UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y COMBUSTIBLES

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS Y ENERGÍA

USO DE ROCA ZEOLÍTICA NATURAL PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS
ÁCIDAS EN LA REGIÓN SUR-ORIENTAL DE ECUADOR (SECTOR FRUTA DEL
NORTE)

Autor

XAVIER EDUARDO BUENAÑO GUERRA
Ingeniero Geógrafo y del Medio Ambiente

Directores

JOSÉ LAUREANO CANOIRA LÓPEZ
Dr. en Ciencias Químicas

DOMINGO ALFONSO MARTIN SANCHEZ
Dr. en Ciencias Geológicas

Diciembre de 2016

*Dedicado a
Elena, Mateo y Nicolás
quienes siempre me apoyaron
y acompañaron durante la realización
de esta investigación y en el proyecto de vida.*

Agradecimientos

Deseo agradecer a: Senescyt (Ecuador) como entidad que me otorgó la beca de estudios, a mis tutores: al Dr. Domingo Martín-Sánchez y en especial al Profesor Dr. Laureano Canoira López por el continuo acompañamiento y guía en la elaboración de la presente tesis doctoral.

También quiero agradecer al MSc. Emilio García por la asistencia en los ensayos realizados en el Laboratorio de Química de la ETSI de Minas y Energía de la Universidad Politécnica de Madrid, al Dr. Jorge Costafreda por facilitarme la muestra Tasajeras, al MSc. Daniel Garcés por darme un acercamiento a la situación actual de la investigación de zeolitas naturales en Ecuador, al Prof. José Rodríguez Fernández de la Universidad de Castilla La Mancha por el análisis termogravimétrico, a MSc. Salomón Brito, MSc. Flavio López, Ing. Angel Valdiviezo de Instituto de Investigación Geológico Minero Metalúrgico de Ecuador (INIGEMM) por el soporte en la salida de campo, a Dra. Jenny Estupiñán, Ing. Galo Montenegro, Ing. Washington Vilema del Centro de Investigaciones Geológicas de Petroamazonas EP, al Dr. David Serrano de IMDEA Energía por los análisis de difracción de rayos X con cámara de reacción y superficie BET, a los Ingenieros Guillermina Blázquez y Esteban Estévez del Laboratorio Oficial para Ensayo de Materiales de Construcción (LOEMCO) por el soporte de laboratorio en el estudio de lixiviación de zeolitas cargadas con metales en cementos.

Un agradecimiento especial a la MSc. Elena Chicaiza por su importante apoyo y retroalimentación durante las distintas fases del proceso de investigación desarrollado en esta tesis.

Al resto de personas, que sin su colaboración esto no hubiese sido posible.

Resumen

La presente tesis doctoral pretende entregar una opción técnica factible para ser implementada en el tratamiento de agua ácida que potencialmente podría ser generada en los proyectos de minería metálica en Ecuador, mediante el uso de zeolitas naturales (tobas zeolitizadas).

La investigación se focaliza en el estudio de tobas zeolíticas provenientes de la costa ecuatoriana, que fueron caracterizadas por métodos físicos, químicos y mineralógicos, confirmandose su pertenencia a la familia de zeolitas heulandita. Adicionalmente se analizó una toba zeolítica proveniente del yacimiento Tasajeras de Cuba. Los ensayos de curvas de ruptura llevados a cabo en la presente investigación constituyen una importante herramienta para definir la efectividad de un material de adsorción, en este caso de cationes metálicos, específicamente Al^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} y Zn^{2+} . Las concentraciones de entrada han sido determinadas en base a datos analizados del proyecto minero Fruta del Norte. Como estudio complementario a la investigación, se realizaron experimentos de lixiviación de roca saturada con los cationes objeto de estudio, mediante la técnica de inmovilización en cemento, obteniéndose resultados muy favorables, como alternativa de disposición final a este tipo de contaminantes.

Abstract

The current research project aims to get a feasible technical option to implement an acidic water treatment which could be generated in a metallic mining project by use of natural zeolites (zeolitic tuffs) in Ecuador.

The research is focused in the study of zeolitic tuffs of the Ecuadorian coast, which were characterized by physical, chemical and mineralogical methods that support its membership to heulandite zeolites. Additionally, a zeolitic tuff from Tasajeras deposit of Cuba was analyzed. The breakthrough curves essays carried out in the current research constitutes an important tool to define the performance of an adsorption material, towards in this case, metallic cations, specifically Al^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} y Zn^{2+} . The input concentrations were defined based on dataset analysis of Fruta del Norte project. As a complementary study, this research, experiments with metal-loaded zeolites through encapsulation technique in cement were carried out, getting positive results as a final disposal alternative of this type of contaminants.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Abstract	VII
Índice de figuras	XV
Índice de tablas	XIX
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo y Alcance de la tesis	2
1.1.1 Objetivos	2
1.1.2 Alcance	3
1.2 Estado del arte	4
1.2.1 Definición de zeolita	4
1.2.2 Tipos de zeolita	7
1.2.3 La geología de la costa Ecuatoriana	11
1.2.4 La minería en Ecuador	19

1.2.5	La geología en Fruta del Norte (FDN)	19
1.2.6	Drenaje ácido de mina	22
1.2.7	Caracterización de materiales	28
1.2.8	Puzolanicidad de materiales	32
1.2.9	Inmovilización de zeolitas cargadas con metales en cementos	32
1.2.10	Problemas con la gestión de cianuro	33
1.3	Conclusiones	35
2	MATERIALES Y MÉTODOS	41
2.1	Muestreo de zeolitas	41
2.1.1	Análisis geoestadístico	41
2.2	Toma y preparación de muestras	43
2.2.1	Molienda manual y tamizado	43
2.3	Caracterización mineralógica	45
2.3.1	Difracción de rayos X	45
2.3.2	Difracción de rayos X con tratamiento térmico ex situ	46
2.3.3	Difracción de rayos X con tratamiento térmico in situ	47
2.4	Caracterización físico-química	47
2.4.1	Análisis termogravimétrico	47
2.4.2	Superficie BET y volumen de poro	47
2.4.3	Fluorescencia de rayos X	48
2.4.4	Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado induct.	49
2.4.5	Capacidad de intercambio catiónico	49

2.5	Columnas de intercambio	54
2.5.1	Preparación de agua con cationes problema	55
2.5.2	Trazado de curvas de ruptura	55
2.5.3	Cálculos a partir de curvas de ruptura	56
2.6	Ensayos de lixiviación de zeolitas cargadas con metales en cementos .	58
2.6.1	Caracterización física de zeolitas cargadas con metales	58
2.6.2	Preparación de probetas de ensayo	58
2.6.3	Determinación de puzolanicidad	60
2.6.4	Ensayos mecánicos	61
2.6.5	Calidad de agua de contacto de probetas sumergidas	61
2.7	Conclusiones	63
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
3.1	Toma de muestras	67
3.1.1	Análisis geoestadístico	67
3.2	Preparación de muestras	68
3.3	Difracción de rayos X	68
3.3.1	Difracción de rayos X con tratamiento térmico ex situ	69
3.3.2	Difracción de rayos X con tratamiento térmico in situ	72
3.4	Fluorescencia de rayos X	76
3.5	Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente	77
3.6	Microscopía electrónica	78
3.7	Superficie BET y volumen de poro	79

3.8	Capacidad de intercambio catiónico	80
3.9	Análisis Termogravimétrico (ATG)	81
3.10	Columnas de intercambio y curvas de ruptura	84
3.10.1	Catión Manganese (II)	85
3.10.2	Catión Cadmio (II)	87
3.10.3	Catión Cromo (III)	88
3.10.4	Catión Zinc (II)	89
3.10.5	Catión Aluminio (III)	90
3.10.6	Resultados generales	91
3.11	Ensayos de lixiviación de zeolitas cargadas con metales en cementos .	94
3.11.1	Caracterización física de zeolitas cargadas con metales	96
3.11.2	Ensayo de puzolanicidad	97
3.11.3	Ensayos mecánicos	98
3.11.4	Calidad de agua de contacto de probetas sumergidas	101
3.12	Conclusiones	107
4	CONCLUSIONES GENERALES	111
4.1	Líneas de investigación futuras en torno a la presente tesis	113
	Bibliografía	115
	Índice alfabético	123
	Listado de Acrónimos	123
A	APÉNDICES	125

A.1	Muestras de roca de residuo: ubicación	126
A.2	Muestras de roca de residuo: resultados	128
A.3	Superficie BET y volumen de poro	130
A.4	Resultados de análisis de agua de contacto muestras lixiviadas	133
A.5	Publicación en Environmental Science and Pollution Research	137

Índice de figuras

1.1	Estructura de una zeolita de la familia Heulandita. Tomado del Atlas de estructuras de zeolitas (Baerlocher, McCusker y Olson, 2007) . . .	5
1.2	Estructura espacial simplificada de zeolita heulandita. Tomado de Giannetto, Montes y Rodríguez (1990).	8
1.3	Estructura de una clinoptilolita o heulandita: a) canales a (10 miembros), b) canales b (8 miembros). Tomado de Giannetto, Montes y Rodríguez (1990).	10
1.4	Estructura de una clinoptilolita o heulandita: canales c (8 miembros) que interceptan a los canales a y b. Tomado de Giannetto, Montes y Rodríguez (1990).	11
1.5	Zonas tectono-estratigráficas en Ecuador. Modificado de Bourdon et al. (2003).	12
1.6	Afloramiento de tobas zeolíticas en el área de estudio (río Guaraguau)	14
1.7	Geología y planimetría de río Guaraguao. Modificado de Vilema (2004).	16
1.8	Implantación general del proyecto Fruta del Norte (FDN). Modificado de Cardno (2016)	21
2.1	Muestreo de zeolitas en río Guaraguao. A.-Tobas zeolíticas estratificadas, en contacto con tobas soldadas. B.- Muestra de mano de toba zeolítica. C.- Tobas soldadas con bioturbaciones.	43
2.2	Sitios de muestreo sobre ortofotografía	44

2.3	Esquema fluorescencia rayos X. Adaptado de Ryan (2014).	48
2.4	Metodología empleada en ensayos de lixiviación	59
3.1	Variograma experimental concentración HEU (En porcentaje)	67
3.2	Superficie variográfica calculada con datos de concentración HEU . .	68
3.3	Difractograma muestra XB_01 original	69
3.4	Difractograma muestra XB_01 después de calentamiento nocturno . .	69
3.5	Difractograma muestra XB_02 original	70
3.6	Difractograma muestra XB_02 después de calentamiento nocturno . .	71
3.7	Difractograma muestra Tasajeras original	71
3.8	Difractograma muestra Tasajeras después de calentamiento nocturno	72
3.9	Difractogramas de la muestra XB_01 para diferentes temperaturas entre 29 °C y 500 °C.	73
3.10	Gradiente de difracción de la muestra XB_01 para diferentes temperaturas entre 0 °C y 500 °C.	75
3.11	Fotografía de microscopía electrónica de la muestra XB_01	78
3.12	Fotografía de microscopía electrónica de la muestra XB_02	79
3.13	Gráfico de ATG de muestras: XB_01, XB_02 y Tasajeras. Las líneas contínuas corresponden a las curvas de pérdida de peso, mientras que las líneas discontinúas corresponden a las curvas de derivadas de pérdidas de peso.	83
3.14	Curva de ruptura para el catión Manganeso (II)	86
3.15	Curva de ruptura para el catión Cadmio (II)	87
3.16	Curva de ruptura para el catión Cromo (III)	88
3.17	Curva de ruptura para el catión Zinc (II)	89

3.18	Curva de ruptura para el catión Aluminio (III)	90
3.19	Resultados de Longitud de lecho no utilizado (LUB) para los cationes $Mn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}$ y Al^{3+}	92
3.20	Fotografía de zeolitas saturadas con metales analizados extraídas de las columnas	94
3.21	Fotografía de zeolitas saturadas con metales analizados. Cada crisol posee un código para posterior identificación	95
3.22	Fotografía de material blanquecino consolidado después de centrifugación	96
3.23	Resultados de determinación de densidad real de zeolitas cargadas con metales	96
3.24	Resultados de ensayo Blaine para la determinación de superficie específica de zeolitas cargadas con metales en cementos	97
3.25	Gráfica de resultados de puzolanicidad de zeolitadas analizadas	97
3.26	Fotografía de probetas sumergidas en tanque de agua	102
3.27	Gráfica de resultados analíticos de laboratorio del agua de contacto de muestras lixiviadas para los cationes: Mn (II), Cd (II).	104
3.28	Gráfica de resultados analíticos de laboratorio del agua de contacto de muestras lixiviadas para los cationes: Cr (III), Zn (II).	105
A.1	Localización de muestras representativas de la roca de residuo que se generará en el proyecto FDN. Tomado de Cardno (2016).	126
A.2	Resultados de las muestras representativas de la roca de residuo que se generará en el proyecto FDN. Parte 1. Tomado de Cardno (2016). .	128
A.3	Resultados de las muestras representativas de la roca de residuo que se generará en el proyecto FDN. Parte 2. Tomado de Cardno (2016). .	129
A.4	Isotermas de sorción de la zeolita XB_01	130
A.5	Isotermas de sorción de la zeolita XB_02	131

A.6	Isotermas de sorción de la zeolita Tasajeras	132
A.7	Resultados de análisis de agua de contacto muestras lixiviadas. Parte 1.	133
A.8	Resultados de análisis de agua de contacto muestras lixiviadas. Parte 2.	134
A.9	Resultados de análisis de agua de contacto muestras lixiviadas. Parte 3.	135
A.10	Resultados de análisis de agua de contacto muestras lixiviadas. Parte 4.	136

Índice de tablas

1.1	Datos mineralógicos cuantitativos tomados de Machiels, Morante y Canoira (2008). Coordenadas en sistema de proyección UTM, Datum Provisional South American 1956 (Zona 17 Sur). Heu-cli: heulandita-clinoptilolita, Mor: mordenita, Lau: laumontita, Ana: analcima, Qtz: cuarzo, Alb: albita, Fsp: plagioclasa de Ca, Cc: calcita, px: piroxeno, clay: minerales de arcilla totales, other: óxidos de Fe y Ti, unid: no identificado. . . .	18
1.2	Consumo selectivo de metal pesado con resina de clinoptilolita natural. Tomado de Fu y Wang (2011).	26
2.1	Fracciones de material zeolítico empleado en los ensayos	45
3.1	Resultados de análisis de FRX de muestras de zeolita	76
3.2	Resultados de análisis ICP-OES de muestras de zeolita: XB_01, XB_02 y Clino_ESPOL	77
3.3	Superficie BET y volumen de poro de zeolitas analizadas	79
3.4	Capacidad de intercambio catiónico de tobas zeolitizadas XB_01, XB_02 y Tasajeras (m-eq/100 g zeolita)	80
3.5	Pérdida de masa (porcentaje) de las muestras de zeolita en ATG a diferentes rangos de temperatura	82
3.6	Resultados de ensayo catión Manganeso (II)	86
3.7	Resultados de ensayo catión Cadmio (II)	87

3.8	Resultados de ensayo catión Cromo (III)	88
3.9	Resultados de ensayo catión Zinc (II)	89
3.10	Resultados de ensayo catión Aluminio (III)	90
3.11	Parámetros experimentales empleados en los estudios de curvas de ruptura de Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y Al^{3+}	92
3.12	Radios y energía libre de hidratación para Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y Al^{3+}	93
3.13	Parámetros empleados en ensayos mecánicos	98
3.14	Resultados de ensayos mecánicos (flexión y compresión) a 28 días . .	99
3.15	Resultados de ensayos mecánicos (flexión y compresión) a 90 días . .	100
3.16	Correspondencia de codificación entre tanques y probetas de cemento	101
3.17	Registro de pH y temperatura (°C) de agua de contacto (in-situ) y resultados de análisis de laboratorio de agua	103

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas naturales han sido estudiadas tiempo atrás por brindar una cantidad impresionante de aplicaciones; tanto es así que han llegado a denominarse “roca mágica”. Sin embargo, es necesario indicar que este tipo de minerales que pertenecen a la familia de los tectosilicatos, pueden ser empleados en aplicaciones específicas dependiendo de sus características mineralógicas, físicas y químicas.

En el Ecuador, se realizaron las primeras investigaciones sobre zeolitas naturales a finales de los años 90 con los primeros indicios de rocas zeolitizadas en la cordillera de los Andes y en la Cordillera Chongón-Colonche (CCC) (Morante Carballo, 2004). Las primeras investigaciones estuvieron lideradas por expertos cubanos en aplicaciones agrícolas en conjunto con la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL).

En el año 2006 comienzan las investigaciones relacionadas con el proyecto de prospección geominera de los depósitos de zeolitas naturales de la Cordillera Chongón-Colonche (Formaciones Cayo y Calentura) (Morante Carballo, 2004). En estas investigaciones estuvieron involucrados investigadores de la ESPOL, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía (ETSIME) de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) y Universidad Católica de Lovaina.

Debido a que la Cordillera Chongón-Colonche es la zona en Ecuador en donde existe presencia de zeolitas más estudiada, la presente investigación enfoca su estudio en este sector.

1.1 Objetivo y Alcance de la tesis

1.1.1 Objetivos

El objetivo principal de la tesis titulada “USO DE ROCA ZEOLÍTICA NATURAL PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS EN LA REGIÓN SUR-ORIENTAL DE ECUADOR (SECTOR FRUTA DEL NORTE)” se centra en determinar los procedimientos metodológicos experimentales óptimos para el estudio de zeolitas naturales ecuatorianas en el tratamiento de aguas ácidas de mina en la región sur-oriental del Ecuador continental, Fruta del Norte. Asimismo, se pretende establecer la factibilidad técnica de su aplicación mediante el análisis de los parámetros de rendimiento de intercambio catiónico.

La tesis evaluará tobas zeolíticas para su aplicación en el tratamiento de drenaje ácido de mina.

Los objetivos específicos, vinculados directamente con el objetivo general son:

- Identificar los cationes de potencial problema en el área de estudio.
- Describir la geología de la zona en donde se encuentran zeolitas disponibles para el estudio.
- Muestrear rocas zeolíticas en el territorio ecuatoriano potencialmente útiles para la consecución del objetivo principal.
- Determinar los métodos experimentales óptimos para la caracterización física, química y mineralógica de las zeolitas estudiadas.
- Realizar ensayos de adsorción mediante el uso de columnas para cationes de interés previamente definidos.
- Ejecutar ensayos de lixiviación de roca zeolítica saturada con los cationes tratados y mezcladas con cemento.

1.1.2 Alcance

Debido a que la actividad minera a gran escala está por iniciar en Ecuador, es fundamental centrarse en la búsqueda de alternativas de manejo de impactos ambientales que se presentarán en los próximos años.

El drenaje ácido de mina, es uno de los impactos más significativos dentro del sector minero. Si bien, en la actualidad, el sector minero cuenta con mejores prácticas ambientales en relación al pasado, como: minimización de generación de material estéril, separación de materiales en función de su potencial de generación de ácido, aplicación de técnica de corte y relleno (en el caso de la minería subterránea), técnicas de encapsulamiento en superficie de material potencialmente generador de ácido entre otras; no es menos cierto que una vez que el proceso de generación de drenaje ácido inicia, se vuelve complicado manejarlo.

Los procesos de tratamiento para la remoción de cationes de metales pesados del agua ácida de mina incluyen: coagulación, adsorción con carbón, intercambio iónico, precipitación y ósmosis inversa (Eckenfelder, 1999).

Los procesos de intercambio iónico son probablemente los más atractivos entre los métodos enumerados anteriormente, debido a que su aplicación es simple y que requieren relativamente sencillas condiciones de operación, aunque los costos de los materiales de intercambio y regeneración constituyen el factor limitante (Kesraoui, Cheeseman y Perry, 1994). El dilema es encontrar una solución técnica y económicamente factible al problema.

El alcance de esta tesis, incluye:

1. Fase inicial de investigación bibliográfica,
2. Definición de sitio de muestreo,
3. Visita de campo en Ecuador para toma de muestras de zeolita (toba zeolítica),
4. Preparación (molienda y tamizado) de muestras para ensayos,
5. Caracterización de materiales (técnicas físicas, químicas y mineralógicas); y,
6. Ensayos de: columnas de intercambio catiónico y lixiviación de roca saturada con zeolitas cargadas con metales y mezcladas con cemento.

En la fase inicial se realizó el análisis hidroquímico de la zona de estudio en donde se podrían utilizar las zeolitas naturales, a fin de identificar los cationes problema. La fase experimental contempló la preparación de columnas de adsorción de los cationes identificados como potencialmente problemáticos, con concentraciones de entrada similares a las encontradas en el análisis hidroquímico de la zona de implantación del proyecto minero, para el posterior trazado de curvas de ruptura y el cálculo de parámetros de adsorción experimentales. Cabe mencionar que se caracterizó también una zeolita natural de origen cubano denominada Tasajeras, que es conocida, a priori por su alta capacidad de intercambio catiónico, lo mismo que fue confirmado. La muestra Tasajeras se ha usado entonces como material de referencia y comparativo. Cabe mencionar que el yacimiento Tasajeras es uno de los más grandes de Cuba y se encuentra ubicado en la zona central de dicho país.

Adicionalmente, se desarrollaron ensayos de lixiviación de las zeolitas saturadas con los cationes estudiados mediante la preparación de probetas de cemento en laboratorio. En resumen, el proyecto de investigación abarca desde la caracterización de la zona/s de estudio hasta la disposición final de los materiales usados para tratar agua ácida.

1.2 Estado del arte

El objetivo de la presente sección es presentar una idea global de la situación actual de la investigación con respecto a zeolitas naturales y su aplicación en el tratamiento de agua ácida.

1.2.1 Definición de zeolita

Existen muchas definiciones sobre las zeolitas. La definición propuesta por International Zeolitic Association (IZA) enuncia: *Una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados que contiene cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes. En las fases hidratadas ocurre la deshidratación a temperaturas moderadas (fundamentalmente por debajo de 400°C) y ésta es altamente reversible.*

La estructura esquemática de una zeolita se muestra en la Figura 1.1.

Figura 1.1: Estructura de una zeolita de la familia Heulandita. Tomado del Atlas de estructuras de zeolitas (Baerlocher, McCusker y Olson, 2007)

Los vértices de los tetraedros representan átomos de Silicio o Aluminio; las líneas que unen los vértices son puentes de Oxígeno.

Cabe mencionar que la estructura zeolítica varía dependiendo de la familia a la que pertenece. Y ésta constituye un factor de importancia en las aplicaciones industriales que puedan darse (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990).

La mayor producción de zeolitas naturales se ha dado en Europa y Asia. Norteamérica también constituye un importante productor a nivel mundial. El mayor consumo, también, se ha dado en los mismos continentes.

A finales de los años 70, se reconocía que un gran número de apariciones o manifestaciones de zeolitas naturales se encontraban en zonas sedimentarias (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990).

Actualmente, se puede afirmar que los más grandes depósitos de zeolita están formados en ambientes de arcos volcánicos en zonas de subducción, donde una gran cantidad de material de vidrio enriquecido, proveniente de erupciones volcánicas, que ha sido depositado en cuencas marinas o continentales (Machiels, 2010).

Aunque en ambientes de arcos volcánicos, muchas apariciones de zeolita pueden ser explicadas por la exposición de las rocas a altas temperaturas en grandes profundidades de enterramiento; existen otras posibilidades (un ejemplo serían: gradientes geotérmicos, edificios volcánicos activos) para formar zeolitas en este tipo de áreas.

En la cordillera de los Andes, al occidente de la plataforma continental estable de Sudamérica, una zona de subducción oceánica-continental ha existido desde el Mesozóico. Varios miles de kilómetros de sedimentos volcánicos y volcanoclastos han sido depositados y sujetos a metamorfismo de bajo grado y de carácter no-deformacional. Propuestas de zonificación de rocas metamórficas en la cordillera de los Andes, comprendida desde Chile (al sur) hasta Ecuador (al norte) han sido propuestas. Sin embargo, la sección norte de la cordillera, al norte de Ecuador y sur de Colombia, presenta una importante diferencia, debido a que fue originada por fragmentos acrecionados del basamento máfico de la placa oceánica del Cretácico Tardío (Mamberti et al., 2003).

Antes de la acreción de este basamento, un arco intra-oceánico de islas fue formado, el cual produjo secuencias gruesas de rocas volcano-clásticas, volcánicas e intrusivas. Estas rocas han estado sujetas a un proceso de generación de zeolitas de bajo grado a partir del metamorfismo de facies de esquistos verdes (Benitez, 1995).

A finales de los años 90, un proyecto de la ESPOL de Guayaquil, tuvo como objetivo la caracterización de rocas zeolitas en el área y la investigación de sus posibles aplicaciones. Esto marcó el inicio de la investigaciones en torno a las zeolitas naturales en Ecuador.

En el año 2004, un proyecto de cooperación inter-universitario fue suscrito entre la ESPOL en Ecuador y la Universidad Católica de Lovaina en Bélgica. Uno de los subcomponentes del proyecto fue la aplicación de materiales no metálicos, entre los cuales están las zeolitas naturales.

Por otro lado, en el mismo año, la tesis doctoral vinculada con zeolitas naturales en Ecuador, titulada: Las zeolitas de la Costa de Ecuador (Guayaquil). Geología, Caracterización y Aplicaciones fue defendida en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía, marcando el punto de inicio de los proyectos de investigación formales de zeolitas naturales en Ecuador.

1.2.2 Tipos de zeolita

Existe una amplia variedad de zeolitas naturales, que podrían ser motivo de análisis en esta sección. Sin embargo, nos centraremos en el estudio de las zeolitas de tipo Heulandita (HEU) y Clinoptilolita (CLI), por ser las que, a priori, se encuentran disponibles dentro del territorio ecuatoriano y por tanto son factibles para usarse desde el punto de vista técnico y económico en el tratamiento de agua ácida de mina o roca.

El nombre de Heulandita fue propuesto por Brooke en 1822 en honor al mineralogista inglés H. Heuland. Este tipo de zeolita tiene un sistema cristalino monoclinico como la mordenita (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990). Además pertenece al grupo espacial: simorfo $C2/m$. Su densidad es aproximadamente $2,198 \text{ g/cm}^3$.

La estructura de la heulandita fue resuelta y refinada por Merkle y Slaughter; y, Alberti, en los años 1967 y 1972, respectivamente. En el esqueleto estructural existe cierto orden de distribución de átomos de aluminio que sustituyen isomórficamente al silicio: el tetraedro T_2 con un oxígeno en el plano espejo contiene el 50 % de los átomos de aluminio, mientras que el contenido en átomos de aluminio en los tetraedros T_3 y T_5 es mucho menor que en los tetraedros T_1 y T_4 .

Con respecto a la distribución de los sitios catiónicos se han aceptado dos tipos de sitios CS1 y CS2, cada uno en los dos canales principales paralelos al eje c ; estos sitios coordinan moléculas de agua y átomos de calcio. El sitio CS2 está ocupado preferencialmente por átomos de calcio, mientras que en CS1 aparecen cationes monovalentes (Na^+ , K^+) y divalentes (Mg^{2+}). En la Figura 1.2 se presenta la distribución de los tetraedros y átomos de oxígeno más importantes.

Las zeolitas tipo Heulandita están definidas entre las más abundantes encontradas en la naturaleza. Debido a su bajo costo, han alcanzado mucho interés y han sido usadas como materiales potenciales para usarlas en una variedad de procesos, especialmente aquellos que involucran intercambio iónico, adsorción y catálisis (Elaipoulos, Perraki y Grigoropoulou, 2008). En lo que concierne al uso de zeolitas naturales en procesos técnicos, la clinoptilolita, en particular, ha sido una de las zeolitas más estudiadas en el pasado.

Las zeolitas tipo HEU, con una relación nSi/nAl (número de átomos de Silicio estructurales/número de átomos de Aluminio estructurales) que

Figura 1.2: Estructura espacial simplificada de zeolita heulandita. Tomado de Giannetto, Montes y Rodríguez (1990).

oscila entre 3 a 5, definen una solución sólida entre miembros finales de heulandita $[(Na, K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 24H_2O]$ y clinoptilolita o "heulandita alta en silicio" $[(Na, K)_6(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 20H_2O]$. La heulandita es generalmente considerada como un mineral con una proporción $nSi/nAl < 4$, mientras que la clinoptilolita tiene un ratio $nSi/nAl > 4$ (Elaiopoulos, Perraki y Grigoropoulou, 2008).

Tanto la heulandita, como la clinoptilolita son minerales zeolíticos monoclinicos, grupo $C2/m$.

Los parámetros de celda unitaria para la heulandita (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990) son:

$$\begin{aligned} a &= 17,70 \text{ \AA}, \\ b &= 17,94 \text{ \AA}, \\ c &= 7,42 \text{ \AA}, \\ \beta &= 116^\circ 24' \text{ y} \end{aligned}$$

Los parámetros de celda unitaria para la clinoptilolita (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990) son:

$$\begin{aligned} a &= 17,62 \text{ \AA}, \\ b &= 17,91 \text{ \AA}, \\ c &= 7,39 \text{ \AA}, \\ \beta &= 116^\circ 16' \end{aligned}$$

Como se puede apreciar los parámetros de las celdas unitarias de la heulandita y clinoptilolita son prácticamente los mismos. Así lo confirma el Atlas de Estructuras de Zeolita (Baerlocher, McCusker y Olson, 2007) en el que señala que los parámetros de la celda unitaria ideal de la familia de zeolita tipo HEU son: $a = 17.5 \text{ \AA}$, $b = 17.6 \text{ \AA}$, $c = 7.4 \text{ \AA}$, $\beta = 116,1^\circ$. Dentro de los materiales con este tipo de estructura zeolítica, el Atlas menciona: heulandita, clinoptilolita, heulandita cálcica-amónica (Ca, NH_4) , heulandita bórica, LZ-219.

La estructura de las zeolitas heulandita y clinoptilolita, es caracterizada por grandes intersecciones de canales abiertos de anillos tetraédricos de 10 y 8 miembros, de acuerdo a lo mostrado en la Figura 1.3. El anillo de 10 miembros más grande (A) y el más pequeño de 8 miembros confinan canales paralelos al eje c. En las zeolitas

naturales (no modificadas), estos canales están predominantemente ocupados por Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y H_2O .

Figura 1.3: Estructura de una clinoptilolita o heulandita: a) canales a (10 miembros), b) canales b (8 miembros). Tomado de Giannetto, Montes y Rodríguez (1990).

Adicionalmente, en la Figura 1.4 se puede apreciar un canal c (8 miembros) que interconectan perpendicularmente a los canales a y b.

La clase y cantidad de canales catiónicos influye en la estabilidad de las cavidades de una zeolita y juegan un papel de importancia crucial en su comportamiento térmico (Dell'Agli et al., 1999).

