Estudio de la desaluminización post síntesis de una zeolita Tipo A* Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

Kyziol-Komosinska, J., Barba, F., Callejas, P., & Rosik-Dulewska, C. (2010). Beidellite and other natural low-cost sorbents to remove chromium and cadmium from water and wastewater. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 49, 121-128.

Lazaridis, N., Peleka, E., Karapantsios, T. D., & Matis, K. (2004). Copper removal from effluents by various separation techniques. *Hydrometallurgy*, 74(1-2), 149-156.

Leyva Rodríguez, C., Martín Sánchez, D. A., Costafreda Mustelier, J. L., Crespo, E., Almenares Reyes, R., Barea Pérez, I., . . . Costafreda Velázquez, J. L. (2015). Informe preliminar de los trabajos de campo realizados en la región de Moa y Holguín, Cuba.

Malik, D. S., Jain, C. K., & Yada, A. K. (2016). Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. *Appl. Water Sci*, 1-24.

Manals-Cutiño, E. M., Vendrell-Calzadilla, F., & Penedo-Medina, M. (2015). Aplicación de carbón activado de cascarón de coco en adsorción de especies metálicas contenidas en el licor de desecho (WL) de la lixiviación ácida de mineral laterítico. *Tecnología Química*, 36(1), 117-129.

Manrique, L., Constanza, N., Chic, R., Otálora, J. H., & Salamanca, M. (2015). Estudio preliminar de la capacidad de remoción de iones inorgánicos de una zeolita sintética tipo Faujasita. *Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Militar Nueva de Granada*, 11(2), 114-123.

Manual de Operaciones: Planta de Precipitación de Sulfuros de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba (2017).

Margineda de Godos, J. (2005). *Estudio de procesos de adsorción/desorción de iones en resinas encapsuladas aplicaciones a la remineralización de tejidos dentales*: Universitat Autònoma de Barcelona.

Martínez, J. G., & Pariente, J. P. (2003). *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*: Publicaciones de la Universidad de Alicante.

Mulligan, C. N., Yong, R., & Gibbs, B. F. (2001). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 85, 145-163.

Orozco, M. G. (2003). Modelo descriptivo de yacimientos de zeolitas naturales, una propuesta en el ejemplo de Cuba oriental.

Ostroumov, F., Ortiz, L., & Corona, C. P. (2005). Zeolitas de México: Diversidad mineralógica y aplicaciones: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Pinar Prieto, A. B. (2010). *Control de la arquitectura microporosa y de las propiedades de materiales zeolíticos mediante su síntesis en presencia de mezclas de compuestos orgánicos como agentes directores de estructura*. Universidad Autónoma de Madrid.

Rizo, R. (1988). Trabajos de exploración orientativa y detallada de zeolitas en el sector Loma Blanca del yacimiento San Andrés, provincia Holguín, a escala 1:1 000. Santiago de Cuba.

Rodríguez-Fuentes, G. (1987). Propiedades físico-químicas y aplicaciones industriales de la clinoptilolita natural. *PhD Thesis, CENIC-Cuba*.

Rodríguez-Fuentes, G., & Inocente Rodríguez, I. (2002). Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. *Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas, IMRE Universidad de La Habana*.

Rodríguez-Iznaga, I. (1997). Tratamiento del licor carbonato-amoniacial C1 de la Emp. Compte. Ernesto Che Guevara con el residual agua del cooler de la Emp. Moa Nickel SA". *Revista Minería Geología*, XIV(2), 65-68.

Rodríguez-Iznaga, I., Benítez-Aguilar, A., & Bruguera-Amarán, N. (1995). Comportamiento de la zeolita ante licores ácidos. *Minería & Geología*, 12(1), 29-33.

- Rodríguez-Iznaga, I., Rodríguez-Fuentes, G., & Benítez-Aguilar, A. (2000). The role of carbonate ions in the ion-exchange  $\text{Ni}^{2+} = 2\text{NH}_4^+$  in natural clinoptilolite. *Microporous and mesoporous materials*, 41(1-3), 129-136.
- Rodríguez Iznaga, I., Rodríguez Fuentes, G., Benitez, A., Bassa, P., & Serrano, J. (1997). Influencia de la temperatura en el intercambio  $\text{Ni}^{2+}=\text{NH}_4^+$  en Clinoptilolita. *PROTAMBI'97*.
- Rojas-Purón, A., & Turro-Breff, A. (2003). Composición mineralógica de las colas del proceso Caron en Moa, Holguín, Cuba. *Minería y Geología*(3-4).
- Rojas Núñez, A. E. (2012). *Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios*. Universidad Autónoma de Madrid.
- Romero, J. C., & otros, y. (1989). Programa de Desarrollo de los Minerales Industriales y el informe de Caracterización de yacimientos y productos de las zeolitas naturales.
- Rózsa, M. K. P. (2007). Analysis of ore bearing volcanic arc magmatites in East Cuba.
- Sharma, S., & Bhattacharya, A. (2016). Drinking water contamination and treatment techniques. *Appl. Water Sci.*, 1-25.
- Sosa, M., & Bassas, P. R. (2001). Recuperación de metales del licor de desecho WL en forma de compuestos químicos. *Revista Minería y Geología*, XVIII, No. 3-4, 107-112.
- Torres, J., & Mitjans, A. (1996). Intercambio iónico de clinoptilolita con Cd. *Actas Taller Venezolano sobre Tamices Moleculares 1996*, F. Machado y CM López editores, CYTED Subprograma V, 144, 148.
- Zamzow, M., Eichbaum, B., Sandgren, K., & Shanks, D. (1990). Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Separation science and technology*, 25(13-15), 1555-1569.

## ANEXOS

Anexo 1: Tanque de licor de desperdicio (194-TK-1). Este equipo tiene la función de almacenar el licor de desperdicio WL procedente de los sedimentadores 194-TK-A/B/C y por medio de este suministrarla por gravedad al río Cabañas.



A continuación se muestran las características técnicas:

<b>Diámetro externo</b>	165 pulgadas (4.191 m)
<b>Altura</b>	137 pulgadas (3.497 m)
<b>Capacidad</b>	47.96 m <sup>3</sup>
<b>Espesor de pared</b>	3 mm
<b>Material</b>	Titanio

Anexo 2: Tubería que trasiega el WL hasta el Río Cabañas.



Anexo 2: Muestras tomadas para los análisis químicos y mineralógicos.