Con la pérdida de agua, los cationes migran preferentemente para situarse, produciendo un colapso de la estructura por calor, con idéntica topología estructural de tetraedros, pero con ángulos alternados T-O-T (Tetraedros con puente de oxígeno) y con un decrecimiento del volumen de celda ($1864 \text{ \AA}^3$ vs. $2097 \text{ \AA}^3$).

La diferencia clave entre heulandita y clinoptilolita es que reaccionan de manera diferente bajo calentamiento, dependiendo de su composición química: la clinoptilolita es térmicamente estable a temperaturas sobre los 450°C ; la heulandita sufre un colapso estructural bajo los 450°C . El comportamiento térmico exacto de una zeolita tipo “heulandita” está estrechamente relacionado con la concentración

Figura 1.4: Estructura de una clinoptilolita o heulandita: canales c (8 miembros) que interceptan a los canales a y b. Tomado de Giannetto, Montes y Rodríguez (1990).

de Aluminio en T2 (tetraedro interconectando un anillo de 8 y 10 miembros), el cual gobierna la fuerza del enlace entre O1 (Átomo de oxígeno enlazando dos tetraedros T2) y Ca₂. Una pequeña concentración de aluminio en T2 hace posible que la difusión catiónica ocurra desde Ca₂ a K3, mientras sucede el calentamiento. Así, el canal C se tapa, previniendo que la estructura colapse (Armbruster, 1993). Esta diferencia de comportamiento térmico es usado para distinguir la clinoptilolita de la heulandita. El comportamiento de deshidratación a baja temperatura es de gran interés, por el uso potencial de tales materiales como absorbentes (Elaiopoulou, Perraki y Grigoropoulou, 2008).

1.2.3 La geología de la costa Ecuatoriana

Desde el punto de vista geológico, el Ecuador posee dos (2) zonas perfectamente definidas: una zona de afinidad oceánica y otra de afinidad continental, como se muestra en la Figura 1.5.

Dentro de la morfología de la costa ecuatoriana, es evidente la presencia del antearco que se encuentra subdividido en pequeñas cuencas separadas por accidentes tectónicos, generalmente fallas oblicuas a la fosa (Garcés, 2013).

Los dominios morfo-tectónicos que existen en la costa del Ecuador son:

Figura 1.5: Zonas tectono-estratigráficas en Ecuador. Modificado de Bourdon et al. (2003).

- Cordillera Chongón-Colonche (CCC)
- Cordillera Costanera
- Península de Santa Elena
- Cuenca Progreso
- Cuenca Manabí

La CCC está compuesta por rocas cretácicas de piso oceánico y arco insular, cubiertas por una delgada capa de sedimentos oceánicos; este rasgo orográfico es muy evidente en la zona de estudio y delimita hacia el este a las cuencas de antearco internas. Esta disposición continúa hacia el norte, a lo largo de toda la costa pacífica colombiana (Garcés, 2013).

El grupo Chongón fue propuesto para agrupar a las Formaciones Calentura, Cayo y Guayaquil; las mismas que yacen sobre un basamento magmático basáltico denominado Formación Piñón (Benitez, 1995).

La Formación Cayo Inferior se formó en zonas de fondo marino por depositación de flujos piroclásticos dacíticos, los mismos que debido a su porosidad, presión, alta temperatura y contacto con el agua, dieron paso a la formación de pumita y clastos de vidrio de menor tamaño, principalmente. El vidrio fue alterado por un proceso típico llamado palagonitización, el mismo que los transformó en esmectita y zeolita del tipo Heulandita. La mineralogía de zeolitas es más variada, teniendo a la Laumontita como mineral predominante, esta variedad es debido a que hay mayor contacto con el agua y mayor presión hidrostática. Por lo general, presenta una mineralogía más sódica y silícea, con fases minerales de Mordenita y Laumontita.

La Formación Cayo Superior está compuesta por depósitos de flujo volcánico y tobas de origen marino provenientes de erupciones volcánicas andesíticas más someras. Las rocas están compuestas por vidrio, pumita y fragmentos de cristales, los mismos que han sido alterados por palagonitización en esmectita y zeolita tipo Heulandita (HEU) cálcica, siendo esta última, la zeolita predominante en la formación. La razón de la poca variabilidad de minerales zeolíticos es la compactación de las tobas y la poca presión hidrostática (más somera) existente en la depositación (Garcés, 2013). La mineralogía de esta zona, es por lo general, más cálcica y menos silícea, con fases minerales tipo HEU.

Marco geológico local

La sección del río Guaraguao consiste en un importante lugar para estudiar la geología de la Formación Cayo, puesto que se puede obtener un perfil estratigráfico claro. En la Figura 1.6 se puede apreciar un perfil de tobas zeolíticas en la zona de estudio.

La Formación Cayo Superior puede ser subdividida en tres grupos, la parte basal de Cayo Superior (C2a), la parte media de Cayo Superior (C1b), y el techo de Cayo Superior. La parte basal de la Formación Cayo superior está compuesta principalmente por tobas lapilli más gruesas y de clastos grandes. Las tobas lapilli alternan con la secuencia en pequeñas capas de tobas densas grises o negras. Las tobas lapilli están compuestas principalmente de pumita y rocas clásticas efusivas. También se observan delgadas capas de tobas y tobas lapilli de grano fino. Estas rocas poseen una litología característica lo que permite su diferenciación con las tobas homogéneas de la Formación Cayo inferior, debido a que son laminadas, más

Figura 1.6: Afloramiento de tobas zeolíticas en el área de estudio (río Guaraguau)

pesadas y menos porosas. Posee tobas que son bien clasificadas, pueden contener superficies erosionadas con fragmentos de vidrio volcánico y nos dan información paleontológica con la presencia de foraminíferos bentónicos y abundantes radiolarios que demuestran que es una depositación de origen batipelágico (entre 200 y 2000 millones de años) (Ordóñez, 2006).

En la Figura 1.7 se puede apreciar un mapa de la geología y planimetría del río Guaraguao.

Machiels, Morante y Canoira (2008) presentan en su estudio los resultados del análisis de muestras tomadas en la Formación Cayo. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.1.

No.	Coordenadas	Tipo de roca	Heu-cli	Mor	Lau	Ana	Qtz	Alb	Fsp	Cc	Px	Arcilla	Otra
1	0617210-9764644	Lapilli-toba	40		1		4	2	4	8	2	32	1
2	0617214-9764594	R. limosa	15		1		32	1	7	18		27	
3	0617257-9764140	Lutita, café	23				30	2	10		1	30	1
4	0617481-9763742	Lapilli-tuff			20			20	12	9	8	23	2
5	0617481-9763742	R. limosa, gris	21				14	6	18	21	2	15	2
6	0617516-9763136	R. limosa, gris	29				31	2	9		1	30	
7	0617402-9762444	Arenisca	43				3	5	17	1	4	23	1
8	0617402-9762444	Lapilli-toba	33				3	6	25		5	17	2
9	0617371-9762322	Lapilli-toba	18				7	9	33	3	6	16	2
10	0617323-9762318	Lapilli-toba	28				7	7	29	1	8	11	2
11	0617323-9762308	Lapilli-toba	21		7			17	22	4	6	11	3
12	0617320-9762300	Lapilli-toba	29		5			15	22	4	6	6	3
13	0617317-9762292	Lapilli-toba	2		22		2	23	25	5	8	9	2
14	0617314-9762284	Lapilli-toba	23		7			16	22	3	6	15	2
15	0617307-9762274	Lapilli-toba	28		5			15	21	4	6	9	3
16	0617300-9762254	Lapilli-toba	35		5			8	23		8	13	
17	0617305-9762248	Lapilli-toba	35				4	7	31	3	7	7	3
18	0617292-9762242	Toba	65				3	2	1		3	9	1
19	0617292-9762242	Toba	50	1			7	1	14	3	3	8	2
20	0617292-9762242	R. limosa	60	3			11		4	1	2	6	
21	0617293-9762234	Lapilli-toba	22				10	5	33	4	4	19	2
22	0617288-9762212	Lapilli-toba	25		4			13	23	3	7	13	2
23	0617283-9762204	Lapilli-toba	44				1	6	23	3	6	16	3
24	0617279-9762192	Lapilli-toba	40	1			2	4	30	2	5	11	2
25	0617275-9762178	R. limosa	43	5			7	3	22	1	3	5	2
26	0617277-9762170	Lutita	61	9			9	1	4		2	4	1
27	0617269-9762158	R. limosa	37				11	1	22	3	4	9	2
28	0617269-9762152	Lapilli-toba	21	1			9	4	41	7	5	11	2
29	0617264-9762140	Lapilli-toba	30	1			5	4	31	7	4	16	2
30	0617260-9762132	Lutita	28				43	2	6			13	
31	0617256-9762120	Lapilli-toba	33				33		7	4		22	
32	0617251-9762104	Lutita	27				33	3	7	7	1	23	1
33	0616950-9762256	R. limosa	28				27	4	16	1	1	18	1
34	0616532-9762770	Lutita, vidrio	30				33	2	10		1	23	1
35	0616499-9762730	Lapilli, toba	30	7			8	3	25	4	3	10	2
36	0617301-9762158	Toba vidriosa, verde	42	22			22		5	1		8	0
37	0616270-9762250	Lapilli-toba				23			31		15	31	
38	0616189-9762058	Lapilli fino-toba	2			42			11	2	19	24	
39	0616189-9762058	Lapilli-toba	3			40			6	3	22	23	0
40	0616149-9761970	Lapilli fino-toba	40				9	2	26			23	
41	0616045-9761664	Lutita, beige	10				49	1	5			33	
42	0615990-9761612	Lutita, café	21				50	1	8		3	17	
43	0615974-9761486	Lutita, gris oscuro	20				38	2	14		3	23	
44	0615941-9761390	Lapilli-toba	33				7	3	20	3	3	25	1
45	0615955-9761406	Lutita, verde	31				52		4			9	
46	0614521-9762010	Lapilli-toba	28				3	2	15		3	36	1
47	0614430-9761660	R. limosa, café	16	1	1		39	2	11	1		19	
48	0617183-9761066	R. limosa, café	19				38	1	15		2	20	2
49	0617430-9760520	R. limosa, café	45				28		1			16	
50	0617430-9760520	Arenisca	15				15	5	33		1	27	1

Tabla 1.1: Datos mineralógicos cuantitativos tomados de Machiels, Morante y Canoira (2008). Coordenadas en sistema de proyección UTM, Datum Provisional South American 1956 (Zona 17 Sur). Heu-cli: heulandita-clinoptilolita, Mor: mordenita, Lau: laumontita, Ana: analcima, Qtz: cuarzo, Alb: albita, Fsp: plagioclasa de Ca, Cc: calcita, px: piroxeno, clay: minerales de arcilla totales, other: óxidos de Fe y Ti, unid: no identificado.

1.2.4 La minería en Ecuador

La minería en Ecuador se ha desarrollado de manera incipiente, principalmente en actividades de pequeña a mediana escala. Algunos proyectos de minería metálica a gran escala se encuentran en fases de factibilidad y construcción, entre los más importantes podemos destacar los proyectos Río Blanco, Quimsacocha (actualmente Loma Larga) y Fruta del Norte para la explotación de oro y plata; y los proyectos Mirador y Panantza-San Carlos para la explotación de cobre.

Los proyectos mencionados se encuentran en zonas con mínima actividad antrópica y por tanto las condiciones ambientales del entorno son prácticamente inalteradas, de acuerdo a la información recopilada y reportada en los estudios de impacto ambiental respectivos. Sin embargo, cada proyecto presenta sus particularidades en cuanto a mineralogía y tipo de explotación propuesta.

El presente estudio se focaliza en el sector de Fruta del Norte, por contarse con mayor información del proyecto que lleva el mismo nombre.

1.2.5 La geología en Fruta del Norte (FDN)

Geología regional

La región de la Cordillera del Cóndor consiste en litologías sub-andinas deformadas y metamorfizadas del Paleozoico y sedimentarias arco-relacionadas del Mesozoico que se formaron entre el flanco oriental de la Cordillera Real, y el occidente del estrato plano que descansa en la cuenca Amazónica.

La intrusión de las rocas sub-andinas constituye un compuesto del batolito tipo I, el Batolito de Zamora, el cual tiene un eje de elongación N-NE, que es paralelo a los Andes ecuatorianos por encima de 200 km, extendiéndose hacia el norte de Perú (Lipiec, Ross y Brown, 2016).

El batolito es considerada la expresión plutónica de la edad Jurásica, relacionada con una zona de subducción como arco magmático continental establecido en el margen occidental del cratón Amazónico. En el área del depósito FDN, el batolito contiene

rocas con minerales monzonita, diorita y granodioritas con pórfidos locales, diques aplíticos y zonas de brecha.

Los depósitos de metales preciosos incluyen oro, plata y elementos del grupo del platino. Un rasgo característico de todos estos tipos de depósitos es que en los lugares donde se detecta la presencia de oro, como metal nativo, se presenta comúnmente éste con plata en solución sólida, y con menos frecuencia en pequeñas, pero económicamente importantes cantidades, en solución sólida en arsenopirita.

El yacimiento Fruta del Norte

Fruta del Norte, constituye un depósito de oro y plata de clase mundial. Se encuentra encajado dentro de la Unidad Misahuallí. Esta unidad geológica comprende principalmente roca volcánicas calco-alcalin, las cuales están relacionadas con los principales batolitos jurásicos de la zona Sub Andina. Las rocas volcánicas de la unidad asociadas con el Batolito de Zamora han proporcionado edades de 230 a 143 Ma. (Litherland, Aspen y Jemielita, 1994) citado en (British Geological Survey, 2000).

El yacimiento minero FDN es un depósito epitermal (la mineralización ocurrió de 1 a 2 km. de profundidad) de mediana sulfuración de acuerdo a Hedenquist, Arribas y Gonzalez-Urien (2000).

El plano de implantación del proyecto FDN se presenta en la Figura 1.8.

La abundancia de carbonatos ricos en manganeso y el elevado contenido de bases metálicas (típicamente como esfalerita pobre en hierro y tetrahedrita y calcopirita subsidiarias), son consistentes con un intermedio estado de sulfuración.

Sulfuros de cuarzo multifase, vetas carbonatadas como stockwork y brechas aparecen en el yacimiento. Las vetas típicamente exhiben texturas epitermales llenando el espacio incluyendo bandeado crustiforme y coloforme y texturas con filos escarpela y de calcita.

La alteración comprende pirita-sílice que se mueve interna y externamente hacia la alteración sílice-illita-pirita y luego a sílice (cuarzo, calcedonia)-illita-pirita (marcasita), asociada a formación de mineral carbonato.

Figura 1.8: Implantación general del proyecto FDN. Modificado de Cardno (2016)

El montaje de sulfuros incluye hematita-pirita-magnetita. Arsenopirita, calcopirita, esfalerita y galena también han sido identificados.

El grueso del oro es microscópico y asociado con cuarzo, carbonatos y sulfuros. Mucho del oro es susceptible de ser tratado mediante molienda libre, pero la mineralización es moderadamente refractaria, con aproximadamente 40 % del oro atrapado en sulfuros.

El método tradicional para la recuperación de oro en arsenopirita (conocido como oro refractario) es el tostado a alta temperatura para evaporar el azufre y el arsénico, seguido con una lixiviación con cianuro del residuo oxidado.

Las preocupaciones ambientales acerca de las altas emisiones de arsénico y de los precipitados, han motivado el incremento en el uso de autoclaves presurizados en la fase de oxidación. Sin embargo, los altos costos de construcción de este tipo de equipos y el mayor riesgo operacional no han permitido que su uso se extienda. Por lo anterior, en el caso del proyecto FDN esta opción fue descartada y reemplazada por un circuito de concentración por gravedad, seguida de flotación y lixiviación con cianuro (Evans, Ross y Scholey, 2014). En el capítulo de Descripción del Proyecto del estudio de impacto ambiental actualizado del proyecto FDN (Cardno, 2016) se ratifica el uso de la opción planteada.

Como se puede apreciar en la Figura 1.8, el proyecto FDN tendrá un desarrollo subterráneo, debido a las características del yacimiento, las cuales permiten una explotación rentable bajo este esquema. El desarrollo de las galerías subterráneas se realizará usando métodos estándar de perforación y voladura, que consiste en realizar la perforación con un esquema de alrededor de 50 hoyos de aproximadamente 4 m de profundidad, los cuales son cargados con explosivo y posteriormente detonados. Con la aplicación de este método se obtendrán secciones de 5 x 5,5 m (Cardno, 2016).

1.2.6 Drenaje ácido de mina

Los metales son elementos de ocurrencia natural, con sus funciones biológicas e impactos dañinos (Spitz y Trudinger, 2008). Los metales que son de mayor preocupación ambiental incluyen: cadmio, cromo, plomo y mercurio (en su forma de metil-mercurio).

La presencia de Drenaje Ácido de Mina (AMD) tiene el potencial de alterar las propiedades físicas-químicas del agua, y bajo ciertas condiciones actualmente ha alterado ríos, arroyos y la vida acuática durante un largo período de tiempo (Testa, 2014).

La generación de drenaje ácido es un proceso biogeoquímico complejo involucrando oxidación y reducción, hidrólisis, precipitación y reacciones de disolución tanto como catálisis microbiana. La investigación temprana microbiana relacionada con bacterias y el proceso de drenaje ácido originalmente identifican a *Thiobacillus ferrooxidans* como la principal bacteria oxidante del hierro.

Una vez que el drenaje ácido se ha iniciado, el control de las descargas es un problema costoso y difícil (Ashraf et al., 2015).

La pirita (FeS_2) es uno de los minerales sulfurados más comunes y es por lo tanto usado como un ejemplo de los mismos.

El oxígeno oxida el mineral sulfuro hacia hierro disuelto, sulfato e hidrógeno, de acuerdo a la Ecuación 1.1.

Si el ácido sulfúrico resultante no reacciona con minerales que neutralizan acidez como calcita, este induce a la bajada de pH mientras los sólidos totales disueltos se incrementan. El catión ferroso Fe(II) puede ser oxidado a catión férrico Fe(III), de acuerdo a la Ecuación 1.2.

Posteriormente, las especies de cationes ferroso Fe(II) se oxidan por acción del oxígeno acuoso. Algunas de las reacciones de especies disueltas que ocurren en esta fase, se presentan en las ecuaciones 1.3.

Algunas reacciones de especies adsorbidas se presentan en las ecuaciones 1.4.

Donde $XFeOH$ representa sitios adsorbidos no ocupados.

Tratamientos para manejo de AMD

Existen varias opciones disponibles para la remediación del AMD, los cuales pueden ser clasificados en aquellos que usan mecanismos químicos o biológicos para neutralizar el AMD y eliminar metales de la disolución acuosa (Johnson y Hallberg, 2005). Ambos tipos de mecanismo pueden ser clasificados en:

- Activos: requieren entradas continuas de recursos para sostener el proceso.
- Pasivos: requieren relativamente pocos recursos de entrada cuando se encuentran en operación.

Las medidas de control y prevención de AMD son, a todas luces, las preferentes frente a medidas de mitigación, sin embargo esto no es siempre posible.

El tratamiento activo típico en la remediación de AMD es la adición de un agente neutralizante químico (Bullen et al., 2003). La adición de un material alcalino promueve el aumento del pH, acelerando la tasa de oxidación química de Fe^{2+} y produciendo la precipitación como hidróxidos o carbonatos de muchos de los metales disueltos. Modificaciones de esta técnica, incluyen el reciclado parcial del lodo producido en la precipitación, produciéndose un lodo de alta densidad.

Dentro de los tratamientos pasivos, podemos encontrar la implementación de drenes de caliza anóxicos. Sin embargo, este tipo de tratamiento no está sugerido para agua con concentraciones importantes de catión férrico y aluminio. Alternativas, las encontramos en tratamientos biológicos, como: humedales aerobios, bioreactores de compost, humedales anaerobios, barreras reactivas permeables, bioreactores oxidantes de hierro, entre otras.

El proceso a través del cual organismos fotosintéticos generan alcalinidad, se presenta en las ecuaciones siguientes:

Los microorganismos generan una base fuerte a partir de una base débil. Los compuestos de ión férrico disminuyen la acidez.

Las bacterias pueden catalizar la reducción de sulfatos a sulfuros generando alcalinidad al transformar un ácido fuerte en un ácido relativamente débil (sulfuro de hidrógeno) y ácido carbónico (Ecuación 1.7).

Además del efecto positivo en el fenómeno del AMD, debido al aumento del pH, la reducción de sulfato es un importante mecanismo para la remoción de metales tóxicos de sulfuros altamente insolubles, como por ejemplo en la reacción que se presenta en la Ecuación 1.8:

La selección de la alternativa para usar en la remediación de AMD está dada por un conjunto de factores económicos y ambientales (Johnson y Hallberg, 2005).

Especies	Estilos operacionales	Conc. metal inicial (mg/L)	pH óptimo	Capacidad de adsorción (m-eq/g)	Eficiencia de remoción (%)	Clinoptilolita (g/L)	Referencia
Pb	Operación en batch y lecho fijo	2072	4	0,21e1	NA	2.00E+41	Inglezakis y Grigoropoulou, 2003
Pb	Experimentos en batch	1036	4	NA	55	20	Inglezakis et al., 2007
Ni	Proceso en cama fluidizada	2900	NA	0,5e1.77	NA	50	Rodríguez-Iznaga et al., 2002
Ni	Experimentos en batch	25	7	0,11	93,6	15	Argun, 2008
Zn	Experimentos en batch	65,4e654	5	2,237e0.15	100	25	Athanasiadis y Helmreich, 2005
Pb	Experimentos en batch	162,65e400	4	1,36, 1,372	NA	0,52e2	

Tabla 1.2: Consumo selectivo de metal pesado con resina de clinoptilolita natural. Tomado de Fu y Wang (2011).

Por otro lado, como lo describe (Feng, Aldrich y Tan, 2000), la técnica de intercambio iónico como tratamiento complementario de otros tratamientos de AMD ha mostrado tener éxito. En el caso presentado en su investigación, un pre-tratamiento de precipitación y oxidación fue llevado a cabo.

Los procesos de intercambio iónico han sido ampliamente usados para eliminar metales pesados de aguas residuales debido a ciertas ventajas, como su alta capacidad de tratamiento, alta eficiencia de remoción y cinética rápida (Kang et al., 2004). Las resinas de intercambio iónico, ya sean naturales o artificiales, tienen la habilidad específica para intercambiar sus cationes con los metales en el agua residual. Entre los materiales, las resinas sintéticas son preferidas por su efectividad para la remoción de metales pesados disueltos en agua.

Además de las resinas sintéticas, las zeolitas naturales, han sido ampliamente usados para la remoción de metales pesados de soluciones acuosas debido a su bajo costo y alta abundancia (Fu y Wang, 2011). Muchos investigadores han demostrado que las zeolitas exhiben buenas capacidades de intercambio catiónico para iones metálicos bajo diferentes condiciones experimentales (Motsi, 2010; Ostroski et al., 2009; Taffarel y Rubio, 2009).

La clinoptilolita es una de las zeolitas más frecuentemente estudiadas debido a su selectividad para los metales pesados. La Tabla 1.2 muestran la eficiencia de la clinoptilolita para la remoción de algunos iones metales pesados.

Recientemente, algunos investigadores reportaron que la superficie de la clinoptilolita cargada con especies amorfas de óxido de hierro mejorarían de forma importante la capacidad de intercambio de la clinoptilolita (Doula, 2009).

Las técnicas de filtración, que incluyen algunas variedades como: ultrafiltración, ósmosis inversa, nanofiltración y electrodiálisis, también son usadas por u alta eficiencia, facilidad de operación y ahorro de espacio (Fu y Wang, 2011).

Por otro lado, los métodos electroquímicos que envuelven el plating-out de los iones metálicos en una superficie catódica pueden recuperar metales en su estado elemental. Este tipo de técnica involucra grandes inversiones de capital y el suministro eléctrico respectivo, por lo que no han sido ampliamente usados, sin embargo, debido a las regulaciones ambientales más rigurosas en cuanto a descargas, han empezado a tomar importancia.

Potencial de generación de AMD en FDN

Para analizar el potencial de generación de AMD en el proyecto FDN es necesario clasificar las actividades de construcción por frentes de trabajo:

- Zonas de desarrollo subterráneo
- Zonas de mineralización
- Zonas de cantera de materiales de construcción

El material extraído del desarrollo subterráneo de la rampa denominada secundaria (Este) del proyecto FDN estará compuesto principalmente por andesita intrusiva (85,4 %) y breccia freatomagmática (7,3 %). Ambas litologías son Potencialmente Generadora de Ácido (PAG) y tienen alto potencial de AMD. En este momento, los cálculos de la química del drenaje podrían resultar en un amplio rango de concentraciones debido a que los ensayos cinéticos están en proceso. En base a la composición elemental de las rocas, el material estéril tiene una alta probabilidad de liberar soluciones con pH bajo (ácidas) con altas concentraciones de sulfatos, plata, arsénico, oro, cadmio y antimonio (Cardno, 2016). Por tanto, el material estéril extraído del desarrollo de la rampa secundaria (Este) no debe ser utilizado como material de construcción y debe ser manejado con técnicas que minimicen el impacto ambiental.

La composición del acopio de roca estéril de mina, ubicado cercano al portal principal de producción (Norte), incluye rocas del batolito Zamora (59,7 %), andesita

Misahuallí (30,1 %) y andesita intrusiva (10,2 %). La formación Misahuallí tiene un significativo, y bien documentado, potencial AMD y podría liberar soluciones con concentraciones de aluminio, arsénico, cadmio, cobalto, cobre, hierro, fluoruros, manganeso, plomo y zinc. Particularmente las concentraciones de manganeso y hierro serían las más elevadas (Cardno, 2016). Por el contrario, las rocas del batolito Zamora tienen un muy bajo contenido de sulfuro y no tienen potencial AMD, es material No PAG y probablemente podría lixiviar metales a tasas más bajas relativas que otro tipo de rocas.

Basados en los resultados de los análisis geoquímicos y datos de exploración para análisis de Potencial de Acidez (AP) y Potencial de Neutralización (NP), la roca mineralizada es típicamente PAG.

Algunas muestras generan ácido inmediatamente mientras que una muestra con el más alto contenido de sulfuro no genera ácido durante las primeras 70 semanas de la prueba. Lo anterior puede entenderse por la complejidad mineralógica de la zona.

La aparición de condiciones ácidas resultó en una lixiviación acelerada de una serie de oligoelementos como el arsénico, cobalto, cobre, manganeso y zinc en concentraciones entre 1 y 100 mg/L. La lixiviación disminuye en condiciones no ácidas en concentraciones más bajas de estos parámetros. La lixiviación de manganeso fue variable por zona mineral pero normalmente entre 10 y 100 mg/L independientemente de la zona (Cardno, 2016).

El área de explotación de materiales de construcción se encuentra sobre la formación Hollín. Algunas muestras en zonas de arenisca similares han sido tomadas y debido a la ausencia de sulfuros, se puede afirmar que no son PAG.

Los datos de los análisis de roca se presentan en el Apéndice A.2.

1.2.7 Caracterización de materiales

Existe una gran variedad de técnicas usadas para la caracterización de materiales. Las técnicas de análisis más utilizadas en la caracterización de zeolitas son: el análisis químico, la difracción de rayos X, la espectroscopía infrarroja, la adsorción física de gases y los métodos térmicos de análisis (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990). Debido a las limitaciones inherentes a cada método, es necesario realizar una

combinación de ellos para tener una adecuada caracterización, tanto cualitativa, como cuantitativa.

Una clasificación práctica de métodos de caracterización de zeolitas, atendiendo a su fundamento físico es:

- Métodos difractométricos
- Métodos espectroscópicos
- Métodos térmicos; y,
- Métodos de adsorción.

Métodos difractométricos

Este tipo de métodos se basan en la interacción de las onda electromagnéticas con la materia, sin que se produzca el fenómeno de absorción. Dependiendo de la longitud de onda incidente, se contará con un mayor o menor detalle de la estructura del material analizado. Entre los métodos difractométricos más comunes y accesibles a los investigadores, podemos encontrar la difracción de rayos X y la microscopía electrónica.

Difracción de Rayos X En la ciencia de los materiales, la única técnica considerada como imprescindible es la Difracción de Rayos X (DRX) (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990).

Un difractómetro de rayos X utiliza el fenómeno de interferencia de los rayos X originado por la red cristalina. Los rayos que parten del ánodo del tubo de rayos X, rayos primarios inciden sobre el cristal, originando la oscilación de las partículas materiales de este y emitiendo rayos de la misma longitud de onda pero de intensidad incomparablemente menor denominados secundarios (Ryan, 2014).

En la mayoría de los casos, es posible obtener un patrón característico de rayos X de una sustancia, que permitirá identificarla en su estado puro o como parte de una mezcla.

La interpretación de un patrón de difracción de rayos X o difractograma de polvos permite obtener información de (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990):

- Grupo espacial y geometría de la celda elemental.
- Tamaño de la cristalita.
- Posiciones atómicas en la celda elemental.
- Análisis de textura, medición de tensiones residuales y diagramas de fases.

La información enumerada puede obtenerse mediante: la Ley de Bragg y la Fórmula de las Intensidades Integrales.

La Ley de Bragg corresponde a la formulación de la Ecuación 1.9:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1.9)$$

De donde:

λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X usada en el difractómetro, d_{hkl} la distancia entre los planos de reflexión, que presentan los índices de Miller hkl en Å, mientras θ es el ángulo de la reflexión o línea característica (ángulo de Bragg) (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990).

Microscopía electrónica La microscopía electrónica es una técnica útil que permite realizar estudios como: tamaño de partículas y cristales, morforlogía, agregación de metales, identificación de fases mediante difracción de electrones, inter-crecimiento de fases, dimensiones de cavidades. La técnica más usada es la microscopía electrónica de barrido (SEM) (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990).

Métodos espectroscópicos

Existen varios métodos espectroscópicos, entre los que destacan: resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja, espectroscopía de fotoelectrones, entre otros.

Métodos térmicos

Los métodos térmicos proporcionan información del material zeolítico, precisamente en los intervalos de temperatura donde ocurren las reacciones de transformación estructural, de modificación y/o de utilización (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990).

Dentro del conjunto de métodos térmicos existentes, merecen destacarse: el Térmico Gravimétrico (ATG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Análisis térmico gravimétrico El ATG se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura, mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica (Wendlandt, 1986).

Métodos de adsorción

La adsorción física de gases ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de sólidos microporosos. Este tipo de métodos permiten obtener información sobre las propiedades adsorptivas y de tamiz molecular: área superficial, volumen de microporo, superficie activa, dimensiones de microporo, coeficiente de difusividad, entre otros (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990).

Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La técnica de espectroscopía de emisión emplea un plasma, el mismo que aporta la energía al sistema. En la clasificación de los plasmas de alta frecuencia, tenemos a los inductivos, cuando el acoplamiento de la energía se la realiza mediante una bobina o autoinducción (Llamas Borrajo, Miguel García y Canoira López, 1998).

Las principales ventajas de este tipo de fuente son sus excelentes límites de detección, su buena estabilidad y su versatilidad. Por el contrario, sus desventajas son la dificultad del manejo de muestras viscosas, que precisa corrección de fondo para determinadas matrices, su costo inicial y de mantenimiento, y su elevado consumo

de Argón y electricidad, que poco a poco sigue optimizándose en los nuevos equipos que salen al mercado.

1.2.8 Puzolanicidad de materiales

Las puzolanas son materiales que, sin poseer propiedades aglomerantes y actividad hidráulica por sí solas, tienen constituyentes que reaccionan con la cal a temperaturas ordinarias y en presencia de agua, dando lugar a silicatos cálcicos hidratados, insolubles y estables que aportan resistencia mecánica (Costafreda, 2008).

De acuerdo a estudios previos, como el mencionado por Rosell, Galloso y Calvo (2006), establecen que el mejor comportamiento de la zeolita natural ocurre, cuando esta es molida a menos de $74\ \mu m$.

Existen una variedad de métodos para la determinación de la puzolanicidad de un material, entre los que destacan el método de conductividad eléctrica y el método descrito en la norma UNE-EN 196-5:2011, que se determina por comparación de la concentración del ión calcio, expresado como hidróxido de calcio, que contiene la disolución acuosa en contacto con el cemento hidratado, tras un periodo de tiempo fijo, con la cantidad de ión calcio capaz de saturar una disolución de la misma alcalinidad. Este último está internacionalmente aceptado y es el que ha sido usado en la presente tesis.

1.2.9 Inmovilización de zeolitas cargadas con metales en cementos

Muchas construcciones de los imperios Romano y Griego, que se conservan hasta nuestros días y que han sido expuestos a condiciones meteorológicas, han sido edificadas con mezclas de minerales de material volcánico, concretamente con puzolanas, materiales que se encuentran en la localidad de Pouzolli y por lo que llevan su nombre.

A los fines de la construcción, y de acuerdo al Comité 232 de la Association Concrete Internacional (ACI), las puzolanas naturales son consideradas en general como materiales de naturaleza silíceo o sílico-aluminoso, los que no tienen en sí mismos

propiedades aglomerantes pero que pueden finamente divididos y en presencia de humedad reaccionar con la cal a temperatura ambiente y formar productos estables y prácticamente insolubles de características semejantes a los formados durante la hidratación del cemento Portland específicamente la fase tobermorita (Barger et al., 2001).

Las zeolitas son abundantemente utilizadas como material puzolánico natural (Ahmadi y Shekarchi, 2010). Algunas zeolitas de tipo clinoptilolita cargados de metales pesados como Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Cr^{3+} en cementos han sido estudiados por Mozgawa, Krol y Pichor (2009). Por otro lado, Krolo et al. (2005) examinó el efecto de zeolitas de Croacia saturadas con zinc en el proceso de hidratación y su estabilización en mezclas de cemento. Este estudio mostró que bajas concentraciones de zinc en el agua de contacto con la mezcla de cemento confirmaron que las zeolitas saturadas pueden ser satisfactoriamente estabilizadas en mezclas de cemento Portland.

De acuerdo al estudio desarrollado por Vyšvařil y Bayer (2016), el uso de zeolitas naturales con un reemplazo parcial del cemento no afecta mucho las fuerzas de las pastas de cemento en la inmovilización de metales pesados. Las fuerzas de las pastas de cemento decrece con la cantidad de metales pesados incrementados.

Así mismo, la inmovilización de elementos radioactivos peligrosos a través de mezclas de cemento, zeolita y bentonita también ha sido investigado (Krolo et al., 2005), pero no es motivo de análisis en el presente documento.

Por otro lado, el potencial de zeolitas naturales cargadas con metales para el uso en catálisis ha sido resaltada solo recientemente (Mozgawa, Krol y Pichor, 2009).

1.2.10 Problemas con la gestión de cianuro

En la industria minera, se utilizan cantidades importantes de cianuro, generalmente en su forma sódica, para la recuperación de metales (como oro y plata) en el proceso metalúrgico (Porras y Deloya Martínez, 2012).

En el caso de los depósitos minerales de oro, el cianuro sódico es el disolvente que se utiliza para la obtención del metal de interés (Younger, Banwart y Hedin, 2002).

Para el tratamiento de desechos de cianuro, varios métodos químicos muy eficientes y con buenos resultados han sido probados, usando numerosos procesos de separación y oxidación. Dentro de los procesos de oxidación, la búsqueda de tecnologías correctivas biológicas ha llamado la atención de la comunidad científica por cuanto ofrecen una solución económica más viable (Porrás y Deloya Martínez, 2012).

La efectividad del proceso de remediación usado dependerá de las especies cianuradas que estaban presentes, entre ellas: cianuro libre (CN^- , HCN), tiocianato (SCN^-), ácidos débiles disociables (WADs) y ácidos fuertes disociables (SADs) que pueden ser tratados por un proceso, pero no por otro.

Dentro de la fase de factibilidad del proyecto FDN, las pruebas de destrucción de cianuro disminuyeron la concentración de cianuro de 15,9 a 0,1 mg/L. Por otro lado, la concentración de cianuro disociable en ácido débil (WAD) residual en los relaves preparados en laboratorio fue 0,02 mg/L (Cardno, 2016).

Una alternativa de tratamiento de cianuro en regiones tropicales es la propuesta por Young y Jordan (1995), mediante fotólisis en estanques abiertos, que mejoran las reacciones de oxidación/reducción mediante la energía de la radiación electromagnética para catalizar los procesos de transferencia de electrones.

1.3 Conclusiones

Las zeolitas pertenecen a una de las familias menos comunes de los tectosilicatos, existiendo una amplia variedad de las mismas, que son usadas en diferentes aplicaciones.

En el Ecuador se han descubierto en la última década depósitos mineros metálicos de gran escala y actualmente se encuentran en fases de factibilidad y construcción. Esta situación motiva el emprendimiento de la investigación de materiales que pudieran ser usados en el tratamiento de drenaje ácido de mina, problemática ambiental que si bien puede ser prevenida y mitigada es uno de los principales impactos de la minería metálica y como tal debe ser abordada.

Dentro de las zeolitas naturales de interés para el tratamiento de drenaje ácido de mina/roca podemos identificar a las de la familia HEU, que incluyen a la heulandita y a la clinoptilolita.

Estudios sobre zeolitas naturales en Ecuador se han llevado a cabo en la última década y la información de base ha servido para diseñar y ejecutar la presente tesis.

La caracterización de materiales empleados en cualquier tratamiento constituye una fase fundamental dentro de cualquier diseño. Existen varios métodos para la caracterización física, química y mineralógica de las zeolitas naturales, que se encuentran referidos en la literatura. Algunos de ellos han sido seleccionadas para ser usados dentro de la presente tesis, en base a las experiencias específicas encontradas en la bibliografía. Técnicas como el análisis termogravimétrico permiten conocer la variación de masa de las zeolitas frente al incremento de temperatura en un determinado rango.

El método de columnas de intercambio catiónico y el cálculo de curvas de ruptura constituye una opción experimental práctica para estimar el rendimiento de zeolitas en el intercambio de metales problema, de acuerdo a las investigaciones realizadas en el pasado.

La disposición final de las zeolitas que fueron usadas en el tratamiento de agua con metales y que, por ende, se encuentran cargadas con éstos constituye un aspecto de importante atención, pero que apenas ha sido abordado. Ensayos de puzolanidad y de resistencia a flexión y compresión, principalmente, son requeridos para determinar

la factibilidad de uso de las zeolitas cargadas con metales mezcladas con cemento como material de construcción.

Referencias

- Ahmadi, Babak y Mohammad Shekarchi (2010). “Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material”. En: *Cement and Concrete Composites* 32.2, págs. 134-141.
- Armbruster, Thomas (1993). “Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K”. En: *American Mineralogist* 78, págs. 260-264.
- Ashraf, Muhammad Aqeel et al. (2015). *Environmental Impacts of Metallic Elements: Speciation, Bioavailability and Remediation*. Singapore: Springer Singapore.
- Baerlocher, Ch, Lynne B McCusker y David H Olson (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier.
- Barger, Gregory M et al. (2001). “Use of Raw or Processed Natural Pozzolans in Concrete”. En:
- Benitez, Stalin (1995). “Evolution géodynamique de la province côtière sud-équatorienne au Crétacé supérieur-Tertiaire”. Tesis doct. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- Bourdon, Erwan et al. (2003). “Magmatic response to early aseismic ridge subduction: the Ecuadorian margin case (South America)”. En: *Earth and Planetary Science Letters* 205.3, págs. 123-138.
- British Geological Survey (2000). *Evaluación de Distritos Mineros en el Ecuador. Depósitos porfídicos y epi-mesotermiales relacionados con intrusiones de la Cordillera del Ecuador*. Vol. 4. PRODEMINCA.
- Bullen, Chris et al. (2003). “Wheal Jane mine water active treatment plant- design, construction and operation”. En: *Land Contamination & Reclamation* 11.2, págs. 245-252.
- Cardno (2016). *Actualización del Estudio de Impacto Ambiental del proyecto minero Fruta del Norte, para la fase de Explotación e Inclusión de las Fases de Beneficio, Fundición y Refinación de minerales metálicos*. Inf. téc. 10480914. http://www.lundingold.com/i/pdf/eia-2016-esp/EIA_FDN.pdf. Aurelian Ecuador S.A.
- Costafreda, Jorge Luis (2008). “Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería)”. Tesis doct. Minas.
- Dell’Agli, G et al. (1999). “Dilatometry of Na-, K-, Ca-and NH₄-clinoptilolite”. En: *Thermochimica Acta* 336.1, págs. 105-110.

- Doula, Maria K (2009). "Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form". En: *Water Research* 43.15, págs. 3659-3672.
- Eckenfelder, William Wesley (1999). *Industrial water pollution control*. 3rd. Richmond: McGraw-Hill.
- Elaiopoulos, K., Th. Perraki y E. Grigoropoulou (2008). "Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece". En: *Microporous and Mesoporous Materials* 112.1, págs. 441-449.
- Evans, Luke, David Ross y Brenna Scholey (2014). *Technical Report on the Mineral Resource Estimate, Fruta del Norte Project, Ecuador*. Inf. téc. RPA Inc. DOI: http://www.lundingold.com/i/pdf/technical-reports/2014_10_21_Technical_Report.pdf.
- Feng, D, C Aldrich y H Tan (2000). "Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange". En: *Minerals Engineering* 13.6, págs. 623-642.
- Fu, Fenglian y Qi Wang (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review". En: *Journal of environmental management* 92.3, págs. 407-418.
- Garcés, Daniel (2013). "Caracterización mineralógica del depósito de zeolitas naturales en el río Guaraguau (Isidro Ayora, provincia del Guayas) y su aplicación en la remoción de amonio en aguas residuales". En: *ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL*. DOI: <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/24645>.
- Giannetto, Giuseppe, Arturo Montes y Gerardo Rodríguez (1990). *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Ed. por Editorial Innovación Tecnológica.
- Hedenquist, Jeffrey W, A Arribas y Eliseo Gonzalez-Urien (2000). "Exploration for epithermal gold deposits". En: *Reviews in Economic Geology* 13.2, págs. 45-77.
- Johnson, D. Barrie y Kevin B. Hallberg (2005). "Acid mine drainage remediation options: a review". En: *Science of the total environment* 338.1, págs. 3-14.
- Kang, So-Young et al. (2004). "Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater". En: *Chemosphere* 56.2, págs. 141-147.
- Kesraoui, Sabéha, Christopher R. Cheeseman y Roger Perry (1994). "Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals s effluents". En: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 59.2, págs. 121-126.

- Krolo, Petar et al. (2005). “Hydration and leaching of the cement-zeolite composite”. En: *Ceramics- Silikaty* 49.3, págs. 213-219.
- Lipiec, Ignacy, David Ross y Juleen Brown (2016). *Technical Report on Feasibility Study, Fruta del Norte project, Ecuador*. Inf. téc. RPA Inc.
- Litherland, Martin, John A Aspen y Richard A Jemielita (1994). *The metamorphic belts of Ecuador*. Vol. 11. British Geological Survey.
- Llamas Borrajo, Juan, Eduardo de Miguel García y J. Laureano Canoira López (1998). *Quimiometría y métodos instrumentales de análisis*. Universidad Politécnica de Madrid, Departamento de Ingeniería Química y Combustibles.
- Machiels, Lieven (2010). “La Roca Mágica-Zeolite occurrence and genesis in the Late Cretaceous Cayo arc of Coastal Ecuador”. Tesis doct. Department of Earth y Environmental Sciences. Division of Geology. KU LEUVEN. DOI: <https://lirias.kuleuven.be/handle/123456789/284432>.
- Machiels, Lieven, Fernando Morante y Laureano Canoira (2008). “Zeolite mineralogy of the Cayo formation in Guayaquil, Ecuador”. En: *Applied Clay Science* 42.1, págs. 180-188.
- Mamberti, Marc et al. (2003). “Accreted fragments of the Late Cretaceous Caribbean-Colombian Plateau in Ecuador”. En: *Lithos* 66.3, págs. 173-199.
- Morante Carballo, Fernando Enrique (2004). “Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones”. Tesis doct. ETSI Minas, Universidad Politécnica de Madrid. DOI: <http://oa.upm.es/740/1/06200413.pdf>.
- Motsi, Tafadzwa (2010). “Remediation of acid mine drainage using natural zeolite”. En:
- Mozgawa, W, M Krol y W Pichor (2009). “Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites”. En: *Journal of Hazardous Materials* 168.2, págs. 1482-1489.
- Ordóñez, Martha (2006). *Micropaleontología Ecuatoriana*. 1ra ed. Índice Taxonómico, Índice de Figuras. Ecuador: Centro de Investigaciones Geológicas de Guayaquil.
- Ostroski, Indianara C et al. (2009). “A comparative study for the ion exchange of Fe (III) and Zn (II) on zeolite NaY”. En: *Journal of Hazardous Materials* 161.2, págs. 1404-1412.
- Porras, Maria y Alma Deloya Martínez (2012). “Tratamiento de desechos del cianuro por biorremediación.” En:

- Rosell, M, R Galloso y B Calvo (2006). “Zeolita como aditivo mineral activo en hormigones de altas prestaciones”. En: *Boletín Geológico y Minero* 117.4, págs. 783-792.
- Ryan, Peter (2014). *Environmental and Low Temperature Geochemistry*. Ed. por Ltd. John Wiley & Sons. WILEY Blackwell.
- Spitz, Karlheinz y John Trudinger (2008). *Mining and the environment: from ore to metal*. Taylor & Francis.
- Taffarel, Silvio Roberto y Jorge Rubio (2009). “On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites”. En: *Minerals Engineering* 22.4, págs. 336-343.
- Testa, Stephen M. (2014). *Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils: Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation*. Ed. por James Jacobs. Wiley Online Library.
- Vilema, Washington (2004). *Corte geológico Río Guaraguau*. Inf. téc. Centro de Investigaciones Geológicas Guayaquil.
- Vyšvařil, Martin y Patrik Bayer (2016). “Immobilization of Heavy Metals in Natural Zeolite-blended Cement Pastes”. En: *Procedia Engineering* 151, págs. 162-169.
- Wendlandt, Wesley William (1986). *Thermal methods of analysis*. Wiley-Interscience. New York.
- Young, CA y TS Jordan (1995). “Cyanide remediation: current and past technologies”. En: *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*. Kansas State University: Manhattan, KS, págs. 104-129.
- Younger, Paul L, SA Banwart y Robert S Hedin (2002). *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Vol. 5. Springer Science & Business Media.

Capítulo 2

MATERIALES Y MÉTODOS

El presente capítulo describe los procedimientos metodológicos aplicados en la fase de toma de muestras y experimental: caracterización física, química y mineralógica de las muestras de zeolitas, así como en los ensayos de intercambio catiónico y lixiviación de zeolitas cargadas con metales y mezcladas con cementos.

2.1 Muestreo de zeolitas

Para la selección de muestras de zeolitas a analizarse en el presente estudio, se revisaron datos preliminares de caracterización de tobas zeolitizadas en el Ecuador, disponibles principalmente en los estudios de Machiels (2010) y Garcés (2013). Con estos datos se procedió a realizar un análisis geoestadístico, a fin de determinar las mejores zonas a muestrearse, en función de los objetivos de la presente investigación.

2.1.1 Análisis geoestadístico

El número total de muestras incluidas en el análisis geoestadístico fue 219. Debido a que esta cantidad es relativamente pequeña, no fue posible sub-dividir el área geográfica que cubren dichas muestras tomando en cuenta los dominios geológicos existentes (Formaciones geológicas Cayo Inferior y Superior) y el análisis geoestadístico tuvo que ser realizado en el área de cobertura total de las muestras.

Software empleado

El análisis geoestadístico fue realizado en el software R desarrollado por R Development Core Team (2013).

R constituye un sistema para graficación y cálculo estadístico, que provee, entre otras cosas, un lenguaje de programación, gráficos de alto nivel, interfaces a otros lenguajes y facilidades para depuración (*R Language Definition*).

Se usaron principalmente las librerías: geoR (Pebesma, 2004), gstat (Ribeiro Jr. y Diggle, 2001) y Rgeostats (Renard et al., 2014).

Dado que la geoestadística trabaja con una función numérica que representa una realidad física (Montero-Lorenzo y Larraz-Iribas, 2008), que en este caso es la concentración de zeolita natural tipo HEU; para llevar a cabo esta fase, se realizaron las siguientes actividades:

- Análisis exploratorio de datos: Esta fase consiste en obtener la estadística descriptiva del conjunto de datos.
- Análisis estructural: Esta etapa incluye la verificación de la existencia de correlación espacial, mediante el cálculo de la función semivariograma.
- Ajuste a variograma teórico: Esta etapa contempla el ajuste del variograma (o semi-variograma) experimental a una función o modelo matemático.
- Validación cruzada: Permite brindar un criterio para definir el mejor modelo teórico de asociación espacial.
- Estimación: Es la fase de estimación de la variable analizada sobre una grilla espacial.

El análisis de la presencia de efecto pepita (nugget effect) es un importante aspecto que ha sido considerado y que será discutido en el capítulo 3.

2.2 Toma y preparación de muestras

Las muestras fueron tomadas y almacenadas en bolsas plásticas etiquetadas. En la Figura 2.1 se presenta una de las muestras tomadas en campo.

Figura 2.1: Muestreo de zeolitas en río Guaraguao. A.-Tobas zeolíticas estratificadas, en contacto con tobas soldadas. B.- Muestra de mano de toba zeolítica. C.- Tobas soldadas con bioturbaciones.

La ubicación de las muestras se presenta en la Figura 2.2.

2.2.1 Molienda manual y tamizado

Una vez que se realizó la toma de muestras del sitio definido mediante el análisis geoestadístico y la revisión bibliográfica, se procedió a realizar la preparación de las mismas para los análisis posteriores.

Figura 2.2: Sitios de muestreo sobre ortofotografía

Las muestras de toba zeolitizada fueron fracturadas y rotas en fracciones de 1 cm. a 2 cm. aproximadamente. Luego se realizó un cuarteo a fin de asegurar el mezclado (aleatoriedad) de la muestra.

Posteriormente, dichas fracciones fueron molidas a mano, a fin de evitar cualquier tipo de contaminación cruzada con metales y en parte también, para minimizar el efecto de orientación preferente (Machiels, 2010) en el momento de llevar a cabo los ensayos de difracción de rayos X.

El tamizado se realizó en cascada, colocando el tamiz más grueso en la parte superior y el tamiz más fino en la parte inferior. Lo anterior, cumplió con el objetivo de desperdiciar al mínimo las muestras.

Las principales fracciones que se obtuvieron, así como la aplicación en los ensayos se presenta en la Subsección 2.2.1.

Fracción	Ensayo
Menores de 50 μm	DRX, FRX, BET, CIC
Entre 50 y 100 μm	Microscopía electrónica, Análisis termogravimétrico
Entre 0,1 y 1 mm	CIC (Norma cubana)
Entre 1 y 2 mm	Columnas de intercambio catiónico, Lixiviación
Mayores de 2 mm	—

Tabla 2.1: Fracciones de material zeolítico empleado en los ensayos

2.3 Caracterización mineralógica

La caracterización física de las zeolitas comprende el entendimiento de las características estructurales de las mismas, a través de la utilización de una serie de técnicas analíticas que las permiten caracterizar de la mejor manera. A continuación se detallan las técnicas usadas en la presente investigación.

2.3.1 Difracción de rayos X

En el presente estudio se usó un difractómetro marca Philips con una configuración Bragg/Brentano $\theta - 2\theta$, radiación CuK_{α} y monocromador de grafito.

Los picos obtenidos en el ensayo de Difracción de Rayos X, fueron comparados con la información disponible en el Mineral Powder Diffraction File, Data Book, International Centre for Diffraction Data (JCPDS), USA, 1986, de manera referencial. Realmente, lo que se compara es la presencia de picos y el orden de aparición y la intensidad de los mismos, de acuerdo al tipo de mineral/es que se creen están presentes en la matriz muestral. En este caso se revisaron los patrones de difracción de las zeolitas heulandita y clinoptilolita. Además, se usó el software EVA para la identificación de los principales componentes de las muestras.

Cuando existen minerales en la naturaleza que poseen picos comunes en sus patrones de difracción, la determinación del mineral se torna complicada, por lo que es necesario usar técnicas complementarias para poder discernir el material que se está analizando.

Los siguientes parámetros que se pueden evidenciar en los patrones de difracción:

peak no: El número de pico de difracción.

d-value: El espaciado entre planos de difracción en Armstrong.

angle: El valor del ángulo 2 teta en grados sexagesimales.

width: La anchura del pico de difracción a la mitad de su altura en grados sexagesimales.

peaks: Las cuentas del pico.

backg: Las cuentas del fondo.

I/I_{max}: La intensidad relativa de los picos en porcentaje.

2.3.2 Difracción de rayos X con tratamiento térmico ex situ

El estudio de difracción de Rayos X con tratamiento térmico ex situ consiste en realizar un calentamiento nocturno (12 horas) de las muestras de zeolita a 450 °C y posteriormente determinar el patrón de difracción mediante la técnica de difracción de rayos X (Calvo, Canoira y Morante, 2009). Este análisis fue llevado a cabo en un difractómetro Empyrean PANalytical X-ray diffractometer.

2.3.3 Difracción de rayos X con tratamiento térmico in situ

El estudio de difracción de Rayos X con tratamiento térmico in situ fue desarrollado en el Difractómetro de polvo Bruker D8 A25, que cuenta con fuente de Rayos-X de Cu y de Ag y cámara de reacción.

Mediante esta técnica es posible medir perfiles de difracción cada determinado intervalo de temperatura. En la presente investigación, se realizó un registro de los perfiles de difracción en el rango comprendido entre 0 °C a 900 °C en atmósfera de oxígeno.

2.4 Caracterización físico-química

2.4.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de las zeolitas XB_01, XB_02 y Tasajeras fue realizado en un analizador térmico Q-500 TA Instruments a una tasa de calentamiento de 10 °C min^{-1} en el rango de temperatura comprendido entre 24 y 1000 °C en un flujo de nitrógeno con un caudal promedio de 10 mL/min. Aproximadamente 43 mg of muestra de todas zeolitizadas fue usada para cada caso.

2.4.2 Superficie BET y volumen de poro

Existen varios métodos para la determinación de superficie BET.

El área superficial de un material es determinado midiendo el volumen de gas nitrógeno adsorbido por la muestra a varios niveles de presión baja. Los diferenciales de presión causados por la introducción del área superficial de material a un volumen fijo de nitrógeno en el aparato de ensayo son medidos y usados para calcular el área superficial BET (Giannetto, Montes y Rodríguez, 1990).

En el presente estudio las áreas de superficie BET fueron calculadas de la primera parte de la isoterma de adsorción de Nitrógeno ($0,05 < P/P_o < 0,30$) obtenida a temperatura de nitrógeno líquido. Nitrógeno de alta pureza (99%) es usado en las mediciones de adsorción.

2.4.3 Fluorescencia de rayos X

La espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) expone sólidos pulverizados a radiación X de longitud de onda corta que causa la ionización de los átomos en la muestra (Ryan, 2014). Cuando la ionización ocurre, uno o más electrones son expulsados desde el átomo, frecuentemente desde orbitales internos. Cuando esto ocurre, la configuración del electrón del átomo es inestable y los electrones en orbitales altos se mueven hacia orbitales bajos para estabilizar el átomo, como se puede apreciar en la Figura 2.3 (Ryan, 2014), en la que se muestra una representación esquemática de la expulsión de un electrón de la capa K por un haz incidente de rayos X.

Figura 2.3: Esquema fluorescencia rayos X. Adaptado de Ryan (2014).

La energía liberada aparece en la forma de un fotón cuya energía es igual a la diferencia en energía de los dos orbitales involucrados. De esta forma, átomos individuales en la muestra emiten radiación característica de los átomos presentes, y la intensidad de radiación a un nivel de energía dada es proporcional a la abundancia de ese elemento en particular. La fluorescencia describe el proceso de dos pasos en el cual un átomo absorbe energía (en este caso, desde rayos X), y luego re-emite radiación de una energía diferente que es típicamente de un nivel más bajo que la energía inicialmente absorbida (Ryan, 2014). En este contexto, es posible realizar la determinación de elementos mayoritarios y minoritarios.

La preparación de la perla (roca fundida) se la realizó en la fundidora Katanax, modelo K2 PRIME. El equipo de fluorescencia utilizado es de la marca BRUKER, modelo S8 TIGER A15X10-A3E1A1-C2A1.

2.4.4 Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente

El análisis ICP-OES fue llevado a cabo en el Laboratorio de Combustibles y Petroquímica de la Fundación Gómez Pardo en las instalaciones ubicadas en Tecnogetafe.

Las muestras de zeolita fueron preparadas previamente en el laboratorio de Química de la ETSIME, mediante ataque con ácidos nítrico y clorhídrico, produciéndose la digestión de las mismas. Se partió de muestras de 0,3 g y el volumen determinado por ICP-OES fue 50 mL. Con estos valores se procedió a realizar el re-cálculo de las concentraciones cationes de interés para el cómputo de la relación Si/Al.

Adicionalmente a las muestras XB_01, XB_02, se usó una muestra clinoptilolita como material de comparación denominada Clino_ESPOL, la misma que ya ha sido estudiada por Calvo, Canoira y Morante (2009).

Esta técnica es particularmente útil para la determinación de elementos como el sodio, que no pueden determinarse eficazmente por la técnica de absorción.

2.4.5 Capacidad de intercambio catiónico

Durante la década de los 90 hubo un declive en el número de estudios fundamentales relacionados con las propiedades de intercambio catiónico de las zeolitas y materiales relacionados (Townsend y Harjula, 2002). Sin embargo, la determinación de capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas naturales constituye uno de los principales pasos para la determinación de su aplicabilidad en el tratamiento de drenaje ácido, por lo que se ha realizado en esta tesis. En este contexto, tres métodos fueron aplicados para su determinación:

- Cationes totales intercambiables
- Amonio total (Nessler)
- Norma cubana 626

Cationes totales intercambiables

En este método, la muestra de zeolita se trata con una disolución de acetato de amonio 1 M. El catión amonio es el encargado de sustituir en la red cristalina de la zeolita a los cationes intercambiables, que básicamente son sodio, potasio, calcio y magnesio (Morante Carballo, 2004).

Una vez lavada con alcohol la muestra de zeolita, para eliminar residuos reactivos, se trata con una disolución de cloruro de potasio con el fin de desplazar el amonio de la red cristalina. Por último se determina el contenido de amonio en la disolución final mediante espectrofotometría ultravioleta visible, así como la cantidad de calcio, sodio, potasio y magnesio en el licor recogido después de tratar la zeolita con acetato de amonio, a través de análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS).

Los reactivos usados para la aplicación de esta norma son:

- Acetato de amonio 1 M ajustado a pH 7.
- Cloruro de potasio al 10 % p/v.
- Etanol al 80 % m/m.
- Ácido acético glacial.
- Hidróxido amónico concentrado.
- Reactivo Nessler.

Procedimiento analítico. El siguiente procedimiento fue ejecutado, siguiendo a Morante Carballo (2004):

- Se pesa 0,5 g de muestra de granulometría menor de 50 μm y se coloca en un matraz Erlenmeyer.
- Se añade 30 mL de disolución 1 M de acetato de amonio y se agita durante 15 minutos.
- Se centrifuga la mezcla durante cinco minutos a 2500 rpm. El licor es recogido en un matraz aforado de 100 mL.

- Se repite el proceso anterior con la misma muestra dos veces más, con la diferencia que la agitación se la realiza durante cinco minutos.
- Se enrasa el licor recogido con la disolución de acetato de amonio hasta los 100 mL del matraz. Con este licor se determinan los cationes intercambiables.

Amonio total (Nessler)

El sólido (zeolita) que quedó adherido en el fondo del tubo de centrífuga de vidrio, después de ejecutar el procedimiento anterior, se lava tres veces con 30 mL de alcohol al 30 %, agitando durante 30 segundos y centrifugando 2,5 minutos a 2500 rpm.

Al sólido contenido en el tubo, se añaden 30 mL de KCl al 10 % y se repite la secuencia de agitación, centrifugación y recogida del licor. Este intercambio de potasio por amonio, se realiza dos veces más.

Los licores recogidos se enrasan con la disolución de KCl hasta los 100 mL del matraz. Esta disolución es sometida análisis de espectrofotometría de ultravioleta-visible (UV-VIS) con el reactivo de Nessler.

Para la preparación del reactivo de Nessler se realiza el siguiente procedimiento (Morante Carballo, 2004):

- Se disuelve 160 g de NaOH en 500 mL de agua destilada, manteniendo el recipiente refrigerado (reacción exotérmica).
- En 100 mL de agua destilada se añaden 100 g de HgI_2 y 70 g de KI, agitando hasta la completa disolución de yoduros.
- La disolución de yoduros obtenida se vierte lentamente sobre la disolución de NaOH. La operación debe ser realizada en una campana de extracción.
- Se agita la disolución resultante y en un matraz aforado de 1 L se enrasa con agua destilada. El reactivo obtenido se tapa y guarda en un lugar oscuro para evitar cualquier reacción.

Norma cubana 626

La norma cubana 626, titulada: Zeolitas naturales-Determinación de la capacidad de intercambio catiónico total-Método del cloruro de amonio: especifica un método volumétrico para la determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico en zeolitas, con valores superiores a 2 meq/100g, por lo que constituye un método de determinación de la CIC que no usa ningún tipo de equipo analítico de laboratorio.

El principio de la norma es el tratamiento de la porción de ensayo con una disolución de cloruro de amonio cuya función es intercambiar los cationes intercambiables presentes en la misma con los cationes NH_4^+ . Posteriormente se añade formaldehído y se valora el ión hidrógeno liberado con hidróxido de sodio. El consumo de hidróxido de sodio es equivalente a la cantidad de cationes intercambiables.

Los reactivos necesarios para la aplicación de la norma son:

- Disolución de ácido clorhídrico 0,1 M
- Disolución de hidróxido de sodio 0,1 M
- Disolución de cloruro de amonio 0,1 M, ajustada a pH 7, utilizando disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio
- Disolución de formaldehído 40 % v/v, neutralizada, utilizando fenolftaleína como indicador y ajustando el pH con disolución de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico
- Disolución indicadora de naranja de metilo 0,1 % v/v
- Disolución indicadora de fenolftaleína al 0,1 % v/v

Y los aparatos utilizados son:

- Agitador rotatorio
- Balanza analítica con una precisión de $\pm 0,0001$ g
- Bureta de 50 mL con una precisión de $\pm 0,1$ mL
- Estufa con temperatura regulable a $120^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$

- Tapones de goma
- Matraces Erlenmeyers de 250 mL

El procedimiento seguido fue:

Se pesan $2,5\text{ g} \pm 0,0001\text{ g}$ de la muestra (con granulometría entre 0,1 mm y 1 mm) y se transfieren cuantitativamente a un matraz Erlenmeyer de 250 mL de capacidad (simultáneamente se determina el agua higroscópica). Posteriormente se añaden exactamente 100 mL de solución de cloruro de amonio, se tapa el matraz Erlenmeyer y se agita moderadamente en el agitador rotatorio durante 1 h. Se deja en reposo durante 24 h.

Para la determinación se filtra (vía seca) la disolución anterior a través de un papel de filtro de filtración lenta, se recoge el filtrado en un matraz Erlenmeyer de 250 mL (seco), se desechan las primeras porciones. Se toma una alícuota de 50 mL y se transfiere a otro matraz Erlenmeyer de 250 mL, se añaden 2 gotas de solución de naranja de metilo, se neutraliza el contenido del matraz Erlenmeyer con ácido clorhídrico. Cuando la muestra está neutralizada la solución se torna rojo anaranjado. Se añaden 5 mL de formaldehído y 2 gotas de fenolftaleína. Se valora con disolución de hidróxido de sodio, hasta que la disolución adquiera un color rojo púrpura, se añaden nuevamente 5 mL de formaldehído; en caso de que la solución cambie de color, se continúa la valoración hasta un color rojo púrpura.

Determinación del agua higroscópica

Se pesa $1\text{ g} \pm 0,0002\text{ g}$ de la porción de ensayo en un pesafiltro previamente tarado. Posteriormente se introduce en una estufa a una temperatura de $120^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante 4 h. Transcurrido ese tiempo se pesa el pesafiltro con la muestra seca, la diferencia de peso multiplicada por 100 da el % de humedad (% H) de la muestra.

Ensayos en blanco

Simultáneamente se realizan tres ensayos en blanco, siguiendo el procedimiento señalado anteriormente con excepción de la adición de la muestra.

Cálculos

El % de humedad se calcula mediante la ecuación (2.1):

$$\%H = \frac{P_2 - P_1}{P_M} \quad (2.1)$$

De donde: P_2 es el peso de la muestra tarada inicial, P_1 es el peso de la muestra tarada secada; y, P_M es el peso de la muestra inicial.

Las dos primeras definiciones (P_2 y P_1) han sido adaptadas de la norma, puesto que las definiciones presentadas en la misma no son consistentes con un cálculo estándar de porcentaje de humedad.

La Capacidad de Intercambio Catiónico Total (CICT) en meq/100g se calcula mediante la ecuación (2.2):

$$CICT = \frac{(V_2 - V_1) * C * 200}{P_M} * K \quad (2.2)$$

De donde:

V_2 : Media aritmética de los volúmenes de solución de hidróxido de sodio consumidos en la valoración de los ensayos en blanco, mL.

V_1 : Volumen de hidróxido de sodio consumido en la valoración de la muestra, mL.

C : Concentración de la solución de hidróxido de sodio, mol/L.

P_M : Peso de la muestra.

K : Coeficiente de recálculo para la muestra seca (Ecuación 2.3).

$$K = \frac{100}{100 - \%H} \quad (2.3)$$

El método ha sido evaluado, encontrándose una incertidumbre estándar combinada de 4,5, con una incertidumbre expandida de $\pm 9,0$.

2.5 Columnas de intercambio

Para el diseño de lechos fijos o columnas de intercambio catiónico se pueden seguir dos aproximaciones:

1. Solución de modelos teóricos basados en ecuaciones de conservación de masa, transporte y termodinámicas, generalmente mediante el uso de métodos numéricos para la solución de ecuaciones diferenciales mediante cálculo computacional y obteniendo la curva de ruptura.
2. Enfoque empírico, configurando columnas de laboratorio de una determinada manera, cada una a la misma velocidad, es decir, similar carga hidráulica.

En la presente tesis, se ha utilizado el segundo enfoque metodológico. Para la realización de los ensayos se han seleccionado los cinco cationes problema que han sido determinados mediante el análisis de los datos del muestreo de la calidad de agua subterránea procedente de la rampa de exploración avanzada en la zona de estudio, analizado en la sección anterior. Los cationes seleccionados para este análisis son: Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} y Zn^{2+} y Al^{3+} .

2.5.1 Preparación de agua con cationes problema

Para la preparación de agua con los cationes problema se usaron los siguientes reactivos químicos:

- Cloruro de manganeso (II)
- Cloruro de cadmio (II) mono hidratado
- Cloruro de cromo (III) hexa hidratado
- Nitrato de aluminio nona-hidratado
- Nitrato de zinc (II)

Las sales que se indican fueron usadas debido a su mayor solubilidad en comparación con otras que también pudieron haber sido empleadas.

2.5.2 Trazado de curvas de ruptura

Para el trazado de las curvas de ruptura se intentó realizar un ajuste automático mediante los métodos: a) regresión lineal polinómica y b) interpolación por el

método Splines; sin embargo debido a que los datos son experimentales, al final, no se tomaron en cuenta estas alternativas y se seleccionó la técnica de trazado manual de la curva. Lo anterior, se facilitó debido al número importante de puntos experimentales con los que se contaba.

Las gráficas fueron realizadas con el software R (R Development Core Team, 2006) y la ayuda de la librería *ggplot2* (Wickham y Chang, 2009). Esta librería implementada en el entorno R, permite elaborar gráficas de varios tipos, de una forma versátil y con un alto nivel de personalización.

2.5.3 Cálculos a partir de curvas de ruptura

En base a los datos experimentales y las curvas de ruptura, se realizaron los siguientes cálculos:

Velocidad superficial (μ_0)

$$\mu_0 = \frac{Q}{A_T} \quad (2.4)$$

De donde:

Q : caudal (cm^3/h)

A_T : sección transversal de la columna (cm^2)

Velocidad de alimentación del catión (F_A) (g/cm^2h)

$$F_A = \frac{\mu_0 C_0}{1000} \quad (2.5)$$

De donde:

μ_0 : velocidad superficial (cm/h)

C_0 : concentración inicial del catión (mg/cm^3)

Masa de saturación (W_{sat})

$$W_{sat} = \frac{F_A \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt}{\rho h} \quad (2.6)$$

De donde:

F_A : velocidad de alimentación del catión

ρ : densidad de la zeolita (g/cm^3)

h : altura del lecho (cm)

$\int \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt$: área limitada por la curva de ruptura y la ordenada $C/C_0 = 1$, expresada en horas. El límite superior de integración es el tiempo de saturación (t_{sat}), que corresponde a la ordenada de la curva donde C/C_0 es igual a uno.

Masa en punto de ruptura (W_b)

$$W_b = \frac{F_A \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt}{\rho h} \quad (2.7)$$

De donde:

$\int \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt$: área limitada por la curva de ruptura y la ordenada $C/C_0 = 1$, expresada en horas. El límite superior de integración es el tiempo de ruptura (t_b), que corresponde a la ordenada de la curva donde C/C_0 es igual a 0,05.

El cálculo de las integrales, de manera manual, se efectuaría dividiendo la curva de ruptura en tramos y realizando la integral de cada uno de ellos, suponiendo que el área de cada tramo es igual a la del trapecio que forman los puntos de la curva de ruptura y sus respectivas abscisas.

En el caso del presente estudio, el cálculo de las integrales se la realizó de manera automática mediante el uso de la función *integrate* del software estadístico R (R Development Core Team, 2006).

Los resultados arrojados por la función *integrate* anteriormente mencionada, fueron validados con el cálculo manual de algunas áreas bajo las curvas, encontrándose consistencia entre lo calculado por el software y el cálculo manual.

Longitud equivalente de lecho no utilizado (LUB) (cm)

$$LUB = h \left(1 - \frac{W_b}{W_{sat}} \right) \quad (2.8)$$

Donde W_b , W_{sat} y h se han definido anteriormente.

2.6 Ensayos de lixiviación de zeolitas cargadas con metales en cementos

Dentro de los materiales puzolánicos, cuya definición se comentó anteriormente en la Subsección 1.2.8, las zeolitas están incluidas en esta categoría.

A fin de identificar un mecanismo de disposición final de las zeolitas cargadas con los metales objeto de la presente investigación, se ha seleccionado el método de elaboración de cementos con estos materiales.

Los ensayos de lixiviación se realizaron en una sala climatizada dentro de las instalaciones de Laboratorio Oficial para Ensayo de Materiales de Construcción (LOEMCO), ubicado en el Parque Científico y Tecnológico de la UPM.

2.6.1 Caracterización física de zeolitas cargadas con metales

Se procedió a la determinación de la densidad real mediante el picnómetro de aire según la norma UNE-EN 80103:2013 Apdo.4; y, de la finura de acuerdo a la norma UNE-EN 196-6:2010 Apdo. 4 de las tres muestras de zeolitas cargadas con metales.

2.6.2 Preparación de probetas de ensayo

Las probetas de ensayo se prepararon de acuerdo al procedimiento descrito en la norma UNE-EN 196-1, Métodos de ensayos de cementos-Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas y que está presentado de forma esquemática en la Figura 2.4. El cemento utilizado fue CEM I 42.5 R y arena normalizada DIN.

Figura 2.4: Metodología empleada en ensayos de lixiviación

Cabe mencionar que el procedimiento mencionado fue aplicado en función de la disponibilidad de material usado en el ensayo de columnas de intercambio de la presente tesis. Por lo anterior, en total se prepararon cinco (5) moldes.

Como se puede apreciar en la Figura 2.4, tres moldes fueron preparados con zeolitas saturadas y dos moldes con cemento patrón (que no incluyen las zeolitas saturadas con metales dentro de la mezcla). Nótese que en cada molde es posible obtener tres probetas.

Para asegurar que no existiese contaminación cruzada con algún metal relacionado con los cationes objeto de estudio, se revisó cuidadosamente el procedimiento empleado en laboratorio. Se detectó que usualmente para el desmolde de probetas de los moldes, el laboratorio usa dos productos químicos:

- Bio-aceite cadena motosierras
- Grasa W-Dimolib-190

Revisando, respectivamente, la Hoja de datos de seguridad del material (MSDS) de los productos mencionados, se pudo advertir que el segundo (Grasa W-Dimolib-190) en su composición química contiene sales de zinc, por esta razón no se utilizó este producto en la actividad de desmolde. En relación al primer producto, no se identificó ningún elemento metálico, por lo que éste fue empleado.

2.6.3 Determinación de puzolanicidad

Para la determinación de la puzolanicidad de las zeolitas XB.01, XB.02 y Tasajeras se utilizó como referencia la norma *UNE-EN 196-5:2011 Método de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para los cementos puzolánicos*.

La puzolanicidad se determina por comparación de la concentración del ión calcio (expresado como hidróxido de calcio), que contiene la disolución acuosa en contacto con el cemento hidratado, tras un periodo de tiempo fijo, con la cantidad de ión calcio capaz de saturar una disolución de la misma alcalinidad. El cemento se considera que cumple el ensayo, es decir, da un resultado positivo, si la concentración de ión calcio en la disolución es menor que la concentración de saturación.

En términos operativos, el material cumple el ensayo de puzolanicidad cuando el punto que se obtiene en la curva de ión calcio (expresado como óxido de calcio) está situado por debajo de la curva de concentración de saturación.

2.6.4 Ensayos mecánicos

Para complementar la caracterización de las probetas de cemento con zeolitas saturadas que se construyeron, se realizaron ensayos mecánicos de resistencia a flexión y compresión, de acuerdo a la norma *UNE-EN 196-1: 2005 Método de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*.

2.6.5 Análisis de la calidad de agua de contacto de probetas sumergidas

El procedimiento de toma de muestra, se detalla a continuación.

- Homogenizar el agua con el uso de una varilla de vidrio u otro instrumento no metálico limpio, durante 30 segundos.
- Emplear una jeringa para extraer 50 mL de agua del tanque. La muestra deberá extraerse a una profundidad aproximada de la mitad de la altura cubierta por el agua.
- Traspasar la muestra de agua de la jeringa a envase de plástico etiquetado (debidamente enjuagado con agua destilada), de acuerdo con codificación planificada y que se muestra en el capítulo Resultados y Discusión. El código del envase de plástico deberá incluir el día y mes de toma de muestra. Por ejemplo: X1_2402 para la muestra de agua del tanque etiquetado como: XB_01 28 DÍAS tomada el día 24 de febrero.
- Medir pH y temperatura.
- Anotar los datos de pH y temperatura en el registro de toma de muestra. Incluir en la columna Observaciones cualquier novedad encontrada el momento de realizar el muestreo.

- Añadir una gota de ácido clorhídrico para preservación de la muestra.
- Almacenar el envase de muestreo debidamente tapado, a condiciones ambientales, en lugar fresco, seco y sin exposición directa a la luz solar.

Las muestras fueron analizadas en un equipo espectrofotómetro de absorción atómica Analytik Jena contraAA 700 para los cationes metálicos estudiados. El proceso de calibración fue ejecutado de acuerdo al procedimiento convencional referido en Miller y Miller (2002).

2.7 Conclusiones

La selección de la ubicación, para la recolección y el posterior análisis, de potenciales muestras a ser estudiadas en la presente tesis constituyó una fase crítica. Esta actividad se facilitó con la identificación de concentraciones altas de zeolitas HEU y de forma complementaria con la aplicación de la técnica geoestadística.

La aplicación de las técnicas de difracción de rayos X ex-situ e in-situ posibilitan la discriminación entre zeolitas: heulandita y clinoptilolita. Lo anterior es necesario, puesto que no es posible llegar a conclusiones acerca de su clasificación únicamente con una relación teórica, como el ratio Si/Al que ha sido mencionado como un criterio de clasificación en la bibliografía.

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico puede ser llevada a cabo con varios métodos. La presente tesis ha contemplado su cálculo al menos con tres métodos, lo que permite obtener una idea de la incertidumbre experimental debida a la aplicación de dichos métodos.

Las columnas de intercambio catiónico constituyen un método interesante para la determinación del rendimiento de un material en términos de adsorción. En el presente caso, los materiales analizados son: tobas zeolíticas y cationes metálicos disueltos en agua, cuyas concentraciones han sido establecidas de acuerdo a los estudios de línea base de agua subterránea y superficial de FDN. Los parámetros experimentales presentados en la base de formulación teórica permiten obtener conclusiones sobre la aplicación del método.

La metodología para analizar la lixiviación de zeolitas naturales cargadas con metales en cementos ha sido diseñada en función de la disponibilidad de material para la ejecución de los diferentes ensayos propuestos en la metodología. La preparación de las probetas con zeolitas cargadas con metales y cemento se ha realizado de acuerdo a la norma UNE-EN 196-1.

Referencias

- Calvo, Benjamin, Laureano Canoira y Fernando Morante (2009). “Continuous elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H^+ , and NH_4^+ from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites”. En: *Journal of hazardous materials* 166.2, págs. 619-627.
- Garcés, Daniel (2013). “Caracterización mineralógica del depósito de zeolitas naturales en el río Guaraguau (Isidro Ayora, provincia del Guayas) y su aplicación en la remoción de amonio en aguas residuales”. En: *ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL*. DOI: <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/24645>.
- Giannetto, Giuseppe, Arturo Montes y Gerardo Rodríguez (1990). *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Ed. por Editorial Innovación Tecnológica.
- Machiels, Lieven (2010). “La Roca Mágica-Zeolite occurrence and genesis in the Late Cretaceous Cayo arc of Coastal Ecuador”. Tesis doct. Department of Earth y Environmental Sciences. Division of Geology. KU LEUVEN. DOI: <https://lirias.kuleuven.be/handle/123456789/284432>.
- Miller, James N. y Jane C. Miller (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Prentice Hall.
- Montero-Lorenzo, JM y B Larraz-Iribas (2008). *Introducción a la Geoestadística Lineal*. A Coruna: Editorial Netbiblo.
- Morante Carballo, Fernando Enrique (2004). “Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones”. Tesis doct. ETSI Minas, Universidad Politécnica de Madrid. DOI: <http://oa.upm.es/740/1/06200413.pdf>.
- Pebesma, E. (2004). “Multivariable geostatistics in S: the gstat package”. En: *Computers & Geosciences* 30, págs. 683-691.
- R Core Team. *R Language Definition*. Draft. R Core Team.
- R Development Core Team (2006). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. ISBN 3-900051-07-0. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. URL: <http://www.R-project.org>.
- (2013). *R: A language and environment for statistical computing*. <http://www.R-project.org>. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing.

- Renard, D. et al. (2014). “RGeostats: The Geostatistical package 10.0.8.” En: *MINES ParisTech*. Free download from: <http://cg.ensmp.fr/rgeostats>.
- Ribeiro Jr., P.J. y P.J. Diggle (2001). “geoR: a package for geostatistical analysis”. En: *R-NEWS* 1.2, págs. 15-18. ISSN: 1609-3631. URL: <http://cran.R-project.org/doc/Rnews>.
- Ryan, Peter (2014). *Environmental and Low Temperature Geochemistry*. Ed. por Ltd. John Wiley & Sons. WILEY Blackwell.
- Townsend, Rodney P y Risto Harjula (2002). “Ion exchange in molecular sieves by conventional techniques”. En: *Post-Synthesis Modification I*. Springer, págs. 1-42.
- UNE-EN 196-1: 2005 *Método de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*. AENOR.
- UNE-EN 196-5:2011 *Método de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para los cementos puzolánicos*. AENOR.
- Wickham, Hadley y Winston Chang (2009). *ggplot2: An implementation of the Grammar of Graphics*. R package version 0.8. 3.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Toma de muestras

3.1.1 Análisis geoestadístico

Analizando el variograma experimental, se puede advertir la presencia de efecto pepita, como se puede apreciar en la Figura Figura 3.1. En el presente caso, el efecto pepita encontrado corresponde aproximadamente al 25 % de la máxima varianza identificada entre pares de puntos analizados. Dado que el efecto pepita corresponde a la variabilidad aleatoria de un fenómeno o a errores de muestreo, en este caso se puede afirmar que existe una gran diversidad mineralógica en la zona de estudio y esto constituye una aspecto importante en la variabilidad a pequeña escala.

Figura 3.1: Variograma experimental concentración HEU (En porcentaje)

Por otro lado, es importante observar que las muestras recolectadas en estudios previos como Machiels (2010) se encuentran localizadas en una región alineada al río Guaraguau y no distribuidas en una superficie mayor, lo que se evidencia también en el cálculo de la superficie variográfica, como se puede apreciar en la Figura 3.2, por tanto en las zonas nor-occidental y sur-oriental no es posible realizar el cálculo de la superficie variográfica. Por lo mencionado anteriormente, la estimación geoestadística usada para la selección de puntos de muestreo de zeolitas para la presente tesis constituye únicamente un método referencial para la definición de zonas de mayor concentración de zeolitas tipo HEU.

Figura 3.2: Superficie variográfica calculada con datos de concentración HEU

3.2 Preparación de muestras

Cuando minerales, como cuarzo están presentes en muestras de material, en general, se espera que los efectos de orientación preferente se reduzcan. La molienda también reduce dicho efecto, que se puede confirmar con los patrones de difracción obtenidos, que son bastante claros y no presentan distorsiones de relevancia.

3.3 Difracción de rayos X

En las subsecciones 3.3.1 y 3.3.2 se presentan los difractogramas obtenidos en la aplicación de cada método empleado.

3.3.1 Difracción de rayos X con tratamiento térmico ex situ

Los difractogramas de las muestras XB_01 original y después de calentamiento nocturno se presentan en las Figuras 3.3 y 3.4.

Figura 3.3: Difractograma muestra XB_01 original

Figura 3.4: Difractograma muestra XB_01 después de calentamiento nocturno

Como se puede apreciar en el difractograma de la muestra original XB_01 (Figura 3.3), se aprecia la presencia del pico $d=8.98 \text{ \AA}$, el mismo que es típico y común en los patrones de difracción de las zeolitas tipo heulandita y clinoptilolita.

Los difractogramas de las muestras XB_02 original y después de calentamiento nocturno se presentan en las Figuras 3.5 y 3.6.

Figura 3.5: Difractograma muestra XB_02 original

Los difractogramas de las muestras Tasajeras original y después de calentamiento nocturno se presentan en las Figuras 3.7 y 3.8.

Figura 3.6: Difractograma muestra XB_02 después de calentamiento nocturno

Figura 3.7: Difractograma muestra Tasajeras original

Después de haber analizado los patrones de difracción de las muestras de tobas zeolitizadas, antes y después del calentamiento nocturno a 450°C, se puede apreciar que la muestra Tasajeras mantiene la estructura zeolítica, lo que no sucede con las muestras XB_01 y XB_02. Por tanto la muestra Tasajeras puede ser clasificada como clinoptilolita, de acuerdo a Elaiopoulos, Perraki y Grigoropoulou (2008), mientras que las muestras XB_01 y XB_02 serían de tipo heulandita.

Figura 3.8: Difractograma muestra Tasajeras después de calentamiento nocturno

El pico $d=8.98 \text{ \AA}$, en las muestras XB_01 y XB_02 desaparece en el patrón de difracción después del calentamiento nocturno.

3.3.2 Difracción de rayos X con tratamiento térmico in situ

Gracias al empleo de una cámara de reacción acoplada a un difractómetro de rayos X es posible obtener patrones de difracción en un intervalo de temperatura dado.

En la Figura 3.9 se pueden apreciar los resultados del análisis del ensayo de difracción de rayos X con tratamiento térmico in situ para la zeolita codificada como XB_01, realizado en las instalaciones del laboratorio IMDEA Energía. En la figura se grafican patrones de difracción en un rango entre 100°C y 500°C , con un intervalo de 25°C . Adicionalmente se presenta un difractograma de 29°C como referencia de partida del ensayo. La pérdida de la estructura zeolítica comienza a producirse en el rango comprendido entre 250°C y 275°C . Específicamente el pico correspondiente a $2\theta = 8.98^\circ$ desaparece. Con respecto al pico $2\theta = 22^\circ$ ocurre la misma situación.

Figura 3.9: Difractogramas de la muestra XB_01 para diferentes temperaturas entre 29 °C y 500 °C.

En la Figura 3.10 se aprecia el gradiente raster de distancias de difracción en el rango comprendido entre 29 °C y 500 °C. El eje X se corresponde con las distancias 2θ de difracción. El eje Y representa la temperatura en °C a la que ha sido sometida la muestra, mientras que la degradación de colores (leyenda a la derecha) se relaciona con la intensidad (cuentas en unidades arbitrarias) registrada en el ensayo de difracción (Análogamente correspondería al eje Z (counts) en una gráfica en 3 dimensiones). Para poder representar esta gráfica, las intensidades intermedias a los puntos de temperatura en donde se registró el patrón de difracción (29 °C, 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C, 250 °C, 275 °C, 300 °C, 325 °C, 350 °C, 375 °C, 400 °C, 425 °C, 450 °C, 475 °C y 500 °C) se calculan o interpolan mediante un promedio de intensidad entre los puntos en donde ésta fue medida.

Figura 3.10: Gradiente de difracción de la muestra XB-01 para diferentes temperaturas entre 0 °C y 500 °C.

Del análisis de las figuras 3.9 y 3.10, se puede concluir que la pérdida de la estructura de las zeolitas heulandita se empiezan a producir a una temperatura entre 250 °C y 275 °C.

3.4 Fluorescencia de rayos X

Los resultados del análisis de elementos mayoritarios por fluorescencia de rayos X de las muestras de zeolitas, se presentan en la Tabla 3.1. Las concentraciones de SiO_2 son muy similares en las tres zeolitas analizadas, siendo ligeramente superiores en la zeolita Tasajeras. En cuanto a la concentración de Al_2O_3 , la de la zeolita XB_02 es ligeramente mayor que las zeolitas XB_01 y Tasajeras.

MUESTRA	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)
XB-01	0.557	2.035	10.651	57.668	0.124	0.068	0.427
XB-01 (a)	1.996	1.555	10.695	60.123	0.132	0.049	0.813
XB-02	0.951	2.433	12.511	52.504	0.219	0.085	0.649
Tasajeras 1	1.470	0.610	11.760	64.390	-	-	1.290
Tasajeras 2 (c)	1.376	0.947	11.750	66.550	-	-	1.677

(a) Duplicado de XB_01

(b) Pérdida por calcinación

(c) Duplicado de Tasajeras

MUESTRA	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Mn ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	PPC (%) (b)	Si/Al
XB-01	4.378	0.415	0.064	4.403	14.405	4.570
XB-01 (a)	3.240	0.505	0.137	5.941	10.234	4.770
XB-02	4.976	0.534	0.113	5.787	15.827	3.570
Tasajeras 1	3.600	0.310	-	1.960	14.570	4.640
Tasajeras 2 (c)	2.824	0.278	-	1.430	-	4.820

(a) Duplicado de XB_01

(b) Pérdida por calcinación

(c) Duplicado de Tasajeras

Tabla 3.1: Resultados de análisis de FRX de muestras de zeolita

3.5 Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente

Los resultados del análisis ICP-OES se presentan en la Tabla 3.2.

Muestra/Elemento	XB 01	XB 02	Clino_ESPOL
Aluminio	345.00	399.00	338.00
Arsénico	n.d.	n.d.	n.d.
Boro	5035.00	5292.00	5632.00
Bario	3.97	3.02	1.91
Berilio	n.d.	n.d.	n.d.
Bismuto	n.d.	n.d.	n.d.
Calcio	179.00	208.00	158.00
Cadmio	n.d.	n.d.	n.d.
Cobalto	n.d.	n.d.	n.d.
Cromo	0.05	0.05	0.07
Cobre	0.41	0.52	0.25
Hierro	169.00	180.00	135.00
Mercurio	n.d.	n.d.	n.d.
Potasio	21.50	32.70	26.70
Litio	0.07	0.05	0.15
Magnesio	72.30	72.30	32.00
Manganeso	3.60	4.45	3.47
Molibdeno	n.d.	n.d.	n.d.
Sodio	7.82	14.20	27.40
Niquel	n.d.	n.d.	n.d.
Fósforo	2.85	2.39	1.69
Plomo	n.d.	n.d.	n.d.
Silicio	1042.00	561.00	1010.00
Selenio	n.d.	n.d.	n.d.
Estroncio	2.08	3.41	1.75
Titanio	18.30	16.70	13.10
Talio	n.d.	n.d.	n.d.
Vanadio	0.49	0.58	0.30
Zinc	0.39	0.45	0.38

Tabla 3.2: Resultados de análisis ICP-OES de muestras de zeolita: XB_01, XB_02 y Clino_ESPOL

Como se puede apreciar, las concentraciones de aluminio para las 3 zeolitas analizadas son muy similares. La concentración de silicio difiere de manera importante entre la zeolita XB_02 y XB_01. La concentración de silicio de las zeolitas XB_01 y Clino_ESPOL son bastante similares. La diferencia de la concentración de Sodio en

la zeolita Clino_ESPOL con respecto a las zeolitas XB_01 y XB_02 en el orden de cuatro y dos veces, respectivamente, es quizás el aspecto más relevante para destacar. Por otro lado, la zeolita Clino_ESPOL es ligeramente menos cálcica que las zeolitas XB_01 y XB_02. El contenido de potasio es diferente en cada una de las zeolitas estudiadas, siendo intermedio el contenido de potasio en la zeolita Clino_ESPOL con respecto a las muestras XB_01 y XB_02.

3.6 Microscopía electrónica

Las imágenes obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica se presentan en las Figuras 3.11 y 3.12.

Figura 3.11: Fotografía de microscopía electrónica de la muestra XB_01

Figura 3.12: Fotografía de microscopía electrónica de la muestra XB_02

Debido a la composición de las tobas zeolitizadas XB_01 y XB_02 estudiadas, la misma que está formada por varios elementos químicos como se evidencia en el análisis FRX realizado, no es posible identificar cristales zeolíticos de manera clara.

3.7 Superficie BET y volumen de poro

Los resultados del ensayo de superficie Brunauer Emmett Teller (BET) y volumen de poro desarrollados en el equipo Quantachrome Instruments - Quadrasorb SI se presentan en la Sección 3.7.

Muestra	Superficie BET (m^2g^{-1})	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
XB_01	19,40	0,035
XB_02	16,96	0,030
Tasajeras	54,27	0,75

Tabla 3.3: Superficie BET y volumen de poro de zeolitas analizadas

Las dos muestras de heulanditas de Ecuador (XB_01 y XB_02) presentan resultados muy similares, con áreas superficiales bajas y muy bajos volúmenes de poro que podrían predecir un mal comportamiento de adsorción en los estudios de curvas de ruptura, en gran contraste con otras tobas zeolitizadas en el arco costero Chongón-Colonche (Calvo, Canoira y Morante, 2009). Por otro lado, la muestra clinoptilolita Tasajeras muestra buena área superficial BET y volumen de poro, alrededor de tres y veinte veces, respectivamente, los valores de las muestras de Ecuador, por lo tanto prediciendo un mejor comportamiento de adsorción.

Las isothermas resultantes del ensayo BET, se presentan en el Apéndice: Sección A.3.

3.8 Capacidad de intercambio catiónico

En la Tabla 3.4 se presentan los resultados de los ensayos de capacidad de intercambio catiónico para las tobas zeolitizadas estudiadas.

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CIC bases ^a	CIC NH ₄ ⁺	CIC N. Cuban ^b
XB_01	8.74	0.63	88.70	11.13	109.21	74.13	78.62
XB_02	8.09	0.62	106.58	10.39	125.67	55.34	60.40
Tasajeras	71.53	2.87	42.71	2.67	119.78	60.40	124.65

^a CIC bases = $\Sigma [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$.

^b Norma Cubana 626

Tabla 3.4: Capacidad de intercambio catiónico de tobas zeolitizadas XB_01, XB_02 y Tasajeras (m-eq/100 g zeolita)

Como ya se mencionó en el Capítulo 2, a Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) ha sido evaluada por tres métodos independientes: i) cantidad total de cationes intercambiables alcalinos y alcalino-térreos (bases CIC), ii) cantidad de catión amonio emitido por las tobas zeolitizadas por intercambio con cloruro potásico y medido por Ultravioleta visible (UV-VIS) (Método Nessler), y iii) cantidad de catión amonio liberado por las tobas zeolitizadas por intercambio con ácido clorhídrico y formaldehído y medido por valoración después por la norma Cubana 626. Los métodos (ii) y (iii) dan prácticamente idénticos resultados para las tobas zeolitizadas considerando el error experimental. Sin embargo, para la muestra Tasajeras dan diferentes resultados con estos métodos. Con el método de bases CEC se obtienen los resultados más altos para las tres tobas zeolitizadas, pero este

método es prácticamente idéntico al método de la norma Cubana para la muestra Tasajeras. Por tanto, tomando como valor real para el CIC la media de los dos valores coincidentes, se puede afirmar un CIC de aproximadamente 76,4 meq/100 g zeolita para la muestra XB_01, 57,9 meq/100 g zeolita para la muestra XB_02 y 122,2 meq/100 g zeolita para la muestra Tasajeras y la predicción, en base a estos resultados de CIC, Tasajeras llegaría a tener mucho mejores resultados en los experimentos de intercambio.

Por otro lado, como se puede apreciar, la CIC de los cationes Na^+ y K^+ es prácticamente la misma para las zeolitas XB_01 y XB_02. Sin embargo, para la zeolita Tasajeras es prácticamente 9 y 5 veces mayor para los cationes mencionados, respectivamente. En el caso del catión Ca^{2+} intercambiado existe una diferencia de alrededor del 15 % entre la zeolita XB_01 y XB_02. Para este catión, las zeolitas heulanditas de Ecuador intercambian un poco más de doble en comparación con la zeolita Tasajeras. En relación al catión Mg^{2+} intercambiado, los resultados son prácticamente iguales para las tobas zeolitizadas XB_01 y XB_02 y casi cinco veces mayor que el intercambiado por la zeolita Tasajeras.

Con respecto al CIC conjunto de las bases existe una diferencia mínima, de aproximadamente un 10 % entre las 3 zeolitas estudiadas y ligeramente mayor para la zeolita XB_02, justo lo contrario para el NH_4^+ intercambiado, en el que es ligeramente menor para esta muestra, pero que de igual manera, existe una diferencia mínima entre las tobas zeolitizadas estudiadas.

Finalmente, con respecto al CIC calculado mediante la aplicación de la norma cubana 626, podemos apreciar que para la zeolita Tasajeras se obtuvo el mayor valor, con diferencia con respecto a las zeolitas heulanditas ecuatorianas estudiadas (aproximadamente 80 %).

3.9 ATG

El resumen de pérdida de masa obtenido por ATG es reportado en la Tabla 3.5 y la Figura 3.13. En el rango de temperatura entre 100 y 200 °C, la pérdida de masa rápida (3,78-4,00 %) es documentado por la pendiente más escarpada de la curva

termogravimétrica y es atribuido a la pérdida de agua localizada en los poros de la zeolita y enlazado a los cationes fuera de la red estructural.

En el rango de temperatura entre 200 y 300 °C, la pérdida de masa es más lenta (2,29-2,36 %), la misma que se evidencia con la pendiente ligera de la curva termogravimétrica. En el rango de temperatura entre 300 a 400 °C, la tasa de pérdida es mucho más lenta (1.50-1.55 %). Finalmente, en el rango de temperatura entre 400 a 500 °C, la pendiente de la curva es mucho más ligera indicando una menor pérdida de masa (0.84 %). En el amplio intervalo entre 200 y 500 °C, la mayor cantidad de agua asociada es perdida. Todo lo anterior, con respecto a las curvas de las muestras XB_01 y XB_02, que son bastante parecidas entre sí, tanto en la curva de pérdida de peso, como en la de la curva derivada de pérdida de peso.

Muestra	24-100 °C	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	500-600 °C	600-700 °C	700-1000 °C
XB_01	3.45	4	2.36	1.55	0.84	0.52	0.42	0 (-0.05)
XB_02	3.09	3.78	2.29	1.5	0 (-0.10)	1.68	1.33	0 (-0.56)

Tabla 3.5: Pérdida de masa (porcentaje) de las muestras de zeolita en ATG a diferentes rangos de temperatura

Figura 3.13: Gráfico de ATG de muestras: XB_01, XB_02 y Tasajeras. Las líneas continuas corresponden a las curvas de pérdida de peso, mientras que las líneas discontinuas corresponden a las curvas de derivadas de pérdidas de peso.

Analizando el comportamiento de la zeolita Tasajeras, se puede evidenciar que más allá de los 300 °C, existe una pérdida de peso menor y de baja intensidad (pendiente de la curva) en comparación con la pérdida de peso de las zeolitas XB_01 y XB_02.

Por otro lado, entre los 650 y 700 °C, se puede apreciar que existe un punto de pérdida de peso común para las zeolitas XB_01, XB_02 y Tasajeras. Esta situación podría relacionarse con una destrucción de parte de la estructura de la zeolita, que sería común en la clinoptilolita y heulandita.

Así también a la temperatura correspondiente a 100 °C, se puede identificar (gracias a la curva derivativa de pérdida de peso, en concordancia con Wendlandt (1986)) un punto común de pérdida de peso para las zeolitas XB_01, XB_02 y Tasajeras.

Por lo anterior, se puede afirmar que el método ATG puede constituirse una importante herramienta para distinguir entre zeolitas heulandita y clinoptilolita, teniendo por supuesto disponible el análisis termogravimétrico de una zeolita clinoptilolita como referencia para comparación.

La curva de pérdida de peso de la zeolita Tasajeras es bastante similar a la encontrada en el estudio de Alver, Sakizci y Yörükoğullari (2010) para otras clinoptilolitas naturales provenientes de Turquía. El uso de otra técnica térmica conocida como Escaneo Calorimétrico Diferencial (DSC) puede ayudar a diferenciar entre zeolitas heulandita y clinoptilolita.

3.10 Columnas de intercambio y curvas de ruptura

La Tabla 3.11 resume los parámetros descritos en el capítulo Metodología para los ensayos de intercambio en lecho fijo de los cationes evaluados Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y Al^{3+} en las tres tobas zeolitizadas analizadas.

Como se mencionó anteriormente, las curvas de ruptura constituyen una herramienta para definir la secuencia de afinidad catiónica de las tobas zeolitizadas evaluadas en relación con los cationes estudiados. Un estudio preliminar (Margeta et al., 2015) ha mostrado que el tamaño del grano de toba zeolitizada usado no tiene un efecto significativo en la absorción de cualquier forma de toba zeolitizada (pre-tratada o toba natural).

En términos generales, las concentraciones de agua de entrada considerados en este estudio son bajas, pero están bajo los límites permisibles de Ecuador, en específico

de acuerdo a los límites de descarga a un cuerpo de agua (MAE, 2015) para Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} . Ejemplos de más exigentes estándares que podrían ser impuestos dependiendo de las circunstancias incluyen: $Zn < 0,5 \text{ mg/L}$, $Cr < 0,2 \text{ mg/L}$, $Al < 0,1 \text{ mg/L}$, $Cd < 0,5 \mu \text{ g/L}$ (Younger, Banwart y Hedin, 2002).

En este estudio, una alta cantidad de muestras fueron tomadas para trazar las curvas y alcanzar el ratio $C/Co = 1$.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de intercambio en columnas de lecho fijo para cada uno de los cationes analizados.

En las curvas de ruptura graficadas, las discontinuidades aparecen relacionadas con interrupciones en los ensayos en fines de semana, tal y como ha sucedido en otros estudios, como el llevado a cabo por (Calvo, Canoira y Morante, 2009).

3.10.1 Cation Manganese (II)

Con la disolución preparada de manganeso (II), se llevó a cabo la experimentación con la columna de intercambio, obteniendo la curva de ruptura.

En la Figura 3.14 se presenta las curvas de ruptura para el catión Manganeso (II), para las zeolitas codificadas como: XB.01, XB.02 y Tasajeras.

Figura 3.14: Curva de ruptura para el catión Manganese (II)

En la Tabla 3.6 se presenta el resumen de los parámetros obtenidos experimentalmente y calculados mediante las Ecuaciones 2.4 a 2.8 para cada una de las muestras analizadas.

Mn ²⁺ Sample	F _A (mg cm ⁻² h ⁻¹)	t _{SAT} (h)	W _{SAT} (μg g ⁻¹)	t _b (h)	W _b (μg g ⁻¹)	LUB (cm)
XB_01	1.342	25.000	1.697	7.000	0.885	4.690
XB_02	1.244	25.000	1.593	7.000	0.828	4.540
Tasajeras	2.117	39.000	6.023	26.000	4.913	2.010

Tabla 3.6: Resultados de ensayo catión Manganese (II)

Para el catión Mn^{2+} , las muestras XB.01 y XB.02 muestran parámetros igual de bajos, pero la muestra Tasajeras muestra un rendimiento mucho mejor con un ratio t_{SAT} de 1,56 y un ratio t_b de 3,71. La misma situación se observa para el ratio W_{SAT} , de más de 3.5 y un ratio W_b mayor de 5.5. Finalmente, la Longitud del lecho no usado (LUB) para Tasajeras es casi la mitad de aquellos valores de XB.01 y XB.02.

3.10.2 Cation Cadmio (II)

Las curvas de ruptura para el catión Cadmio (II) se presentan en la Figura 3.15.

Figura 3.15: Curva de ruptura para el catión Cadmio (II)

Los resultados de los parámetros experimentales y cálculos se presentan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Resultados de ensayo catión Cadmio (II)

Cd^{2+} Sample	F_A (mg cm ⁻² h ⁻¹)	t_{SAT} (h)	W_{SAT} (μg g ⁻¹)	t_b (h)	W_b (μg g ⁻¹)	LUB (cm)
XB_01	1.278	32.000	2.629	8.000	1.046	5.430
XB_02	1.184	32.000	2.008	8.000	0.854	5.660
Tasajeras	2.016	110.000	19.197	65.000	12.059	3.770

En relación con el catión Cd^{2+} , las muestras XB_01 y XB_02 muestran similares parámetros, con excepción del parámetro W_{SAT} que muestra una pequeña diferencia. La muestra Tasajeras presenta mejores parámetros que las muestras de heulandita y en relación con el catión Mn^{2+} , estos mejoran casi al doble, sin embargo, en general, LUB se incrementa un poco en comparación con Mn^{2+} .

3.10.3 Catión Cromo (III)

Las curvas de ruptura para el catión Cromo se presentan en la Figura 3.16

Figura 3.16: Curva de ruptura para el catión Cromo (III)

Los resultados de los parámetros experimentales y cálculos con respecto a este catión se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Resultados de ensayo catión Cromo (III)

Cr^{3+} Sample	F_A (mg cm ⁻² h ⁻¹)	t_{SAT} (h)	W_{SAT} (μg g ⁻¹)	t_b (h)	W_b (μg g ⁻¹)	LUB (cm)
XB_01	0.760	42.000	1.504	4.000	0.297	7.540
XB_02	0.704	42.000	1.433	6.000	0.405	6.650
Tasajeras	1.199	32.000	2.595	8.000	0.961	6.160

Para el catión Cr^{3+} , es difícil obtener conclusiones en relación con los parámetros de intercambio calculados entre las muestras de tobas zeolitizadas debido a que la concentración de entrada del catión Cr^{3+} fue la más baja de los cationes analizados en este estudio. Por esta razón, el trazado de la curva de ruptura fue complicado y el gráfico final tiene un importante nivel de incertidumbre.

3.10.4 Cation Zinc (II)

Las curvas de ruptura para el catión Zinc (II) se presentan en la Figura 3.17.

Figura 3.17: Curva de ruptura para el catión Zinc (II)

Los resultados se presentan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Resultados de ensayo catión Zinc (II)

Zn^{2+} Sample	F_A ($mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$)	t_{SAT} (h)	W_{SAT} ($\mu g\ g^{-1}$)	t_b (h)	W_b ($\mu g\ g^{-1}$)	LUB (cm)
XB_01	1.260	25.000	1.227	2.500	0.289	7.670
XB_02	1.167	25.000	1.631	6.000	0.642	5.920
Tasajeras	1.987	78.000	11.667	57.000	9.854	1.740

En relación con el catión Zn^{2+} , las muestras XB_01 Y XB_02 muestran parámetros similares, con la excepción de los parámetros W_{SAT} y t_b , donde la muestra XB_02 exhibe mejores parámetros que se reflejan en un mejor LUB. La muestra Tasajeras tiene un parámetro LUB (promedio) de 4,5 veces inferior a las muestras XB_01 y XB_02. En general, esta zeolita tiene los mejores parámetros de intercambio catiónico de todos los cationes analizados y tiene el más bajo LUB de todos los experimentos.

3.10.5 Catión Aluminio (III)

Las curvas de ruptura para el catión Aluminio (III) se presentan en la Figura 3.18.

Figura 3.18: Curva de ruptura para el catión Aluminio (III)

Los resultados se presentan en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10: Resultados de ensayo catión Aluminio (III)

Al^{3+} Sample	F_A ($mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$)	t_{SAT} (h)	W_{SAT} ($\mu g\ g^{-1}$)	t_b (h)	W_b ($\mu g\ g^{-1}$)	LUB (cm)
XB_01	2.447	12.500	0.533	1.000	0.170	6.400
XB_02	2.276	12.500	0.466	1.000	0.145	7.300
Tasajeras	3.860	8.000	1.325	1.400	0.489	6.730

Para el catión Al^{3+} , los parámetros de adsorción de las muestras XB_01, XB_02 y Tasajeras muestran casi los mismos valores. Una ligera diferencia en los parámetros W_{SAT} y t_b entre las heulanditas ecuatorianas y Tasajeras puede ser apreciada; sin embargo, el LUB es casi el mismo.

Las curvas de ruptura para Al^{3+} no muestran ningún tiempo de retención en las tres tobas zeolitizadas evaluadas. El aluminio es parte de la composición estructural de las zeolitas y su intercambio no es un proceso favorable.

La abundancia de puntos experimentales permitió identificar las interrupciones del ensayo fácilmente y trazar la curva a lo largo de una tendencia general. En el caso del catión Cr^{3+} , la concentración de entrada fue la más baja y por lo tanto, el rango de análisis fue más angosto y esta situación fue más desafiante al momento de trazar la curva.

El comportamiento en términos de adsorción entre las zeolitas XB_01 y XB_02 es muy similar para todos los cationes analizados. La zeolita Tasajeras usada como control, muestra mejor capacidad de adsorción debido a su naturaleza de clinoptilolita.

En la siguiente sección se realiza un análisis más detallado del rendimiento de las zeolitas estudiadas en los ensayos ejecutados, tomando como referencia principalmente el análisis del LUB.

3.10.6 Resultados generales

Los parámetros de curvas de ruptura descritos en el capítulo Metodología son resumidos en la Tabla 3.11 para los cationes estudiados.

Un resumen gráfico de los resultados obtenidos del parámetro LUB en los ensayos para los cinco cationes analizados, se presenta en la Figura 3.19.

Como se puede observar, para la muestra Tasajeras se obtuvo un menor valor de LUB para todos los cationes analizados (exceptuando Aluminio, en donde prácticamente se obtuvo un igual LUB para las tres muestras estudiadas), y por consiguiente un mejor rendimiento con respecto al intercambio.

Para los cationes Mn^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} , es decir cationes con número de oxidación 2, se puede concluir que el rendimiento de las tres zeolitas estudiadas es considerablemente mayor (en un orden de 3 veces) con respecto a los cationes metálicos con número de oxidación 3.

Mn^{2+}	F_A (mg cm ⁻² h ⁻¹)	t_{SAT} (h)	W_{SAT} (μg g ⁻¹)	t_b (h)	W_b (μg g ⁻¹)	LUB (cm)
XB_01	1.342	25.000	1.697	7.000	0.885	4.690
XB_02	1.244	25.000	1.593	7.000	0.828	4.540
Tasajeras	2.117	39.000	6.023	26.000	4.913	2.010

Cd^{2+}	F_A (mg cm ⁻² h ⁻¹)	t_{SAT} (h)	W_{SAT} (μg g ⁻¹)	t_b (h)	W_b (μg g ⁻¹)	LUB (cm)
XB_01	1.278	32.000	2.629	8.000	1.046	5.430
XB_02	1.184	32.000	2.008	8.000	0.854	5.660
Tasajeras	2.016	110.000	19.197	65.000	12.059	3.770

Cr^{3+}	F_A (mg cm ⁻² h ⁻¹)	t_{SAT} (h)	W_{SAT} (μg g ⁻¹)	t_b (h)	W_b (μg g ⁻¹)	LUB (cm)
XB_01	0.760	42.000	1.504	4.000	0.297	7.540
XB_02	0.704	42.000	1.433	6.000	0.405	6.650
Tasajeras	1.199	32.000	2.595	8.000	0.961	6.160

Zn^{2+}	F_A (mg cm ⁻² h ⁻¹)	t_{SAT} (h)	W_{SAT} (μg g ⁻¹)	t_b (h)	W_b (μg g ⁻¹)	LUB (cm)
XB_01	1.260	25.000	1.227	2.500	0.289	7.670
XB_02	1.167	25.000	1.631	6.000	0.642	5.920
Tasajeras	1.987	78.000	11.667	57.000	9.854	1.740

Al^{3+}	F_A (mg cm ⁻² h ⁻¹)	t_{SAT} (h)	W_{SAT} (μg g ⁻¹)	t_b (h)	W_b (μg g ⁻¹)	LUB (cm)
XB_01	2.447	12.500	0.533	1.000	0.170	6.400
XB_02	2.276	12.500	0.466	1.000	0.145	7.300
Tasajeras	3.860	8.000	1.325	1.400	0.489	6.730

Tabla 3.11: Parámetros experimentales empleados en los estudios de curvas de ruptura de Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y Al^{3+}

Figura 3.19: Resultados de Longitud de lecho no utilizado (LUB) para los cationes Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y Al^{3+}

Analizando el catión Zn^{2+} se puede advertir, que los ensayos para este catión presentaron las mayores diferencias entre muestras estudiadas, incluyendo las zeolitas heulanditas de Ecuador.

Para el caso del catión Mn^{2+} se observa que los resultados de los ensayos para las zeolitas heulanditas son prácticamente los mismos y los mejores en relación con el resto de cationes estudiados.

Con referencia al catión Cr^{3+} , los resultados son poco satisfactorios para las tres zeolitas estudiadas, teniéndose un rendimiento ligeramente mayor con la zeolita Tasajeras.

En el caso del catión Cd^{2+} , los resultados de intercambio de las zeolitas heulanditas ecuatorianas son prácticamente coincidentes y no tan positivas como la muestra Tasajeras, que muestra un rendimiento mayor que el presentado para el catión Cr^{3+} .

Por otro lado, el tamaño del ión que será tratado con una zeolita específica es un punto crítico (Calvo, Canoira y Morante, 2009), por esta razón es importante revisar esta variable. En la Tabla 3.12 (Carvalho et al., 2005) se muestran los radios hidratado, no hidratado y energía libre de hidratación de los cationes estudiados. Se puede concluir que los radios hidratados de los cationes estudiados son muy similares y por tanto no fueron encontradas diferencias importantes para los cationes Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y únicamente el catión Al^{3+} muestra algún comportamiento diferente que podría ser debido a su mayor radio hidratado (el cual dificultaría su adsorción por cualquier zeolita que se emplee) o más probable debido al hecho de que el Al^{3+} es parte del marco estructural de todas las zeolitas.

Catión	Radio hidratado (Å)	Radio no hidratado (Å)	Energía libre de hidratación (kJ/mol-ión)
Mn^{2+}	4.38	0.83	-1 745.1
Cd^{2+}	4.26	0.97	-1 802.4
Cr^{3+}	4.61	0.8	-1 797.4
Zn^{2+}	4.3	0.74	-1 917.9
Al^{3+}	4.8	0.53	-531.4

Tabla 3.12: Radios y energía libre de hidratación para Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y Al^{3+}

3.11 Ensayos de lixiviación de zeolitas cargadas con metales en cementos

Para la realización de los ensayos de lixiviación, se usaron las muestras de zeolita XB.01, XB.02 y Tasajeras saturadas con los cationes estudiados, las mismas que fueron extraídas cuidadosamente de las columnas (Como se puede apreciar en la Figura 3.20), colocadas en crisoles codificados; secadas a baja temperatura durante 4 horas (Véase Figura 3.21) y posteriormente mezcladas con cemento, de acuerdo a lo descrito en el Capítulo 2.

Figura 3.20: Fotografía de zeolitas saturadas con metales analizados extraídas de las columnas

Por otro lado, cabe mencionar que se pudo apreciar la presencia de un material blanquecino en algunas de las muestras de agua de contacto analizadas. Para descartar que este material presente alguno de los metales estudiados, se procedió

Figura 3.21: Fotografía de zeolitas saturadas con metales analizados. Cada crisol posee un código para posterior identificación

a recolectar los restos de este material de los tanques en donde se sumergieron las probetas. Posteriormente, se centrifugó en tubos de ensayo obteniéndose suficiente material Figura 3.22 para realizar el posterior análisis por AAS.

Figura 3.22: Fotografía de material blanquecino consolidado después de centrifugación

Después de realizarse el respectivo ataque ácido, se realizó el análisis por AAS, el mismo que confirmó que el material blanquecino no contenía ninguno de los metales estudiados.

3.11.1 Caracterización física de zeolitas cargadas con metales

Los resultados de densidad real se aprecian en la Figura 3.23.

Muestra/Parámetro	XB-01		XB-02		Tasajeras	
Masa (g)	10.115	10.432	9.988	8.831	10.521	10.254
Volumen (cm ³)	3.854	4.037	4.068	3.644	4.210	3.956
Densidad (g/cm ³)	2.62	2.58	2.46	2.42	2.50	2.59
Densidad (valor medio)		2.60		2.44		2.55

Figura 3.23: Resultados de determinación de densidad real de zeolitas cargadas con metales

Las densidades reales de las tres zeolitas cargadas con metales estudiadas son similares, ligeramente menor para la zeolita cargada XB_02.

Los resultados de superficie específica se muestran en la Figura 3.24.

Muestra	Superficie específica (cm ² /g)
XB_01	4157
XB_02	4474
Tasajeras	4002

Figura 3.24: Resultados de ensayo Blaine para la determinación de superficie específica de zeolitas cargadas con metales en cementos

La superficie calculada mediante el ensayo Blaine es ligeramente mayor para la zeolita XB_02 y menor para la zeolita Tasajeras.

3.11.2 Ensayo de puzolanicidad

Los resultados muestran que las zeolitas zeolita XB_01, XB_02 y Tasajeras saturadas, tienen características puzolánicas favorables.

En la Figura 3.25 se puede apreciar que los puntos obtenidos en la curva de ión calcio (expresado como óxido de calcio), están por debajo de la curva de concentración de saturación.

Figura 3.25: Gráfica de resultados de puzolanicidad de zeolitas analizadas

Por lo anterior, los materiales analizados pueden ser usados como material aditivo para la elaboración de cementos puzolánicos, en base al criterio establecido por la norma utilizada. Es importante indicar, que no se realizaron análisis duplicados, al obtenerse datos consistentes de puzolanidad entre las muestras analizadas.

3.11.3 Ensayos mecánicos

Los parámetros empleados en la ejecución de los ensayos mecánicos se presentan en la Tabla 3.13.

Parámetro	Tasajeras	XB-01	XB-02	C. REF
Tª Ambiental	19.1	19.1	19.1	19.1
Tª Agua	19.5	19.5	19.5	19.5
Humedad R.%	56.4	56.4	56.4	56.4
Prensa flexión	11271	11271	11271	11271
Prensa compresión	11171	11171	11171	11171
Capilla	1100	1100	1100	1100

Tabla 3.13: Parámetros empleados en ensayos mecánicos

Los resultados de flexión y compresión a 28 días se presentan en la Tabla 3.14.

28 Días	XB-01	C. REF
Arena:	1348.4	1353
nº molde	4363-11	T24
Fecha de montaje:	16-Feb	16-Feb
Hora de montaje:	11:50	11:10
Fecha de rotura:	15-Mar	15-Mar
Hora de rotura:	11:10	11:00
Lecturas flexión		
Lectura 1	36668	3994
Lectura 2	3664	4288
Lectura 3	3691	3815
Masa 1	585.7	589.8
Masa 2	583.5	590.8
Masa3	581.5	590.4
Lecturas compresión		
Lectura 1	8183	9877
Lectura 2	8461	10399
Lectura 3	8268	10138
Lectura 4	8266	9957
Lectura 5	8277	9793
Lectura 6	8379	9825

Tabla 3.14: Resultados de ensayos mecánicos (flexión y compresión) a 28 días

Los resultados de flexión y compresión a 90 días se presentan en la Tabla 3.15.

90 Días	Tasajeras	XB-02	C. REF
Arena:	1349.9	1350.4	1348
nº molde	T26	C17	T13
Fecha de montaje:	16-Feb	16-Feb	16-Feb
Hora de montaje:	11:40	12:05	11:20
Fecha de rotura:	16-may.	16-May	16-May
Hora de rotura:	14:00	14:10	14:20
Lecturas flexión			
Lectura 1	3709	3889	4261
Lectura 2	3752	3753	4021
Lectura 3	3900	4051	4303
Masa 1	564.7	582.6	591.7
Masa 2	562.4	581.3	591.5
Masa3	566.2	578.9	591.6
Lecturas compresión			
Lectura 1	9383	10301	11187
Lectura 2	8818	10182	10835
Lectura 3	8147	9875	11051
Lectura 4	9214	10019	11101
Lectura 5	8614	10040	11186
Lectura 6	9642	10163	11321

Tabla 3.15: Resultados de ensayos mecánicos (flexión y compresión) a 90 días

Las probetas preparadas con las zeolitas XB_01, XB_02 y Tasajeras saturadas con metales superan los ensayos de flexión y compresión a 28 y 90 días, por lo que los materiales zeolíticos pueden perfectamente ser usados en el sector de la construcción.

Estudios complementarios posteriores, como microscopía electrónica por escaneo, han sido desarrollos en investigaciones, como la realizada por Vyšvařil y Bayer (2016) para investigar la microestructura de las pastas de cemento, así como la distribución de tamaño de poro con la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio. Los resultados del estudio son esperanzadores.

3.11.4 Análisis de la calidad de agua de contacto de probetas sumergidas

Los moldes preparados fueron sumergidos totalmente en tanques limpios con 6 litros de agua destilada, de manera independiente. En total, se usaron 5 tanques, correspondientes a los moldes con zeolitas saturadas XB_01, XB_02 y Tasajeras. Además se utilizaron dos tanques con moldes de cemento patrón. Lo anterior, se realizó a fin de contar con muestras control.

La Tabla 3.16 presenta la codificación de los envases plásticos en donde se depositaron las probetas de cemento.

Tanque	Envase de plástico (muestra)
XB_01 28 DÍAS	X1
XB_02 90 DÍAS	X2
TASAJERAS 90 DÍAS	T
CRef P1 (28 días)	P1
CRef P2 (90 días) DÍAS	P2

Tabla 3.16: Correspondencia de codificación entre tanques y probetas de cemento

La Figura 3.26 presenta una fotografía de un tanque con las probetas construidas con cemento y zeolitas saturadas sumergidas en agua.

Los parámetros físicos: temperatura y pH fueron medidos en cada toma de muestra de 50 mL. Este volumen pequeño de agua fue seleccionado a fin de no tener que reponer líquido en los tanques y fue la suficiente cantidad para realizar las mediciones de calidad de agua.

La Tabla 3.17 muestra los registros de pH y temperatura ($^{\circ}\text{C}$), así como los resultados de análisis de Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} y Zn^{2+}

Figura 3.26: Fotografía de probetas sumergidas en tanque de agua

Fecha	Muestra	Temp. (°C)	pH	Cr	Cd	Zn	Mn
24/02/2016	X1_2402	20.1	12.44	0	0	0	0
24/02/2016	X2_2402	20.1	12.49	0	0	0	0
24/02/2016	T_2402	20.4	12.44	0	0	0	0
24/02/2016	P1_2402	20.4	12.55	0	0	0	0
24/02/2016	P2_2402	20.4	12.6	0	0	0	0
2/3/2016	X1_0203	19.3	12.23	0	0	0	0
2/3/2016	X2_0203	19.3	12.34	0	0	0	0
2/3/2016	T_0203	19.7	12.31	0	0	0	0
2/3/2016	P1_0203	19.8	12.48	0	0	0	0
2/3/2016	P2_0203	19.6	12.42	0	0	0	0
9/3/2016	X1_0903	19.7	12.43	0	0	0	0
9/3/2016	X2_0903	20.3	12.4	0	0	0	0
9/3/2016	T_0903	19.9	12.35	0	0	0	0
9/3/2016	P1_0903	20.2	12.33	0	0	0	0
9/3/2016	P2_0903	20.1	12.39	0	0	0	0
16/03/2016	X1_1603	20	12.27	0	0	0	0
16/03/2016	X2_1603	20.4	12.3	0	0	0	0
16/03/2016	T_1603	20.4	12.23	0	0	0	0
16/03/2016	P1_1603	21	12.43	0	0	0	0
16/03/2016	P2_1603	20.6	12.47	0	0	0	0
23/03/2016	P2_2303	20.9	12.61	0	0	0	0
23/03/2016	X2_2303	20.6	12.45	0	0	0	0
23/03/2016	T_2303	20.6	12.31	0	0	0	0
30/03/2016	P2_3003	20.9	12.55	0	0	0	0
30/03/2016	X2_3003	20.8	12.38	0	0	0	0
30/03/2016	T_3003	20.6	12.28	0	0	0	0
6/4/2016	P2_0604	21	12.56	0	0	0	0
6/4/2016	X2_0604	20.9	12.36	0	0	0	0
6/4/2016	T_0604	20.5	12.27	0	0	0	0
13/4/2016	P2_1304	20.7	12.61	0	0	0	0
13/4/2016	X2_1304	20.8	12.36	0	0	0	0
13/4/2016	T_1304	20.3	12.27	0	0	0	0
20/4/2016	P2_2004	20.7	12.63	0	0	0	0
20/4/2016	X2_2004	20.8	12.46	0	0	0	0
20/4/2016	T_2004	20.4	12.33	0	0	0	0
27/4/2016	P2_2704	20.8	12.46	0	0	0	0
27/4/2016	X2_2704	20.4	12.33	0	0	0	0
27/4/2016	T_2704	20.8	12.46	0	0	0	0
4/5/2016	P2_0405	20.5	12.41	0	0	0	0
4/5/2016	X2_0405	20.4	12.25	0	0	0	0
4/5/2016	T_0405	20.2	12.14	0	0	0	0
11/5/2016	P2_1105	20.9	12.58	0	0	0	0
11/5/2016	X2_1105	20.8	12.21	0	0	0	0
11/5/2016	T_1105	20.4	12.15	0	0	0	0

Tabla 3.17: Registro de pH y temperatura (°C) de agua de contacto (in-situ) y resultados de análisis de laboratorio de agua

Las Figuras 3.27 y 3.28 muestran un resumen gráfico de los resultados analíticos de laboratorio del agua de contacto con las muestras lixiviadas para los cationes de interés en cada uno de los tanques usados en el ensayo, a modo de referencia, ya que se obtienen absorbancias negativas (ruido de fondo). El catión Aluminio no fue analizado, ya que este elemento es parte de la estructura zeolítica y además no se considera un elemento nocivo para la salud humana en las concentraciones analizadas.

(a) Catión Manganeso (II)

(b) Catión Cadmio (II)

Figura 3.27: Gráfica de resultados analíticos de laboratorio del agua de contacto de muestras lixiviadas para los cationes: Mn (II), Cd (II).

Como se puede apreciar en las Figuras 3.27 y 3.28, existe dispersión de los datos de concentraciones de los cationes analizado a través del tiempo (en el período comprendido entre el 24 de febrero y 11 de mayo de 2016), especialmente para Cd

(a) Catión Cromo (III)

(b) Catión Zinc (II)

Figura 3.28: Gráfica de resultados analíticos de laboratorio del agua de contacto de muestras lixiviadas para los cationes: Cr (III), Zn (II).

(II), Zn (II) y Cr (III), en donde esto es más evidente. Adicionalmente, se puede apreciar que las concentraciones de los patrones usados como material de referencia en el ensayo también tienen un comportamiento aleatorio, lo que hace concluir que no existió ningún tipo de contaminación cruzada y que efectivamente no existió lixiviación de metales en ninguno de los tanques.

3.12 Conclusiones

El análisis geoestadístico realizado con la base de datos de muestras de rocas zeolíticas que ha sido recopilado, evidencia que existe una gran variabilidad local (efecto pepita mayor al 25 % de la máxima varianza encontrada) debido a la alta variabilidad mineralógica presente típicamente en los depósitos vulcano-sedimentarios.

La presencia/ausencia de los picos $2\theta = 9,8^\circ$ y $2\theta = 22,2^\circ$ de los difractogramas de las rocas zeolíticas, principalmente, tras el aumento de temperatura (más allá de los 300°C), es fundamental para identificar a la zeolita como clinoptilolita o heulandita. La visualización de la dinámica de cambio de los picos de los difractogramas es particularmente sencilla mediante el análisis del gradiente raster de distancias de difracción obtenido por medio de la ejecución de análisis de difracción de rayos X in-situ. En base al análisis anterior, las zeolitas XB_01 y XB_02 son heulanditas y la zeolita Tasajeras es clinoptilolita.

El criterio de que un ratio $\text{Si}/\text{Al} > 4$ define a una zeolita como clinoptilolita, en la presente tesis no se cumple por cuanto con la muestra XB_01 se obtuvo un ratio de 4,57 usando la técnica de FRX. Sin embargo, también es cierto que existen diferencias en el cálculo del ratio Si/Al obtenido mediante las técnicas de ICP y/o gravimetría.

La capacidad de intercambio catiónico fue determinada por tres métodos. Para la ejecución del método establecido en la norma Cubana 626 no es necesario el uso de equipo instrumental, de ahí su ventaja. Como se comentó en el capítulo anterior, el empleo de tres métodos permite llegar a conocer la incertidumbre experimental.

El resultado de la ejecución de los ensayos de columnas de intercambio catiónico y curvas de ruptura, permite concluir, mediante el análisis del parámetro LUB, que los cationes con número de oxidación 2 (Mn^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+}) son intercambiados de mejor manera por las tres tobas zeolíticas estudiadas que los cationes con número de oxidación 3 (Cr^{3+} y Al^{3+}).

El uso de tobas zeolíticas para tratamiento de AMD muestra que las zeolitas heulanditas de Ecuador tienen, en general, un aceptable rendimiento a bajas concentraciones (menores a 20 mg/L) para Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} .

Los ensayos de lixiviación de zeolitas naturales cargadas con metales en cementos muestran resultados positivos debido a que no se evidencia presencia de los cationes analizados en el agua de contacto de las probetas sumergidas durante el tiempo que duró el ensayo (aproximadamente tres meses).

Referencias

- Alver, Burcu Erdoğan, Meryem Sakizci y Ertuğrul Yörükoğullari (2010). “Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study”. En: *Journal of thermal analysis and calorimetry* 100.1, págs. 19-26.
- Calvo, Benjamin, Laureano Canoira y Fernando Morante (2009). “Continuous elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H^+ , and NH_4^+ from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites”. En: *Journal of hazardous materials* 166.2, págs. 619-627.
- Carvalho, W. A. et al. (2005). “Uses of brazilian natural zeolite in the removal of toxic metal cations from wastewater”. En: *Studies in Surface Science and Catalysis* 158, Part B, págs. 2105-2112.
- Elaipoulos, K., Th. Perraki y E. Grigoropoulou (2008). “Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece”. En: *Microporous and Mesoporous Materials* 112.1, págs. 441-449.
- Machiels, Lieven (2010). “La Roca Mágica-Zeolite occurrence and genesis in the Late Cretaceous Cayo arc of Coastal Ecuador”. Tesis doct. Department of Earth y Environmental Sciences. Division of Geology. KU LEUVEN. DOI: <https://lirias.kuleuven.be/handle/123456789/284432>.
- MAE (2015). *Registro Oficial No. 387*.
- Margeta, Karmen et al. (2015). “The potential of clinoptilolite-rich tuffs from Croatia and Serbia for the reduction of toxic concentrations of cations and anions in aqueous solutions”. En: *Applied Clay Science* 116, págs. 111-119.
- Vyšvařil, Martin y Patrik Bayer (2016). “Immobilization of Heavy Metals in Natural Zeolite-blended Cement Pastes”. En: *Procedia Engineering* 151, págs. 162-169.
- Wendlandt, Wesley William (1986). *Thermal methods of analysis*. Wiley-Interscience. New York.
- Younger, Paul L, SA Banwart y Robert S Hedin (2002). *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Vol. 5. Springer Science & Business Media.

Capítulo 4

CONCLUSIONES GENERALES

La caracterización mineralógica de materiales para el tratamiento de drenaje ácido de mina constituye una fase crítica para alcanzar una minería sostenible. En el caso de las tobas zeolíticas, debido a su variabilidad espacial dada por su génesis geológica, esta caracterización es particularmente crítica.

La DRX in-situ (con cámara de reacción), al igual que la aplicación de la metodología de DRX ex-situ (DRX de la muestra de interés antes y después del calentamiento nocturno) constituyen metodologías prácticas para distinguir entre zeolitas clinoptilolita y heulandita. Estas rocas zeolíticas presentan una estructura cristalina similar y lo que les diferencia principalmente son los cationes intercambiables y la relación Si/Al, aunque esto último no constituye un criterio definitivo de clasificación. La relación Si/Al se ha determinado en las tobas zeolíticas mediante el cálculo de parámetros obtenidos en el ensayo de FRX y otros ensayos complementarios.

La termogravimetría constituye otra interesante técnica para la caracterización y definición de una zeolita en una u otra familia. Mediante la comparación de las gráficas obtenidas de este tipo de ensayo, y usando un material conocido como referencia (En el presente caso, la zeolita Tasajeras), se puede llegar a categorizarla en una u otra familia, en base a un criterio de similitud de comportamiento frente al incremento de temperatura.

La norma cubana 626 para la determinación de CIC es una destacada alternativa a otros métodos, puesto que esta metodología no requiere el uso de ningún equipo

instrumental analítico, mientras que otros métodos (como los que fueron usados en la presente tesis) sí lo requieren. Por tanto la norma 626 sería factible ejecutarla en mediciones de campo, al menos en una primera instancia de investigación. Adicionalmente, la norma cubana 626 ocupa un menor tiempo de ejecución en términos operativos y sus resultados son comparables a los métodos instrumentales. A pesar de lo dicho y en base a los resultados obtenidos en la presente tesis, mediante la aplicación de las tres metodologías, se sugiere aplicar las tres opciones metodológicas en futuros estudios con el fin de llegar a tener una idea de la incertidumbre experimental.

El uso de tobas zeolitizadas para tratamiento de agua de mina muestra que éstas tienen un buen rendimiento a bajas concentraciones (menos de 20 mg/L) para los cationes Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} , especialmente para la zeolita clinoptilolita Tasajeras donde el tiempo espacial incrementa en órdenes de 3 a 8 veces en relación con las heulanditas XB.01 y XB.02 de Ecuador. En el caso del catión Al^{3+} , debido al hecho de que este catión constituye parte de la estructura zeolítica, no se encontró ningún resultado positivo en términos de intercambio catiónico en ninguna de las zeolitas analizadas.

Los ensayos en laboratorio de columnas de intercambio catiónico ofrecen una idea clara del rendimiento futuro de las zeolitas para aplicaciones como el tratamiento de drenaje ácido.

La inmovilización de zeolitas cargadas con metales en cementos muestra ser una alternativa factible para este tipo de residuo, al menos para las concentraciones y tipos de cationes analizados ya que las tobas zeolitizadas XB.01, XB.02 y Tasajeras superaron el test de puzolanicidad y los ensayos mecánicos de flexión y compresión, lo que les vuelve aptos como materiales de construcción. Otras pruebas de lixiviación podrían llevarse a cabo en el futuro para complementar la investigación sobre inmovilización de contaminantes en zeolitas naturales bajo otras condiciones.

Dada las condiciones geológicas de Ecuador, por la presencia de depósitos volcano-sedimentarios, la probabilidad de hallazgos de nuevos yacimientos de zeolitas naturales es muy alta. Por lo anterior, las futuras actividades de exploración geológica deberán estar orientadas hacia la búsqueda de zeolitas clinoptilolita y heulandita, en este orden, en las que se ha verificado su rendimiento para el tratamiento de drenaje ácido de mina.

4.1 Líneas de investigación futuras en torno a la presente tesis

A continuación se presenta un listado de las principales líneas de investigación en torno a la presente tesis que podrían llevarse a cabo en el futuro:

- Exploración geológica para la búsqueda de zeolitas naturales en el territorio ecuatoriano, usando sensores remotos multiespectrales, en las áreas de afinidad volcano-sedimentario, complementada con otras técnicas de exploración.
- Análisis del rendimiento de zeolitas naturales tipo clinoptilolita para el tratamiento de drenaje ácido de roca/mina en condiciones de campo.
- Estudio de lixiviación de zeolitas naturales tipo clinoptilolita cargadas con metales en cementos mediante otras metodologías empleadas en la investigación de lixiviación de metales pesados en suelos contaminados.
- Estudio de la capacidad de intercambio catiónico de zeolitas naturales con cationes menos frecuentes como los relacionados con tierras raras.

Bibliografía

- Ahmadi, Babak y Mohammad Shekarchi (2010). “Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material”. En: *Cement and Concrete Composites* 32.2, págs. 134-141.
- Alberti, Alberto et al. (1997). “Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names”. En: *The Canadian Mineralogist* 35, págs. 1571-1606.
- Alghanmi, Shorouq I et al. (2015). “Acid leaching of heavy metals from contaminated soil collected from Jeddah, Saudi Arabia: kinetic and thermodynamics studies”. En: *International Soil and Water Conservation Research* 3.3, págs. 196-208.
- Alver, Burcu Erdoğan, Meryem Sakizci y Ertuğrul Yörükoğullari (2010). “Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study”. En: *Journal of thermal analysis and calorimetry* 100.1, págs. 19-26.
- Armbruster, Thomas (1993). “Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K”. En: *American Mineralogist* 78, págs. 260-264.
- Ashraf, Muhammad Aqeel et al. (2015). *Environmental Impacts of Metallic Elements: Speciation, Bioavailability and Remediation*. Singapore: Springer Singapore.
- Baerlocher, Ch, Lynne B McCusker y David H Olson (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier.

- Barger, Gregory M et al. (2001). "Use of Raw or Processed Natural Pozzolans in Concrete". En:
- Benitez, Stalin (1995). "Evolution géodynamique de la province côtière sud-équatorienne au Crétacé supérieur-Tertiaire". Tesis doct. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- Bourdon, Erwan et al. (2003). "Magmatic response to early aseismic ridge subduction: the Ecuadorian margin case (South America)". En: *Earth and Planetary Science Letters* 205.3, págs. 123-138.
- British Geological Survey (2000). *Evaluación de Distritos Mineros en el Ecuador. Depósitos porfídicos y epi-mesotermiales relacionados con intrusiones de la Cordillera del Ecuador*. Vol. 4. PRODEMINCA.
- Brookins, Douglas G (1988). *Eh-pH diagrams for geochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Bullen, Chris et al. (2003). "Wheal Jane mine water active treatment plant- design, construction and operation". En: *Land Contamination & Reclamation* 11.2, págs. 245-252.
- Calvo, Benjamin, Laureano Canoira y Fernando Morante (2009). "Continuous elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H^+ , and NH_4^+ from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites". En: *Journal of hazardous materials* 166.2, págs. 619-627.
- Cardno (2016). *Actualización del Estudio de Impacto Ambiental del proyecto minero Fruta del Norte, para la fase de Explotación e Inclusión de las Fases de Beneficio, Fundición y Refinación de minerales metálicos*. Inf. téc. 10480914. http://www.lundingold.com/i/pdf/eia-2016-esp/EIA_FDN.pdf. Aurelian Ecuador S.A.
- Carvalho, W. A. et al. (2005). "Uses of brazilian natural zeolite in the removal of toxic metal cations from wastewater". En: *Studies in Surface Science and Catalysis* 158, Part B, págs. 2105-2112.
- Costafreda, Jorge Luis (2008). "Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería)". Tesis doct. Minas.

- Cuban National Bureau of Standards (2008). *Cuban standard 626, Zeolitas Naturales, Determinación De La Capacidad De Intercambio Catiónico Total, Método Del Cloruro De Amonio*.
- Dell'Agli, G et al. (1999). "Dilatometry of Na-, K-, Ca-and NH₄-clinoptilolite". En: *Thermochimica Acta* 336.1, págs. 105-110.
- Doula, Maria K (2009). "Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form". En: *Water Research* 43.15, págs. 3659-3672.
- Eckenfelder, William Wesley (1999). *Industrial water pollution control*. 3rd. Richmond: McGraw-Hill.
- Elaiopoulos, K., Th. Perraki y E. Grigoropoulou (2008). "Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece". En: *Microporous and Mesoporous Materials* 112.1, págs. 441-449.
- Evans, Luke, David Ross y Brenna Scholey (2014). *Technical Report on the Mineral Resource Estimate, Fruta del Norte Project, Ecuador*. Inf. téc. RPA Inc. DOI: http://www.lundingold.com/i/pdf/technical-reports/2014_10_21_Technical_Report.pdf.
- Feng, D, C Aldrich y H Tan (2000). "Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange". En: *Minerals Engineering* 13.6, págs. 623-642.
- Fu, Fenglian y Qi Wang (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review". En: *Journal of environmental management* 92.3, págs. 407-418.
- Garcés, Daniel (2013). "Caracterización mineralógica del depósito de zeolitas naturales en el río Guaraguau (Isidro Ayora, provincia del Guayas) y su aplicación en la remoción de amonio en aguas residuales". En: *ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL*. DOI: <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/24645>.

- Giannetto, Giuseppe, Arturo Montes y Gerardo Rodríguez (1990). *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Ed. por Editorial Innovación Tecnológica.
- Güvenir, Özge (2005). "Synthesis and characterization of clinoptilolite". Tesis de lic. Middle East Technical University, Turkey.
- Hedenquist, Jeffrey W, A Arribas y Eliseo Gonzalez-Urien (2000). "Exploration for epithermal gold deposits". En: *Reviews in Economic Geology* 13.2, págs. 45-77.
- Inc., RPA (2016). *Technical Report on Feasibility Study Technical Report on Feasibility Study, Fruta del Norte, Ecuador*. Inf. téc. NI 43-101.
- International Centre for Diffraction Data (1986). *Mineral Powder Diffraction File*.
- Johnson, D. Barrie y Kevin B. Hallberg (2005). "Acid mine drainage remediation options: a review". En: *Science of the total environment* 338.1, págs. 3-14.
- Kang, So-Young et al. (2004). "Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater". En: *Chemosphere* 56.2, págs. 141-147.
- Kesraoui, Sabéha, Christopher R. Cheeseman y Roger Perry (1994). "Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals s effluents". En: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 59.2, págs. 121-126.
- Krolo, Petar et al. (2005). "Hydration and leaching of the cement-zeolite composite". En: *Ceramics- Silikaty* 49.3, págs. 213-219.
- Lipiec, Ignacy, David Ross y Juleen Brown (2016). *Technical Report on Feasibility Study, Fruta del Norte project, Ecuador*. Inf. téc. RPA Inc.
- Litherland, Martin, John A Aspen y Richard A Jemielita (1994). *The metamorphic belts of Ecuador*. Vol. 11. British Geological Survey.
- Llamas Borrajo, Juan, Eduardo de Miguel García y J. Laureano Canoira López (1998). *Quimiometría y métodos instrumentales de análisis*. Universidad Politécnica de Madrid, Departamento de Ingeniería Química y Combustibles.

- Lottermoser, Bernd (2010). *Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts*. Springer Science & Business Media.
- Machiels, Lieven (2010). “La Roca Mágica-Zeolite occurrence and genesis in the Late Cretaceous Cayo arc of Coastal Ecuador”. Tesis doct. Department of Earth y Environmental Sciences. Division of Geology. KU LEUVEN. DOI: <https://lirias.kuleuven.be/handle/123456789/284432>.
- Machiels, Lieven, Fernando Morante y Laureano Canoira (2008). “Zeolite mineralogy of the Cayo formation in Guayaquil, Ecuador”. En: *Applied Clay Science* 42.1, págs. 180-188.
- MAE (2015). *Registro Oficial No. 387*.
- Mamberti, Marc et al. (2003). “Accreted fragments of the Late Cretaceous Caribbean-Colombian Plateau in Ecuador”. En: *Lithos* 66.3, págs. 173-199.
- Margeta, Karmen et al. (2015). “The potential of clinoptilolite-rich tuffs from Croatia and Serbia for the reduction of toxic concentrations of cations and anions in aqueous solutions”. En: *Applied Clay Science* 116, págs. 111-119.
- Miller, James N. y Jane C. Miller (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Prentice Hall.
- Misaelides, Panagiotis et al. (2012). *Natural microporous materials in environmental technology*. Vol. 362. Springer Science & Business Media.
- Montero-Lorenzo, JM y B Larraz-Iribas (2008). *Introducción a la Geoestadística Lineal*. A Coruna: Editorial Netbiblo.
- Morante Carballo, Fernando Enrique (2004). “Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones”. Tesis doct. ETSI Minas, Universidad Politécnica de Madrid. DOI: <http://oa.upm.es/740/1/06200413.pdf>.
- Motsi, Tafadzwa (2010). “Remediation of acid mine drainage using natural zeolite”. En:

- Mozgawa, W, M Krol y W Pichor (2009). "Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites". En: *Journal of Hazardous Materials* 168.2, págs. 1482-1489.
- Olías, Manuel y José Miguel Nieto (2015). "Background Conditions and Mining Pollution throughout History in the Río Tinto (SW Spain)". En: *Environments* 2.3, págs. 295-316.
- Ordóñez, Martha (2006). *Micropaleontología Ecuatoriana*. 1ra ed. Índice Taxonómico, Índice de Figuras. Ecuador: Centro de Investigaciones Geológicas de Guayaquil.
- Ostroski, Indianara C et al. (2009). "A comparative study for the ion exchange of Fe (III) and Zn (II) on zeolite NaY". En: *Journal of Hazardous Materials* 161.2, págs. 1404-1412.
- Pabalan, Roberto T y F Paul Bertetti (2001). "Cation-exchange properties of natural zeolites". En: *Reviews in mineralogy and geochemistry* 45.1, págs. 453-518.
- Pebesma, E. (2004). "Multivariable geostatistics in S: the gstat package". En: *Computers & Geosciences* 30, págs. 683-691.
- Porras, Maria y Alma Deloya Martínez (2012). "Tratamiento de desechos del cianuro por biorremediación." En:
- R Core Team. *R Language Definition*. Draft. R Core Team.
- R Development Core Team (2006). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. ISBN 3-900051-07-0. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. URL: <http://www.R-project.org>.
- (2013). *R: A language and environment for statistical computing*. <http://www.R-project.org>. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing.
- Renard, D. et al. (2014). "RGeostats: The Geostatistical package 10.0.8." En: *MINES ParisTech*. Free download from: <http://cg.ensmp.fr/rgeostats>.

Ribeiro Jr., P.J. y P.J. Diggle (2001). “geoR: a package for geostatistical analysis”. En: *R-NEWS* 1.2, págs. 15-18. ISSN: 1609-3631. URL: <http://cran.R-project.org/doc/Rnews>.

Rosell, M, R Galloso y B Calvo (2006). “Zeolita como aditivo mineral activo en hormigones de altas prestaciones”. En: *Boletín Geológico y Minero* 117.4, págs. 783-792.

Ryan, Peter (2014). *Environmental and Low Temperature Geochemistry*. Ed. por Ltd. John Wiley & Sons. WILEY Blackwell.

Spitz, Karlheinz y John Trudinger (2008). *Mining and the environment: from ore to metal*. Taylor & Francis.

Taffarel, Silvio Roberto y Jorge Rubio (2009). “On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites”. En: *Minerals Engineering* 22.4, págs. 336-343.

Testa, Stephen M. (2014). *Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils: Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation*. Ed. por James Jacobs. Wiley Online Library.

Townsend, Rodney P y Risto Harjula (2002). “Ion exchange in molecular sieves by conventional techniques”. En: *Post-Synthesis Modification I*. Springer, págs. 1-42.

UNE-EN 196-1: 2005 Método de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas. AENOR.

UNE-EN 196-5:2011 Método de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para los cementos puzolánicos. AENOR.

Vilema, Washington (2004). *Corte geológico Río Guaraguau*. Inf. téc. Centro de Investigaciones Geológicas Guayaquil.

Vyšvařil, Martin y Patrik Bayer (2016). “Immobilization of Heavy Metals in Natural Zeolite-blended Cement Pastes”. En: *Procedia Engineering* 151, págs. 162-169.

- Wendlandt, Wesley William (1986). *Thermal methods of analysis*. Wiley-Interscience. New York.
- Westholm, Lena Johansson, Eveliina Repo y Mika Sillanpää (2014). “Filter materials for metal removal from mine drainage, A review”. En: *Environmental Science and Pollution Research* 21.15, págs. 9109-9128.
- Wickham, Hadley y Winston Chang (2009). *ggplot2: An implementation of the Grammar of Graphics. R package version 0.8. 3*.
- Young, CA y TS Jordan (1995). “Cyanide remediation: current and past technologies”. En: *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*. Kansas State University: Manhattan, KS, págs. 104-129.
- Younger, Paul L, SA Banwart y Robert S Hedin (2002). *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Vol. 5. Springer Science & Business Media.

Listado de Acrónimos

AAS	Espectrofotometría de Absorción Atómica.
ACI	Association Concrete Internacional.
AMD	Drenaje Ácido de Mina.
AP	Potencial de Acidez.
ATG	Análisis Termogravimétrico.
BET	Brunauer Emmett Teller.
CCC	Cordillera Chongón-Colonche.
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico.
DRX	Difracción de Rayos X.
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral.
ETSIME	Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía.
FDN	Fruta del Norte.
FRX	Fluorescencia de Rayos X.
HEU	Heulandita.
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente.
IZA	International Zeolitic Association.

LOEMCO	Laboratorio Oficial para Ensayo de Materiales de Construcción.
LUB	Longitud del lecho no usado.
MSDS	Hoja de datos de seguridad del material.
NP	Potencial de Neutralización.
PAG	Potencialmente Generadora de Ácido.
UPM	Universidad Politécnica de Madrid.
UV-VIS	Ultravioleta visible.

Apéndice A

APÉNDICES

A.1 Muestras de roca de residuo: ubicación

ID Muestra	Profundidad		Litología	Ubicación
	Desde (m)	Hasta (m)		
CP-07-125	377,9	380,7	Intrusiva	Área donde se implantará la Mina Subterránea
CP-08-232	211	214	Intrusiva	
CP-06-069-289-292.1	289	292,1	Vena	
CP-08-211-407-410	407	410	Vena	
CP-08-213	325,2	328,2	Vena	
CP-06-057-358.56-361	358,56	361	Vena de Brecha Hidrotermal	
CP-07-135	510	512,13	Intrusiva	
CP-08-201-403.8-406.8	403,8	406,8	Intrusiva	
CP-06-053-265.36-268.6	265,36	268,6	Brecha Freatomagmática	
CP-07-100-221-224	221	224	Vena de Brecha Hidrotermal	
CP-08-206-201.85-204.65	201,85	204,65	Vena de Brecha Hidrotermal	
CP-07-137-133.67-136.5	133,67	136,5	Vena de Brecha Hidrotermal	
CP-06-069-313-316	313	316	Vena	
CP-08-211-345-348	345	348	Vena	
CP-08-211-305.3-308.3	305,3	308,3	Vena	
CP-06-069-193.55-196.65	193,55	196,65	Brecha Hidrotermal	
CP-06-069-236.35-239.35	236,35	239,35	Brecha Hidrotermal	
CP-06-069-254-257	254	257	Brecha Hidrotermal	
CP-06-060	192,3	195	Vena de Brecha Hidrotermal	
CP-08-227	144,65	147,65	Vena de Brecha Hidrotermal	
CP-08-235-259.38-262.38	259,38	262,38	Vena de Brecha Hidrotermal	
CP-06-053-349.5-352.5	349,5	352,5	Brecha Freatomagmática	
CP-07-126	253	256	Brecha Freatomagmática	
CP-07-130	313,87	316,87	Brecha Freatomagmática	

Figura A.1: Localización de muestras representativas de la roca de residuo que se generará en el proyecto FDN. Tomado de Cardno (2016).

A.2 Muestras de roca de residuo: resultados

ID Muestra	pH	TIC	Equiv. CaCO ₃	Total S	Sulfat o	Azifre Diff.	AP	NP Modifi cado	NP neto	Sobek NP/AP	CaCO ₃ NP/AP	Prueb a Fizz	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th
--	--	% TIC	kg CaCO ₃ 3/t	% S	% S	% S	kg CaCO ₃ 3/t	kg CaCO ₃ 3/t	kg CaCO ₃ 3/t	Propor cion	Visual		ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppb	ppm
CP-07-125	6.54	0.04	3.3	5.16	0.07	5.09	159.1	5.5	-153.6	0.03	0	Ningun o	4.18	93.88	230.08	532.4	7503	5.5	15.5	553	4.37	212.5	0.1	315.8	0.9
CP-08-232	7.61	0.01	0.8	1.4	0.07	1.33	41.6	2.9	-38.7	0.07	0	Ningun o	1.23	12.07	12.44	7.9	1794	4.4	2.3	88	1.26	108.6	0.1	384.7	0.6
CP-06-069-289-292.1	7.07	0.03	2.5	1.31	0.02	1.29	40.3	5	-35.4	0.12	0.1	Ningun o	5.89	10.72	29.54	7.4	1457	4.1	3.1	87	1.34	75.1	0.1	620.7	0.5
CP-08-211-407-410	8.4	0.19	15.8	1.04	0.01	1.03	32.2	16	-16.2	0.5	0.5	Leve	2.46	49.84	17.49	3.9	14006	4	2.1	508	1.08	35.3	0.1	9737.5	0.4
CP-08-213	8.55	0.24	20	1.83	0.01	1.82	56.9	20	-36.9	0.35	0.4	Leve	1.8	16.82	7.75	6	6743	2.8	2.9	595	1.85	55	0.1	1295.7	0.6
CP-06-057-358-361	7.85	1.07	89.2	4.11	0.04	4.07	127.2	91.5	-35.7	0.72	0.7	Moder ado	10.18	429.78	8298.5	14300	39395	3	4	17300	3.1	367.5	0.1	1704.9	0.5
CP-07-135	7.4	0.55	45.8	4.42	0.15	4.27	133.4	39.4	-94	0.3	0.3	Leve	11.75	116.69	813.01	3051.4	9068	2.9	14.2	21800	4.05	302.9	0.3	3776.5	1.5
CP-08-201-403.8-406.8	8.23	0.59	49.2	3.14	0.02	3.12	97.5	47.3	-50.2	0.48	0.5	Moder ado	1.04	50.84	1000.5	1569.3	4485	2.3	5.1	13500	2.69	187.9	0.1	188.4	0.6
CP-06-053-265-36-268.6	7.12	0.14	11.7	2.78	0.03	2.75	85.9	12.9	-73.1	0.15	0.1	Leve	4.93	101.69	745	1952.3	8871	3.3	6.1	479	2.42	292.1	0.1	265.9	0.4
CP-07-100-221-224	8.08	0.01	0.8	0.08	0.02	0.06	1.9	4.5	2.6	2.4	0.4	Ningun o	1.15	164.87	173.06	9.3	9915	3	0.6	52	0.24	23.8	0.1	39433	0.3
CP-08-206-201.85-204.65	5.43	0.01	0.8	2.02	0.04	1.98	61.9	2.6	-59.3	0.04	0	Ningun o	7.16	35.01	101.29	22.2	3947	3.9	5.7	64	1.85	339.6	0.1	3029.3	0.2
CP-07-137-133.67-136.5	7.34	0.01	0.8	0.63	0.04	0.59	18.4	3.2	-15.2	0.17	0	Leve	5.22	46.16	31.34	8.7	5497	5.7	2.8	119	0.93	120.6	0.1	1770.1	0.2
CP-06-069-313-316	7.74	0.17	14.2	0.41	0.01	0.41	12.8	14.4	1.5	1.12	1.1	Leve	2.63	8.21	27.24	9.5	3813	4.4	1.1	166	0.54	35.8	0.1	3463.3	0.1
CP-08-211-345-348	8.11	3.45	287.5	0.1	0.14	0.01	0.3	289.9	289.9	927.68	920	Fuerte	0.73	4.17	11.67	3.3	15256	2.5	0.9	3515	0.19	7.5	0.1	22572.4	0.1
CP-08-211-305.3-308.3	6.72	0.01	0.8	2.8	0.03	2.77	86.6	3.7	-82.8	0.04	0	Ningun o	5.17	61.04	23.56	46	15995	6.8	13.5	876	3.3	224.3	0.1	413.1	0.4
CP-06-069-193.55-196.65	7.95	0.99	82.5	2.86	0.02	2.84	88.8	87.3	-1.5	0.98	0.9	Moder ado	1.12	15.7	4.69	64.6	660	2.1	15.6	2484	3.73	11.5	0.1	158.8	1.3
CP-06-069-236-35-239.35	7.92	0.09	7.5	1.49	0.02	1.47	45.9	9.7	-36.3	0.21	0.2	Leve	1.94	27.58	61.89	415.6	4133	3.4	4.1	253	1.36	140.3	0.1	1300.4	0.6
CP-06-069-254-257	5.97	0.01	0.8	2.28	0.04	2.24	70	1.6	-68.4	0.02	0	Ningun o	1.49	40.48	28.75	8.4	2958	5.1	4.8	56	2.05	82.7	0.1	1258.7	0.4
CP-06-060	3.81	0.01	0.8	1.44	0.1	1.34	41.9	1.1	-40.8	0.03	0	Ningun o	8.65	57.88	266.85	53.6	4155	3.3	6	76	1.46	295	0.1	3151.4	0.3
CP-08-227	6.21	0.01	0.8	1.43	0.11	1.32	41.3	0.4	-40.9	0.01	0	Ningun o	1.83	27.38	59.59	3.5	9542	3.1	5.4	35	1.25	104.3	0.1	1237.5	0.2
CP-08-235-259-38-262.38	6.94	0.02	1.7	2.89	0.03	2.86	89.4	3.2	-86.2	0.04	0	Ningun o	2.55	72.84	1107.9	1422.4	20065	2.3	5.4	717	2.49	445	0.1	6801.1	0.3
CP-06-053-349.5-352.5	8.15	0.94	78.3	2.75	0.02	2.73	85.3	80.3	-5	0.94	0.9	Moder ada	2.08	32.94	204.78	649	1948	2.3	7	6740	2.57	300.1	0.1	733.3	0.5
CP-07-126	7.53	0.2	16.7	2.55	0.04	2.51	78.4	16	-62.4	0.2	0.2	Leve	2.47	57.36	36.48	157.4	5912	3.2	5.3	2801	2.41	460	0.1	1976.4	0.4
CP-07-130	7.91	0.36	30	3.01	0.03	2.98	93.1	31	-62.1	0.33	0.3	Leve	1.15	47.08	130.79	479.8	7717	3.1	5	6317	2.73	385	0.1	3680.8	0.4

Figura A.2: Resultados de las muestras representativas de la roca de residuo que se generará en el proyecto FDN. Parte 1. Tomado de Cardno (2016).

ID Muestra	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W	Sc	Ti	S	Hg	Se	Te	Ga
CP-07-125	112,3	2,96	5	0,28	13	0,27	0,057	3,5	114	0,09	12,7	0,001	20	0,7	0,014	0,49	0,2	1,5	1,27	5,02	363	5,7	0,21	1,3
CP-08-232	30,1	0,04	1,88	0,02	3	0,14	0,027	5,3	99,6	0,01	30,1	0,001	20	0,2	0,007	0,16	0,1	0,4	1,73	1,19	454	0,4	0,02	0,6
CP-06-069-289-292.1	19	0,06	1,19	0,02	3	0,21	0,041	5,5	140,6	0,02	25	0,001	20	0,21	0,009	0,15	0,2	0,4	0,49	1,11	242	0,4	0,02	0,6
CP-08-211-407-410	18,6	0,05	2,33	0,02	3	0,69	0,031	3	98,7	0,01	25,3	0,001	20	0,17	0,012	0,12	0,2	0,4	0,25	1,04	581	0,8	0,23	0,4
CP-08-213	27,3	0,07	1,17	0,02	2	0,84	0,045	4,3	62,1	0,02	27,4	0,001	20	0,27	0,018	0,19	0,1	0,6	0,27	1,78	168	0,2	0,07	0,6
CP-06-057-358-56-361	29,1	97,39	18,05	0,03	6	2,47	0,062	8	134,5	0,05	19,9	0,001	20	0,35	0,01	0,25	0,3	0,8	0,39	4,19	3517	5,3	1,81	1,2
CP-07-135	19,4	20,68	4,22	0,25	20	0,52	0,086	2,5	88,4	0,34	9,9	0,002	20	0,73	0,011	0,37	0,2	1,8	0,69	4,23	484	3,8	1,35	1,9
CP-08-201-403-8-406.8	26,7	10,98	1,79	0,02	6	1,21	0,083	4,3	43,3	0,04	20,2	0,001	20	0,31	0,014	0,22	0,6	0,8	0,24	3,05	175	1,4	0,39	0,7
CP-06-053-265-36-288.6	17,7	13,52	4,14	0,34	6	0,62	0,062	5	92,9	0,02	54,7	0,001	20	0,31	0,006	0,24	0,2	0,8	2,8	2,69	2265	2	1,65	0,8
CP-07-100-221-224	28,9	0,14	12,09	0,07	7	0,22	0,088	8,8	108,8	0,02	349,8	0,001	20	0,32	0,009	0,26	0,5	0,6	0,56	0,08	14216	12,6	0,55	1,4
CP-08-206-201-85-204.65	24,7	0,24	2,93	0,03	4	0,15	0,047	2,7	75,1	0,01	21	0,001	20	0,28	0,009	0,23	0,2	0,3	1,23	1,9	695	0,7	0,39	0,7
CP-07-137-133-67-136.5	27,1	0,12	2,86	0,02	9	0,19	0,064	3	238	0,02	67,5	0,001	20	0,38	0,011	0,29	0,2	0,4	1,02	0,66	514	0,7	0,2	1,4
CP-06-069-313-316	32,4	0,05	1,7	0,02	2	0,49	0,019	2,4	170	0,01	10,7	0,001	20	0,08	0,003	0,06	0,3	0,1	0,28	0,34	236	0,4	0,1	0,3
CP-08-211-345-348	625,3	0,03	1,09	0,02	2	11,57	0,003	1,4	82,6	0,02	9,1	0,001	20	0,04	0,006	0,03	0,2	0,2	0,06	0,1	658	0,4	0,25	0,2
CP-08-211-305-3-308.3	12	0,16	7,5	0,15	53	0,17	0,057	2,2	65,8	0,68	13,1	0,001	20	0,86	0,011	0,18	0,3	4,6	0,53	2,76	340	1,2	0,68	2,5
CP-06-069-193-55-196.65	57,6	0,03	0,36	0,34	41	2,98	0,094	15,8	39,2	0,82	33,6	0,001	20	1,15	0,014	0,22	0,5	3,3	0,14	2,34	112	2,5	0,46	3,4
CP-06-069-236-35-239.35	16,8	3,09	6,98	0,02	3	0,41	0,037	6,2	118,1	0,02	29,3	0,001	20	0,2	0,008	0,15	0,1	0,4	2,79	1,26	2167	0,9	0,02	0,6
CP-06-069-254-257	11,5	0,05	2,18	0,02	3	0,09	0,022	3,9	168	0,02	24,7	0,001	20	0,2	0,005	0,15	0,1	0,2	0,61	1,86	580	0,7	0,02	0,6
CP-06-060	26,2	0,43	2,19	0,02	5	0,16	0,041	8,6	103,2	0,02	45,5	0,001	20	0,29	0,011	0,24	0,2	0,5	2,06	1,47	594	1,2	0,32	0,8
CP-08-227	29,4	0,07	2,94	0,02	2	0,08	0,008	2,4	55,3	0,01	27,2	0,001	20	0,3	0,008	0,25	0,1	0,2	1,96	1,26	800	1,5	0,05	0,8
CP-08-235-259-38-262.38	12,1	9,83	7,87	0,02	3	0,14	0,028	3,6	44,4	0,02	22,8	0,001	20	0,3	0,008	0,27	0,2	1	1,25	2,78	514	1,1	0,72	0,6
CP-06-053-349-5-352.5	44	4,21	1,2	0,11	9	2,84	0,086	6,9	38,1	0,08	34,3	0,001	20	0,55	0,005	0,36	0,1	0,8	0,62	2,8	111	0,6	0,13	1,4
CP-07-126	16,6	1,04	6,51	0,07	7	0,55	0,014	4,5	108,1	0,02	59,9	0,001	20	0,36	0,007	0,32	0,1	0,8	2,59	2,59	628	0,7	0,1	0,8
CP-07-130	15,8	2,66	2,43	0,03	7	0,98	0,076	6	111,7	0,02	27,8	0,001	20	0,37	0,009	0,26	0,1	0,8	0,94	2,99	260	0,7	1,77	0,9

Figura A.3: Resultados de las muestras representativas de la roca de residuo que se generará en el proyecto FDN. Parte 2. Tomado de Cardno (2016).

A.3 Superficie BET y volumen de poro

A continuación se presentan las isothermas de sorción de las zeolitas XB.01, XB.02 y Tasajeras.

Figura A.4: Isothermas de sorción de la zeolita XB.01

Figura A.5: Isotermas de sorción de la zeolita XB_02

Figura A.6: Isotermas de sorción de la zeolita Tasajeras

A.4 Resultados de análisis de agua de contacto muestras lixiviadas

Nombre	Fecha	Cation	Conc	Abs
X1_2402	24-Feb	Cd	-0.6979	-0.00001
X1_0203	2-Mar	Cd	-0.7024	-0.00029
X1_0903	9-Mar	Cd	-0.7012	-0.00022
X2_2402	24-Feb	Cd	-0.7014	-0.00023
X2_0203	2-Mar	Cd	-0.7097	-0.00073
X2_0903	9-Mar	Cd	-0.7008	-0.00019
T_2402	24-Feb	Cd	-0.7016	-0.00024
T_0203	2-Mar	Cd	-0.7071	-0.00058
T_0903	9-Mar	Cd	-0.6906	0.00043
P1_2402	24-Feb	Cd	-0.6909	0.00041
P1_0203	2-Mar	Cd	-0.6913	0.00039
P1_0903	9-Mar	Cd	-0.689	0.00053
P2_2402	24-Feb	Cd	-0.6853	0.00075
P2_0203	2-Mar	Cd	-0.6853	0.00075
P2_0903	9-Mar	Cd	-0.6836	0.00086
X1_1603	16-Mar	Cd	-0.72	0.00013
X2_1603	16-Mar	Cd	-0.7086	0.00077
T_1603	16-Mar	Cd	-0.7056	0.00094
P1_1603	16-Mar	Cd	-0.714	0.00047
P2_1603	16-Mar	Cd	-0.7035	0.00106
X2_2803	28-Mar	Cd	-0.6807	0.00235
T_2803	28-Mar	Cd	-0.6772	0.00255
P2_2803	28-Mar	Cd	-0.6831	0.00222
X2_3003	30-Mar	Cd	-0.6854	0.00209
T_3003	30-Mar	Cd	-0.6497	0.0041
P2_3003	30-Mar	Cd	-0.6697	0.00297
X2_0604	6-Apr	Cd	-0.6988	0.00133
T_0604	6-Apr	Cd	-0.6682	0.00306
P2_0604	6-Apr	Cd	-0.6635	0.00332
X2_1304	13-Apr	Cd	-0.6745	0.0027
T_1304	13-Apr	Cd	-0.6699	0.00296
P2_1304	13-Apr	Cd	-0.6584	0.00361
X2_2004	20-Apr	Cd	-0.6694	0.00299
T_2004	20-Apr	Cd	-0.6725	0.00281
P2_2004	20-Apr	Cd	-0.6423	0.00452
P2_2704	27-Apr	Cd	-0.747	0.00003
X2_2704	27-Apr	Cd	-0.7507	-0.00017
T_2704	27-Apr	Cd	-0.74	0.0004
P2_0405	4-May	Cd	-0.7678	-0.00109
X2_0405	4-May	Cd	-0.7442	0.00017
T_0405	4-May	Cd	-0.7299	0.00094
P2_1105	11-May	Cd	-0.7049	0.00228
X2_1105	11-May	Cd	-0.7182	0.00157
T_1105	11-May	Cd	-0.7037	0.00234
X1_2402	24-Feb	Cr	-0.2045	0.00013
X1_0203	2-Mar	Cr	-0.2316	0.00001
X1_0903	9-Mar	Cr	-0.2407	-0.00004
X2_2402	24-Feb	Cr	-0.2221	0.00005
X2_0203	2-Mar	Cr	-0.3069	-0.00035

Figura A.7: Resultados de análisis de agua de contacto muestras lixiviadas. Parte 1.

Nombre	Fecha	Cation	Conc	Abs
X2_0903	9-Mar	Cr	-0.2696	-0.00017
T_2402	24-Feb	Cr	-0.2332	0
T_0203	2-Mar	Cr	-0.3299	-0.00046
T_0903	9-Mar	Cr	-0.2331	0
P1_2402	24-Feb	Cr	-0.3299	-0.00046
P1_0203	2-Mar	Cr	-0.2357	-0.00001
P1_0903	2-Mar	Cr	-0.3034	-0.00033
P2_2402	24-Feb	Cr	-0.3278	-0.00045
P2_0203	2-Mar	Cr	-0.2679	-0.00017
P2_0903	9-Mar	Cr	-0.3193	-0.00041
X1_1603	16-Mar	Cr	0.0536	0.00136
X2_1603	16-Mar	Cr	-0.0004	0.00119
T_1603	16-Mar	Cr	-0.0309	0.00109
P1_1603	16-Mar	Cr	-0.0746	0.00095
P2_1603	16-Mar	Cr	-0.0199	0.00112
X2_2803	28-Mar	Cr	0.0005	0.00119
T_2803	28-Mar	Cr	-0.0533	0.00102
P2_2803	28-Mar	Cr	-0.1152	0.00082
X2_3003	30-Mar	Cr	-0.1209	0.0008
T_3003	30-Mar	Cr	-0.0722	0.00096
P2_3003	30-Mar	Cr	-0.1932	0.00057
X2_0604	6-Apr	Cr	-0.2245	0.00047
T_0604	6-Apr	Cr	-0.1698	0.00064
P2_0604	6-Apr	Cr	-0.2843	0.00028
X2_1304	13-Apr	Cr	-0.2043	0.00053
T_1304	13-Apr	Cr	-0.3111	0.00019
P2_1304	13-Apr	Cr	-0.3115	0.00019
X2_2004	20-Apr	Cr	-0.2929	0.00025
T_2004	20-Apr	Cr	-0.1913	0.00058
P2_2004	20-Apr	Cr	-0.3116	0.00019
P2_2704	27-Apr	Cr	0.3201	-0.00009
X2_2704	27-Apr	Cr	0.5146	0.00018
T_2704	27-Apr	Cr	0.5396	0.00021
P2_0405	4-May	Cr	0.5263	0.00019
X2_0405	4-May	Cr	0.4027	0.00002
T_0405	4-May	Cr	0.726	0.00046
P2_1105	11-May	Cr	0.8622	0.00065
X2_1105	11-May	Cr	0.4129	0.00004
T_1105	11-May	Cr	0.4607	0.0001
X1_2402	24-Feb	Mn	-0.2222	0.00007
X1_0203	2-Mar	Mn	-0.2203	0.00017
X1_0903	9-Mar	Mn	-0.221	0.00013
X2_2402	24-Feb	Mn	-0.2223	0.00006
X2_0203	2-Mar	Mn	-0.2212	0.00012
X2_0903	9-Mar	Mn	-0.2195	0.00021
T_2402	24-Feb	Mn	-0.2232	0.00001
T_0203	2-Mar	Mn	-0.2243	-0.00005
T_0903	9-Mar	Mn	-0.2309	-0.00041
P1_2402	24-Feb	Mn	-0.2261	-0.00015
P1_0203	2-Mar	Mn	-0.2278	-0.00024

Figura A.8: Resultados de análisis de agua de contacto muestras lixiviadas. Parte 2.

Nombre	Fecha	Cation	Conc	Abs
P1_0903	9-Mar	Mn	-0.2236	-0.00001
P2_2402	24-Feb	Mn	-0.2268	-0.00018
P2_0203	2-Mar	Mn	-0.2252	-0.0001
P2_0903	9-Mar	Mn	-0.2306	-0.00039
X1_1603	16-Mar	Mn	-0.2607	-0.00006
X2_1603	16-Mar	Mn	-0.259	0.00002
T_1603	16-Mar	Mn	-0.2617	-0.00012
P1_1603	16-Mar	Mn	-0.2533	0.0003
P2_1603	16-Mar	Mn	-0.2591	0.00002
X2_2803	28-Mar	Mn	-0.2599	-0.00002
T_2803	28-Mar	Mn	-0.2584	0.00005
P2_2803	28-Mar	Mn	-0.2547	0.00023
X2_3003	30-Mar	Mn	-0.2536	0.00029
T_3003	30-Mar	Mn	-0.2547	0.00023
P2_3003	30-Mar	Mn	-0.2599	-0.00002
X2_0604	6-Apr	Mn	-0.2579	0.00007
T_0604	6-Apr	Mn	-0.259	0.00002
P2_0604	6-Apr	Mn	-0.2578	0.00008
X2_1304	13-Apr	Mn	-0.2565	0.00015
T_1304	13-Apr	Mn	-0.2563	0.00016
P2_1304	13-Apr	Mn	-0.2598	-0.00002
X2_2004	20-Apr	Mn	-0.2504	0.00045
T_2004	20-Apr	Mn	-0.2446	0.00073
P2_2004	20-Apr	Mn	-0.261	-0.00008
P2_2704	27-Apr	Mn	-0.3666	-0.00027
X2_2704	27-Apr	Mn	-0.3512	0.00042
T_2704	27-Apr	Mn	-0.362	-0.00007
P2_0405	4-May	Mn	-0.3539	0.0003
X2_0405	4-May	Mn	-0.3611	-0.00002
T_0405	4-May	Mn	-0.351	0.00043
P2_1105	11-May	Mn	-0.3532	0.00033
X2_1105	11-May	Mn	-0.3529	0.00034
T_1105	11-May	Mn	-0.3646	-0.00018
X1_2402	24-Feb	Zn	-0.8746	0.00121
X1_0203	2-Mar	Zn	-0.8793	0.00083
X1_0903	9-Mar	Zn	-0.8556	0.00273
X2_2402	24-Feb	Zn	-0.8599	0.00239
X2_0203	2-Mar	Zn	-0.8958	-0.0005
X2_0903	9-Mar	Zn	-0.8761	0.00109
T_2402	24-Feb	Zn	-0.9076	-0.00145
T_0203	2-Mar	Zn	-0.8947	-0.00041
T_0903	9-Mar	Zn	-0.8767	0.00104
P1_2402	24-Feb	Zn	-0.862	0.00222
P1_0203	2-Mar	Zn	-0.9074	-0.00143
P1_0903	9-Mar	Zn	-0.877	0.00102
P2_2402	24-Feb	Zn	-0.8838	0.00047
P2_0203	2-Mar	Zn	-0.903	-0.00108
P2_0903	9-Mar	Zn	-0.821	0.00551
X1_1603	16-Mar	Zn	-0.8332	0.00067
X2_1603	16-Mar	Zn	-0.8546	-0.00101

Figura A.9: Resultados de análisis de agua de contacto muestras lixiviadas. Parte 3.

Nombre	Fecha	Cation	Conc	Abs
T_1603	16-Mar	Zn	-0.8845	-0.00336
P1_1603	16-Mar	Zn	-0.8156	0.00204
P2_1603	16-Mar	Zn	-0.8535	-0.00093
X2_2803	28-Mar	Zn	-0.8586	-0.00133
T_2803	28-Mar	Zn	-0.871	-0.0023
P2_2803	28-Mar	Zn	-0.8702	-0.00224
X2_3003	30-Mar	Zn	-0.8673	-0.00201
T_3003	30-Mar	Zn	-0.8867	-0.00354
P2_3003	30-Mar	Zn	-0.8898	-0.00378
X2_0604	6-Apr	Zn	-0.8646	-0.0018
T_0604	6-Apr	Zn	-0.8732	-0.00247
P2_0604	6-Apr	Zn	-0.8526	-0.00086
X2_1304	13-Apr	Zn	-0.8183	0.00183
T_1304	13-Apr	Zn	-0.8624	-0.00162
P2_1304	13-Apr	Zn	-0.9041	-0.0049
X2_2004	20-Apr	Zn	-0.8732	-0.00248
T_2004	20-Apr	Zn	-0.86	-0.00144
P2_2004	20-Apr	Zn	-0.8422	-0.00004
P2_2704	27-Apr	Zn	-0.8267	-0.00053
X2_2704	27-Apr	Zn	-0.7608	0.00433
T_2704	27-Apr	Zn	-0.8523	-0.00242
P2_0405	4-May	Zn	-0.8083	0.00083
X2_0405	4-May	Zn	-0.8129	0.00049
T_0405	4-May	Zn	-0.8467	-0.00201
P2_1105	11-May	Zn	-0.7978	0.0016
X2_1105	11-May	Zn	-0.7901	0.00217
T_1105	11-May	Zn	-0.8206	-0.00008

Figura A.10: Resultados de análisis de agua de contacto muestras lixiviadas. Parte 4.

A.5 Publicación en revista JCR Environmental Science and Pollution Research

Zeolitic tuffs for acid mine drainage (AMD) treatment in Ecuador: breakthrough curves for Mn²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ and Al³⁺

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	ESPR-D-16-04808R1	
Full Title:	Zeolitic tuffs for acid mine drainage (AMD) treatment in Ecuador: breakthrough curves for Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ and Al ³⁺	
Article Type:	Research Article	
Corresponding Author:	Laureano Canoira, Ph.D. ETS Ingenieros de Minas y Energía, Universidad Politecnica de Madrid Madrid, Madrid SPAIN	
Corresponding Author Secondary Information:		
Corresponding Author's Institution:	ETS Ingenieros de Minas y Energía, Universidad Politecnica de Madrid	
Corresponding Author's Secondary Institution:		
First Author:	Xavier Buenaño, MSc	
First Author Secondary Information:		
Order of Authors:	Xavier Buenaño, MSc Laureano Canoira, Ph.D. Domingo Martín Sánchez, PhD Jorge Costafreda, PhD	
Order of Authors Secondary Information:		
Funding Information:	SENECYT Ecuador (262-2012)	MSc Xavier Buenaño
Abstract:	Zeolitic tuff constitutes a technical and economical feasible alternative to manage acidic waters in initial phases of generation. A study of cation exchange with two zeolitic tuffs from Ecuador and one from Cuba has been conducted using breakthrough curves methodology. Cations Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ and Al ³⁺ have been chosen owing to their presence in underground water in exploration activities (decline development) in Fruta del Norte (Ecuador). Zeolites characterized by X-ray diffraction and thermal stability after heating overnight as heulandites show a similar exchange behavior for the five cations studied. The clinoptilolite sample Tasajeras shows a relevant cation exchange performance expressed in the important increment of spatial time to reach the breakthrough point in comparison with heulandite samples. The maximum length of unused beds were found for Cr ³⁺ and Zn ²⁺ cations showing therefore a lower adsorption performance in relation with Mn ²⁺ and Cd ²⁺ . A final disposal method of metal-loaded zeolites with cement is proposed.	
Response to Reviewers:	See attachment	
Additional Information:		
Question	Response	
§Are you submitting to a Special Issue?	No	

Zeolitic tuffs for acid mine drainage (AMD) treatment in Ecuador: breakthrough curves for Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Al^{3+} .

Xavier Buenaño¹, Laureano Canoira^{*1}, Domingo Martín Sánchez², Jorge Costafreda²

¹ Department of Energy and Fuels, ² Department of Mining and Geological Engineering
E.T.S. Ingenieros de Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid, Ríos Rosas 21, 28003
Madrid, Spain

* Corresponding author. Tel.: +34 91 336 6949; fax: +34 91 336 6948. E-mail address:
laureano.canoira.lopez@upm.es (L. Canoira).

Acknowledgments

Xavier Buenaño wish to thank SENESCYT Ecuador for a research grant (262-2012). The authors wish to acknowledge to MSc. Emilio García from Universidad Politécnica de Madrid, Prof. José Rodríguez Fernández from Universidad de Castilla La Mancha for the TG analyses, MSc. Salomón Brito, MSc. Flavio López, Eng. Angel Valdiviezo from Instituto de Investigación Geológico Minero Metalúrgico de Ecuador (INIGEMM) for the field sampling support and FRX measurements, Dra. Jenny Estupiñán, Eng. Galo Montenegro, Eng. Washington Vilema from Centro de Investigaciones Geológicas de Petroamazonas EP for DRX support, Dr. David Serrano from IMDEA Energía for DRX with chamber camera analysis and Eng. Guillermina Blázquez, Eng. Esteban Estévez from Laboratorio Oficial para Ensayo de Materiales de Construcción (LOEMCO) for laboratory support in immobilization of metal-loaded zeolites in cements survey.

Abstract

Zeolitic tuff constitutes a technical and economical feasible alternative to manage acidic waters in initial phases of generation. A study of cation exchange with two zeolitic tuffs from Ecuador and one from Cuba has been conducted using breakthrough curves methodology. Cations Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Al^{3+} have been chosen owing to their presence in underground water in exploration activities (decline development) in Fruta del Norte (Ecuador). Zeolites characterized by X-ray diffraction and thermal stability after heating overnight as heulandites show a similar exchange behavior for the five cations studied. The clinoptilolite sample Tasajeras shows a relevant cation exchange performance expressed in the important increment of spatial time to reach the breakthrough point in comparison with heulandite samples. The maximum length of unused beds were found for Cr^{3+} and Zn^{2+} cations showing therefore a lower adsorption performance in relation with Mn^{2+} and Cd^{2+} . A final disposal method of metal-loaded zeolites with cement is proposed.

Keywords

Natural zeolites, acidic mine waters, cations exchange capacity, cations saturation curves, metal loaded zeolites, cement pozzolanic additives.

1. Introduction

Mineral resources such as coal, and metal ores such as gold, silver, and copper, are often rich in sulfide minerals, reflecting rock or sediment environments generally high in sulfur content and low or devoid of free molecular oxygen (Jacobs, Lehr, & Testa, 2014). A number of classification schemes of mine waters have been proposed using one or several water parameters, such as major cations and anions, pH, alkalinity vs. acidity, and so forth (Lottermoser, 2010). Oxidation of sulfide minerals generates acid mine drainage (AMD) and tropical environments can accelerate this process therefore AMD constitutes one of the most important issues in environmental management in mining sector. On the other hand, the precautionary principle is the basis to manage the environmental aspects in any human activity; however it is not always possible. For this reason it is critical to found feasible AMD treatments in terms of technical and economic aspects.

The first large scale mining operations in Ecuador are scheduled for the next years. Fruta del Norte (area located in the Southeast of Ecuador) deposit is an intermediate sulphidation epithermal gold-silver deposit measuring 1,670 m along strike, 700 m down dip, and generally ranging between 150 m and 300 m wide (RPA Inc., 2014). An initial dataset of the AMD water quality, that was obtained in baseline studies from exploratory works in Fruta del Norte (Cardno, 2016), has been reviewed to carry out AMD treatment studies for cations that could be out of compliance when mining operations start. Also the data allow gathering background surface and underground water metal concentrations studies.

Treatment process for the removal of the heavy metal cations from AMD includes coagulation, carbon adsorption, ion exchange, precipitation and reverse osmosis (Eckenfelder, 1999). The ion exchange processes are probably the most attractive among these methods, since their application is simple, and they require relatively mild operating conditions, although the cost of ion exchange materials and regeneration is the limiting factor (Kesraoui-Ouki, Cheeseman, & Perry, 1994). There is a huge variety of filter materials for metal removal of AMD, a complete review (Westholm, Repo, & Sillanpää, 2014) is provided. Organic (ion exchange resins) and inorganic filter materials have been investigated. Among the inorganic ion-exchange adsorbents, natural and synthetic zeolites have the best properties (Iakovleva & Sillanpää, 2013) and the cost per metric ton is low. Optimizing its use aims to reduce costs in AMD treatment. It is important to look for low-cost ion exchange materials as natural zeolites that could replace or complement synthetic ion exchange resins. Natural zeolites are the most important inorganic cation exchangers that exhibit high ion exchange capacity, selectivity and compatibility with the natural environment (Ouki & Kavannagh, 1999).

Zeolites are considered an uncommon group of tectosilicates (Ryan, 2014). Some types of zeolites have outstanding adsorption properties related with their framework structure and porous size. Cations with similar charges as K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} can be exchanged in the channels of zeolites.

For this reason, these are used in industrial and municipal water treatments, additionally their non-toxicity characteristic attracts the research interest. The use of natural zeolitic tuffs is restricted to their availability in the surrounding areas of mining operations. In the case of Ecuador, zeolitic tuffs have been identified in the Coast (Machiels, 2010).

Natural zeolites are used abundantly as a type of natural pozzolanic material (Ahmadi & Shekarchi, 2010). In this context, application of saturated zeolitic tuffs for immobilization of heavy metal cations analyzed in this study from aqueous solutions and later use to prepare building composites is a feasible option. This hypothesis is meaningful if zeolites pass the pozzolanicity test.

The aim of this paper is to assess the use of zeolitic tuffs from Ecuador and Cuba (as a reference material) to treat the potential AMD of the new metallic mining operations mainly located in south-east Ecuador. For this reason, it is necessary to know the material characterization, mineralogy and water characterization of the study area.

2. Experimental

2.1 Materials

Zeolite-rich tuff samples from Guayas (Ecuador) and Tasajeras (Cuba) as reference material were used to carry out the experimental analysis.

In the case of Ecuador, there are some potential areas of zeolitic tuffs due to the geological configuration of the country with volcanic arc environments at subduction zones, where an important quantity of glass-rich material is erupted and deposited in continental or marine basins. Detailed research has been developed in the Late Cretaceous Coastal Cayo Arch that includes Chongón-Colonche mountain range and surrounding areas (Machiels et al., 2008). One of the most complete sections of the Late Cretaceous stratigraphy occurs in the Guaraguao River, a river located 35 km NW of Guayaquil (Machiels et al., 2014).

Zeolite tuff samples (named as XB_01 and XB_02) studied in this work were taken in the Late Cretaceous Coastal Cayo Arch Ecuador, specifically in the Guaraguao River, showing the most important characteristics of heulandite zeolitic tuffs according to an analysis of preliminary studies (Garcés, 2013). The selection of samples location is shown in Figure 1a.

In the central area of Cuba, zeolitised rocks appear in a 0.7-5 km wide x 20 km long area, in Southeastern sector of Santa Clara town (Figure 1b), where Piojillo and Tasajeras deposits are located. Tasajeras deposit is the most important in the region and one of the biggest of this country and belongs to Hilario geological formation (Orozco & Rizo, 1998) which is constituted by zeolitised and altered tuffs with varieties from vitroclastic to cristalitoclastic.

For the final experimental phase related with metal-loaded disposition, normalized cement and sand were employed.

2.2 Characterization of the zeolites

The determination of mineralogical composition of the zeolitic tuffs XB_01 and XB_02 was carried out with a powder X-ray diffraction (XRD) analysis in a diffractometer Philips PW-1820 with Cu anode ($K_{\alpha 1} = 1.54\text{\AA}$) scanning from $2\theta = 4^\circ$ to 60° . The identification of minerals was performed with Diffrac+ Eva software from Bruker and the diffractograms were compared with those of reference samples (Bayliss, Erd, Mrose, Sabina, & Smith, 1986). The visualization of diffractograms was carried out with PowderX (Dong, 1999).

The patterns belong to clinoptilolite and heulandite zeolitic tuffs as the main component. The secondary components are: feldspar, quartz, albite, illite and montmorillonite clays. Nevertheless it is not possible to carry out a differentiation between these two zeolitic tuff types based solely on the XRD results because they share the same peaks. To distinguish between clinoptilolite and heulandite in the zeolitic tuffs, it is necessary to heat the samples at 450°C overnight and registering the XRD pattern afterwards (Calvo et al., 2009). The XRD analyses after heating were carried out in an

Empyrean PANalytical X-ray diffractometer. Figure 2 shows the XRD patterns of the three samples as received and after the thermal overnight treatment.

Additionally, a XRD study with thermal treatment in situ (reaction chamber) was carried out in a Bruker D8 A25 X-ray diffractometer provided with Cu and Ag anodes and reaction camera to measure between 0 °C to 900 °C in air atmosphere. This analysis was carried out with sample XB_01 and it is shown in Figure 3.

X-Ray Fluorescence Spectroscopy analysis (XRF) was carried out in order to obtain the major elements concentrations, and, then, the Si/Al ratio of zeolitic tuff samples. XRF data were obtained with a Bruker S8 Tiger A15X10-A3E1A1-C2A1. The chemical composition of zeolites XB_01, XB_02 and Tasajeras is summarized in Table 1. ICP-AES was also carried out in order to confirm Al content, and gravimetry to get SiO₂ content.

Moreover, thermogravimetric analyses (TG) were carried out with a Q-500 TA Instruments thermal analyzer at a heating rate of 10 °C min⁻¹ in the temperature range 24–1000 °C in a nitrogen flow (10 mL/min). Approximately 43 mg of sample was used in each case, and they are shown in Figure 4.

The zeolitic tuffs surface characteristics were defined by BET surface and pore volume with N₂ adsorption method with a degasification temperature of 190 °C in a Quantachrome Instruments - Quadrasorb SI equipment during 12 hours. The results of these determinations are summarized in Table 2.

2.3 Cation exchange capacity (CEC)

There are some techniques to determine ion exchange capacity. In this case, the process that has been carried out follows the steps described in (Calvo et al., 2009). An atomic absorption spectrophotometer (AAS) Analytik Jena contraAA 700 was employed for determination of exchangeable bases. The amount of NH₄⁺ ions that left the zeolite phase was determined by visible spectroscopy in a Perkin-Elmer Lambda 3 UV/VIS spectrophotometer.

CEC also was determined using a Cuban standard method (Cuban National Bureau of Standards, 2008), exchanging the zeolite with a high concentration of NH₄⁺ solution, and later release the NH₄⁺ cation taken up by the sample with hydrochloric acid and formaldehyde and titrate the amount of formic acid formed by oxidation of formaldehyde with sodium hydroxide.

The CEC_{bases}, CEC_{ammonium} and CEC_{Cuban standard} are summarized in Table 3.

2.4 Breakthrough curves

Breakthrough studies were carried out in fifteen glass columns (30 cm height x 2 cm inside diameter each) at ambient temperature. Each column was packed with 35 g of zeolitic tuffs (of grain size in the range 1 – 2 mm) for each cation analyzed; therefore the experimental bed depth is 10 ± 0.62 cm. The selection of this size was taken in order to optimize the gridding in a practical scenario.

Heights of each column were measured to calculate bed volumes (BV). Flooded conditions were employed to operate the columns, charging the cation loading solutions at the top of the columns. The bottom outlet of columns was fitted with a valve to regulate the flow rate to 262 cm³ h⁻¹ average (in columns with zeolites XB_01 and XB_02) and to 429 cm³ h⁻¹ average for zeolite Tasajeras.

Each column was fed with single cation solutions salts (Mn²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ and Al³⁺) according to the concentrations analysis of groundwater characterization monitoring program dataset available of exploration decline located in the future mining area. Each solution sample was collected in a labeled plastic bottle of 100 mL and analyzed by AAS.

The hydrated salts used to prepare input solutions were manganese (II) chloride, cadmium (II) chloride 1-hydrate, chromium (III) chloride 6-hydrate, aluminum nitrate 9-hydrate and zinc (II) nitrate due to its higher water solubility in comparison with other salts. The input cations concentrations

were: 19 mg/L, 18 mg/L, 11 mg/L, 18 mg/L, 34 mg/L, respectively and are slightly higher than the monitoring concentrations.

To draw the breakthrough curves, an automatic fitting was the first approach, nevertheless owing the important number of measurements carried out and the little range of concentrations analyzed no good results were found. For this reason, the drawing was developed in a manual way, using R software (R Core, 2014). The computation of integration areas was carried out with the same software, and the results were compared with numerical integration and they are very similar.

2.5 Immobilization of metal-loaded zeolites in cements

The pozzolanicity test included storage, filtration, and determination of the hydroxyl ion and calcium oxide concentrations of zeolite samples, according European Standard EN 196-5, 2011. The concentrations are expressed to the nearest 0.1 mmol/L.

The concentration of calcium ion (expressed as calcium oxide) and the hydroxyl ion concentration were plotted as a point. The cement satisfies the test for pozzolanicity when this plotted point is below the curve expressed mathematically by $[CaO] = 350 / ([OH] - 15.0)$ named calcium ion saturation concentration.

A grinding of metal-loaded zeolitic tuffs was carried out in order to get a particle size of 0.063 mm. Samples of 125 g were obtained for XB_01, XB_02 and Tasajeras metal-loaded zeolitic tuffs. A mixture with 375 g of cement, 225 g of water and 1350 g of standard sand was carried out to obtain three prismatic specimens of 40 mm x 40 mm in cross section and 160 mm in length for each metal-loaded zeolite sample. The laboratory where preparation of specimens took place was maintained at a temperature of $(20 \pm 2) ^\circ C$ and a relative humidity of not less than 50 %.

The specimens were immersed in distilled water in individual containers according each metal-loaded zeolite sample. Also two containers labeled as P1 and P2 were used as control with specimens of cement mixture of 450 g of cement, 225 g of water and 1350 g of standard sand. The water of containers was stored in a range of $(20 \pm 0.5) ^\circ C$.

The water volume of containers was enough to guarantee that the specimens are always immersed. A weekly water sampling of 50 mL was carried out during a three months period. The samples were collected in labeled plastic bottles and one drop of hydrochloric acid was added to maintain metals species in dissolution. Water samples were analyzed by AAS for cations Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} and Zn^{2+} . Cation Al^{3+} was not considered because it is present in zeolite structure.

3. Theory and calculations

The ion exchange reaction is a stoichiometric process. For example, for a binary ion exchange involving a monovalent cation (such as Na^+) and divalent cations M^{2+} , the basic reaction may be written as shown in Equation 1.

where the subscripts z and s refer to the zeolite and solution phases, respectively and L is defined as a portion of zeolite framework holding unit negative charge. On the other hand, anions are also present in the aqueous solution and maintain electro neutrality in that phase (Güvenir, 2005).

In the experiments with zeolitic tuffs columns, the test cation concentration in the effluent (C) increments suddenly and approaches the input concentration (C_0), showing ending of ion exchange. Usually, the “breakthrough point”, is considered a point where the test cation concentration reaches the 5% of the input concentration ($C=0.05 \cdot C_0$) (McCabe, Smith, & Harriott, 1993).

Commonly, the breakthrough point is expressed in terms on breakthrough spatial time, dividing the accumulated volume (mL) of test solution by flow rate ($mLmin^{-1}$). The graphical plot of C/C_0 vs. spatial time is called the breakthrough curve.

The parameters that can be obtained from the breakthrough curve are:

- The breakthrough time, t_b in hours.
- The weight of test cation exchanged per gram of zeolite until the breakthrough time, W_b (mg cation/g zeolite), according to Equation 2.

(2)

$$W_b = \frac{F_A \int_0^{t_b} (1 - (C/C_0)) dt}{d \cdot h}$$

where d is the density (apparent) of zeolite (gcm^{-3}), h is the height of zeolite column (cm) and F_A is the test cation input rate per square centimeter of column section ($\text{gcm}^{-2}\text{h}^{-1}$), according to Equation 3.

(3)

$$F_A = \frac{Q \cdot C_0}{1000 \cdot S}$$

where Q is the flow volume of the test cation solution (cm^3h^{-1}), C_0 is the concentration of the input test cation solution (gcm^{-3}), and S is the column section (cm^2), 1000 is a conversion factor to go from milligrams to grams. The integral shown in Equation 2 represents the area above the breakthrough curve and their boundaries are between spatial time = 0 and breakthrough point time (t_b).

The saturation weight (W_{SAT}) is the same expression that Equation 2 with the difference that the upper limit of the integral is the saturation time ($C/C_0 = 1$). Thus, the length of unused bed (LUB) is a factor which relates W_b and W_{SAT} according to Equation 4.

(4)

$$LUB = h \frac{W_b}{W_{\text{SAT}}}$$

where h is the zeolite column height (cm).

The Figures 5-9 show the breakthrough curves for Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Al^{3+} for zeolitic tuffs tested.

4. Results and discussion

4.1 Characterization of the zeolitic tuffs

The family of zeolites containing the heulandite (HEU) topology with Si/Al ratios ranging between 3 and 5 is the most abundant of the natural zeolites in the environment (Gottardi & Galli, 1985). The higher silica member of this family is identified as clinoptilolite, with a Si/Al ratio greater than 4. Heulandites are defined as those minerals with Si/Al ratio below 4. In our samples, the presence in the zeolitic tuffs of variable amounts of quartz and feldspar somewhat makes difficult to apply these classification criteria.

However, XRD tests were developed in order to confirm that the samples belong to the heulandite-type zeolitic tuffs. Additionally, thermogravimetric analysis, ICP-AES and XRF of the samples XB_01 and XB_02 was necessary in order to define the Si/Al ratio and the main mineralogical phases.

There are some differences in the Si/Al ratios obtained between XRF, ICP and gravimetric techniques. The sample XB_01 has higher Si/Al ratio than XB_02 in all cases. The sample XB_01

with a Si/Al ratio of 4.57 would be considered a clinoptilolite, but the sample XB_02 gives by XRF a Si/Al ratio of 3.57 (heulandite) and 4.44 by ICP-gravimetry (clinoptilolite). The key difference between natural heulandite and clinoptilolite is their thermal stability (Calvo et al., 2009).

A clinoptilolite zeolitic tuff from Cuba (Tasajeras deposit (Orozco & Rizo, 1998)) named as Tasajeras was used in order to confirm the validity of the heating overnight method to distinguish between heulandite and clinoptilolite zeolites. XRD analysis of samples was carried out before and after heating overnight. Figure 2 shows the XRD pattern of XB_01, XB_02 and Tasajeras zeolitic tuffs before and after the heating procedure. The peak $d=8.98\text{\AA}$ (typical in XRD pattern of clinoptilolite) in samples XB_01 and XB_02 disappears in the XRD pattern after the heating overnight (450 °C for 12 h.). Moreover, this peak remains in Tasajeras sample after the heating, showing clearly its clinoptilolite nature.

The Figure 3 shows XRD of reaction chamber results with 18 diffraction patterns at different temperatures for sample XB_01, from 29 °C to 500 °C with an interval of 25 °C (from 100 °C). The loss of zeolite structure starts to produce in the range of 250 °C to 275 °C, the peak of $2\theta = 8.98^\circ$ disappears.

Clinoptilolite belongs to the zeolite group that does not show major structural changes during thermal dehydration processes which exhibit continuous mass-loss curves as a function of temperature. Thus, thermogravimetric analysis is often used to investigate chemical processes in which weight changes occur.

The TG curves for some clinoptilolite zeolite samples in (Alver, Sakizci, & Yörükoğullari, 2010) experiment do not show changes in the trend of weight loss; the same pattern is shown for Tasajeras sample. On the other hand, for XB_01 and XB_02 TG curves, important breaks (at least three) in the range of 0-400 °C are present as shown in Figure 4. These breaks are easily identifiable in the derivative weight loss curves. In the range of 600-700 °C, a break is common for XB_01, XB_02 and Tasajeras samples. Nevertheless, these changes are not easily recognizable in TG weigh loss curves.

The BET surface and pore volume of the zeolitic tuffs studied are summarized in Table 2. Both samples of heulandites from Ecuador XB_01 and XB_02 show very similar results, with low surface areas and very low pore volumes which could predict a bad exchange behavior in the breakthrough studies, in great contrast with other zeolitic tuffs from Chongón-Colonche coastal arc (Calvo et al., 2009). On the other hand, the clinoptilolite Tasajeras sample shows good BET surface area and pore volume, around three and twenty times respectively the values of the Ecuador samples, thus predicting a better exchange behavior.

The cation exchange capacity (CEC) has been evaluated by three independent methods: i) total amount of alkaline and alkaline-earth exchangeable cations (CEC basis), ii) amount of ammonium cation released by the zeolitic tuffs by exchange with potassium chloride and measured by UV-VIS spectroscopy (Nessler method), and (iii) amount of ammonium cation released by the zeolitic tuffs by exchange with hydrochloric acid and formaldehyde and measured by a titration method after the Cuban standard 626. These results are summarized in Table 3. The methods (ii) and (iii) gave practically identical results for the Ecuador zeolitic tuffs considering the experimental error. However the Tasajeras sample gave very different results with both of these methods. The CEC basis gave always higher results for the three zeolitic tuffs, but this value is practically identical to the method of the Cuban standard for the Tasajeras sample. Thus, taking as the real value for CEC the mean of two coincident values, we could ascertain a CEC of 76.4 meq/100 g zeolite for the sample XB_01, 57.9 meq/100 g zeolite for the XB_02 sample and 122.2 meq/100 g for the Tasajeras sample, and the prediction is again that with these CEC values, Tasajeras would behave much better in the exchange experiments.

4.2 Breakthrough studies

The breakthrough curves constitute a tool to define the sequence of cation affinity of zeolitic tuffs tested in relation with cations studied. A preliminary study (Margeta, Stefanović, Kaučič, & Logar,

2015) has shown that the grain size of the zeolite tuff was not proved to have a significant effect on adsorption in any form of zeolitic tuff (pretreated or natural tuff).

In general terms, the input water concentrations considered in this study are low, but as it was commented before, they are out of limits of legal national compliance, specifically according to discharge limits to a water body (Ministry of Environment of Ecuador, 2015) for Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Al^{3+} . Examples of more stringent standards which might be imposed depending on circumstances include: $\text{Zn} < 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Cr} < 0.2 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Al} < 0.1 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Cd} < 0.5 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (Younger, Banwart, & Hedin, 2002).

In this study, a high quantity of samples were taken in order to draw the curves and to reach the ratio $C/C_0 = 1$. Figures 5-9 show the breakthrough curves for Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Al^{3+} . In all breakthrough curves, breaks appear linked with experiment interruptions in weekends as it happens in other studies (Calvo et al., 2009). The abundance of experimental points allow to identify these breaks easily and trace the curve along a general trend. In the case of Cr^{3+} cation, the input concentration was the lowest and therefore the analysis range was narrower and it was more challenging to trace the curve.

The behavior in terms of adsorption between zeolites XB_01 and XB_02 is very similar for all the cations analyzed. Tasajeras zeolite used as control shown better adsorption capacity due to its clinoptilolite nature. The breakthrough curves for Al^{3+} do not show any retention time in the three zeolitic tuffs tested. The aluminum is part of the framework structural composition of zeolites and its interchange is not a favorable process.

The breakthrough curves parameters described in the theoretical section 3 are summarized in Table 4 for all cations studied. For the Mn^{2+} cation, XB_01 and XB_02 shows identically bad parameters, but Tasajeras shows a much better performance, with a t_{SAT} ratio of 1.56 and a t_b ratio of 3.71. The same fact would be observed for the W_{SAT} ratio, of more than 3.5 and the W_b ratio larger than 5.5. Finally, the length of unused bed (LUB) for Tasajeras is almost half those of XB_01 and XB_02.

In relation with Cd^{2+} cation, XB_01 and XB_02 shows similar parameters, with exception of W_{SAT} parameter that shows a little difference. Tasajeras sample shows better parameters than heulandite samples and in relation with Mn^{2+} , these improve almost twice; nevertheless, in general, LUB increases a little in comparison with Mn^{2+} .

For the Cr^{3+} cation, it is difficult to get conclusions in relation with adsorption parameters calculated between zeolitic tuff samples because the input concentration of Cr^{3+} cation was the lowest of the cations analyzed in this study. For this reason, the drawing of the breakthrough curve was complicated and the final graph has an important level of uncertainty.

In relation with Zn^{2+} cation, XB_01 and XB_02 shows similar parameters, with exception of W_{SAT} and t_b parameters, where XB_02 sample has better performance that is reflected in a lower LUB. Tasajeras sample has a LUB parameter (average) of 4.5 times those of XB_01 and XB_02. In general, it has the best adsorption parameters of the cations analyzed and has the lowest LUB of all the experiments.

Finally, for Al^{3+} cation, XB_01, XB_02 and Tasajeras adsorption parameters show almost the same values. A slight difference in the parameters W_{SAT} and t_b between Ecuador heulandites and Tasajeras can be appreciated; nevertheless the LUB is almost equal. The worst adsorption results were found with this cation.

On the other hand, the size of the ion that will be treated with a specific zeolite is a critical point (Calvo et al., 2009), for this reason is important to review this variable. In Table 5 (Carvalho, Mandelli, Dal Bosco, Jimenez, & Figueiredo, 2005) hydrated, unhydrated radius and free energy of hydration are shown. However, the hydrated radius of all cations tested is very similar and thus no appreciable differences were found for the Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} and Zn^{2+} cations and only Al^{3+} shows a somewhat different behaviour that could be due to its greater hydration radius (which could hinder its adsorption by any zeolite) or more probably due to the fact that Al^{3+} is part of the framework structure of all zeolites.

A preliminary study (Iakovleva & Sillanpää, 2013) has found that the presence of competing ions did not affect iron adsorption. For this reason, in the current study, an individual cation analysis has been carried out.

Column studies have shown that natural zeolites are capable of removing heavy metals from a continuously flowing solution, and thus breakthrough curves determine the operating life span of the fixed adsorbent bed (Motsi, 2010) and this study confirms this assumption.

4.3 Immobilization of metal-loaded zeolites in cements

The zeolitic tuffs XB_01, XB_02 and Tasajeras fulfill the test for pozzolanicity because the points plotted are below the curve of calcium ion (expressed as calcium oxide) saturation concentration according to European standard as shown in Figure 10.

The analysis results of water samples taken during the study of immobilization of metal-loaded zeolites in cements are summarized in Figure 11. The analysis confirms that the three samples XB_01, XB_02 and Tasajeras did not leach cations Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} and Zn^{2+} to the water. For graphical purpose, the noise of analytical method has been included (negative concentrations). Neither the control water samples presented any cation concentration.

The room conditions did not show any important change according to the records analyzed. The water pH was recorded at 12.4 ± 0.1 namely basic conditions. These conditions are linked with the pozzolanic materials that react with water at normal ambient temperature dissolving calcium hydroxide to create strength, developing calcium silicate and calcium aluminate compounds.

5. Conclusions

The mineralogical characterization of materials for acid mine water treatment constitutes a critical phase to approach a good mining. In the case of zeolitic tuffs due to its significant spatial variability this characterization is particularly critical. DRX with reaction chamber technique constitutes a better alternative to distinguish between clinoptilolite and heulandite zeolites instead of application of DRX before and after heating overnight methodology.

The use of zeolitic tuffs for AMD treatment shows that the heulandite zeolites from Ecuador have in general, an acceptable performance at low concentrations (less than 20 mg/L) for Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} and Zn^{2+} .

The clinoptilolite from Tasajeras shows the best exchange behavior for these cations, because the spatial times W_b and W_{sat} increase in orders of tree to eight times in relation with heulandites XB_01 and XB_02 from Ecuador.

In the case of Al^{3+} cation, due to the fact that this cation constitutes part of zeolite framework, no good results were found in any of the zeolites analyzed.

The immobilization of metal-loaded zeolites in cements shows to be a feasible alternative to this type of waste, at least at the cation concentrations tested and considering that XB_01, XB_02 and Tasajeras zeolitic tuffs pass the pozzolanicity test. Other lixiviation tests could be carried out in order to confirm the immobilization of pollutants in zeolites.

References

Ahmadi, B., & Shekarchi, M. (2010). Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*, 32(2), 134-141.

- 1 Alver, B. E., Sakizci, M., & Yörükoğullari, E. (2010). Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites
2 from turkey: A combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study. *Journal of Thermal Analysis and*
3 *Calorimetry*, 100(1), 19-26.
- 4 Bayliss, P., Erd, D., Mrose, M., Sabina, A., & Smith, D. (1986). Mineral powder diffraction file. *JCPDS,*
5 *USA*, 271
- 6
7 Calvo, B., Canoira, L., Morante, F., Martínez-Bedia, J. M., Vinagre, C., García-González, E., . . .
8 Alcantara, R. (2009). Continuous elimination of Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , H^{+} and NH_4^{+} from acidic waters by
9 ionic exchange on natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2), 619-627.
- 10
11 Cardno (2016). Actualizacion del Estudio de Impacto Ambiental del proyecto minero Fruta del Norte,
12 para la fase de Explotacion e Inclusion de las Fases de Beneficio, Fundicion y Refinacion de
13 minerales metalicos. Technical Paper (in Spanish). 10480914. [http://www.lundingold.com/i/pdf/eia-](http://www.lundingold.com/i/pdf/eia-2016-esp/EIA_FDN.pdf)
14 [2016-esp/EIA_FDN.pdf](http://www.lundingold.com/i/pdf/eia-2016-esp/EIA_FDN.pdf). Aurelian Ecuador S.A.
- 15
16 Carvalho, W. A., Mandelli, D., Dal Bosco, S. M., Jimenez, R. S., & Figueiredo, F. C. A. (2005). Uses of
17 brazilian natural zeolite in the removal of toxic metal cations from wastewater. *Studies in Surface*
18 *Science and Catalysis*, 158, Part B, 2105-2112.
- 19
20 Cuban National Bureau of Standards. (2008). *Cuban standard 626, natural zeolites — determination*
21 *of total interchange cation capacity — ammonium chloride method* (in Spanish).
- 22
23 Dong, C. (1999). PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing.
24 *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 838-838.
- 25
26 Eckenfelder, W. W. (1999). *Industrial water pollution control* (3rd ed.). Richmond: McGraw-Hill.
- 27
28 European Committee for Normalization EN 196-5. (2011). *International norm: Cement-test methods-*
29 *pozzolanicity test for pozzolanic cement*
- 30
31 Garcés, D. (2013). Mineralogical characterization of natural zeolites deposit in Guaraguau river (Isidro
32 Ayora, Guayas province) and application in ammonium removal in wastewaters. *Escuela Superior*
33 *Politécnica Del Litoral* (in Spanish).
- 34
35 Gottardi, G., & Galli, E. (1985). In Springer-Verlag (Ed.), *Natural zeolites*, 409 p. Berlin: Springer-
36 Verlag.
- 37
38 Güvenir, Ó. (2005). *Synthesis and characterization of clinoptilolite* (Master's thesis)
39 [doi:http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.632.6036&rep=rep1&type=pdf](http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.632.6036&rep=rep1&type=pdf)
- 40
41 Iakovleva, E., & Sillanpää, M. (2013). The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in
42 mining industries. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7878-7899.
- 43
44 Jacobs, J., Lehr, J., & Testa, S. (2014). *Acid mine drainage, rock drainage, and acid sulfate soils:*
45 *Causes, assessment, prediction, prevention, and remediation*. New York: John Wiley & Sons.
- 46
47 Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. R., & Perry, R. (1994). Natural zeolite utilisation in pollution
48 control: A review of applications to metals' s effluents. *Journal of Chemical Technology and*
49 *Biotechnology*, 59(2), 121-126.
- 50
51 Lottermoser, B. (2010). *Mine wastes: Characterization, treatment and environmental impacts*.
52 Heidelberg: Springer Science & Business Media.
- 53
54 Machiels, L., Garcés, D., Snellings, R., Vilema, W., Morante, F., Paredes, C., & Elsen, J. (2014).
55 Zeolite occurrence and genesis in the Late-Cretaceous Cayo arc of coastal Ecuador: Evidence for
56 zeolite formation in cooling marine pyroclastic flow deposits. *Applied Clay Science*, 87, 108-119.
- 57
58
59
60
61
62
63
64
65

Machiels, L., Morante, F., Snellings, R., Calvo, B., Canoira, L., Paredes, C., & Elsen, J. (2008). Zeolite mineralogy of the Cayo formation in Guayaquil, Ecuador. *Applied Clay Science*, 42(1), 180-188.

Machiels, L. (2010). *La roca mágica-zeolite occurrence and genesis in the late cretaceous Cayo arc of coastal Ecuador* (PhD Thesis). doi:<https://lirias.kuleuven.be/handle/123456789/284432>

Margeta, K., Stefanović, Š. C., Kaučič, y., & Logar, N. Z. (2015). The potential of clinoptilolite-rich tuffs from Croatia and Serbia for the reduction of toxic concentrations of cations and anions in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 116, 111-119.

McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1993). *Unit operations of chemical engineering* McGraw-Hill New York.

Ministry of Environment of Ecuador. (2015). *Official register no. 387*

Motsi, T. (2010). *Remediation of acid mine drainage using natural zeolite* (PhD Thesis). doi: <http://etheses.bham.ac.uk/683/1/Motsi10PhD.pdf>

Orozco, G., & Rizo, R. (1998). Natural zeolites deposit from cuba. *Acta Geológica Hispánica*, 33(1), 335-339.

Ouki, S., & Kavannagh, M. (1999). Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Water Science and Technology*, 39(10), 115-122.

R Core, T. (2014). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing,

RPA Inc. (2014). *Technical report on the mineral resource estimate, Fruta del Norte project, Ecuador*. doi:http://www.lundingold.com/i/pdf/technicalreports/2014_10_21_Technical_Report.pdf. Accessed 20 April 2016.

Ryan, P. (2014). *Environmental and low temperature geochemistry*. West Sussex: John Wiley & Sons.

Westholm, L. J., Repo, E., & Sillanpää, M. (2014). Filter materials for metal removal from mine drainage—A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(15), 9109-9128.

Younger, P. L., Banwart, S., & Hedin, R. S. (2002). *Mine water: Hydrology, pollution, remediation*. Dordrecht: Springer Science & Business Media.

Figures caption

Fig. 1 Samples location map

Fig. 2 (a) XRD pattern of XB_01 zeolitic tuff original sample; (b) XRD pattern of XB_01 zeolitic tuff heated overnight; (c) XRD pattern of XB_02 zeolitic tuff original sample; (d) XRD pattern of XB_02 zeolitic tuff heated overnight; (e) XRD pattern of Tasajeras zeolitic tuff original sample; (f) XRD pattern of Tasajeras zeolitic tuff heated overnight

Fig. 3 XRD patterns at different temperatures of XB_01 zeolitic tuff original sample

Fig. 4 Thermogravimetric analysis of XB_01, XB_02 and Tasajeras zeolitic tuffs. Continuous lines represent percent weight loss and dashed lines represent derivative weight loss for each sample analyzed. Width lines identify each sample

Fig. 5 Breakthrough curves for Mn^{2+}

Fig. 6 Breakthrough curves for Cd^{2+}

Fig. 7 Breakthrough curves for Cr^{3+}

Fig. 8 Breakthrough curves for Zn^{2+}

Fig. 9 Breakthrough curves for Al^{3+}

Fig. 10 Pozzolanicity curve test for XB_01, XB_02 and Tasajeras zeolitic tuffs

Fig. 11 Analysis of water exposed to metal-loaded zeolites in cements: a) cation Cd^{2+} , b) cation Mn^{2+} , c) cation Cr^{3+} and d) cation Zn^{2+} .

Table 1. Bulk chemical composition of zeolitic tuffs (wt.%) by X-ray fluorescence analysis.

Sample	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	LOI ^a	Si/Al
XB_01d ^b	0.557	2.035	10.651	57.668	0.124	0.068	0.427	4.378	0.415	0.064	4.403	14.405	4.570
XB_01	1.996	1.555	10.695	60.123	0.132	0.049	0.813	3.240	0.505	0.137	5.941	10.234	4.770
XB_02	0.951	2.433	12.511	52.504	0.219	0.085	0.649	4.976	0.534	0.113	5.787	15.827	3.570
Tasajeras 1	1.470	0.610	11.760	64.390	-	-	1.290	3.600	0.310	-	1.960	14.570	4.640
<u>Tasajeras 2^c</u>	1.376	0.947	11.750	66.550	-	-	1.677	2.824	0.278	-	1.430	-	4.820

^a LOI: loss on ignition.^b Duplicate sample of XB_01^c Duplicate sample of Tasajeras

Table 2. BET Surface and pore volume of the zeolitic tuffs studied.

Sample	BET surface ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
XB_01	19.40	0.035
XB_02	16.96	0.030
Tasajeras	54.27	0.75

Table 3. CEC for zeolitic tuff samples XB_01, XB_02 and Tasajeras (m-eq/100 g zeolite).

Sample	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CEC _{bases} ^a	CEC NH ₄ ⁺	CEC Cuban S. ^b
XB_01	8.74	0.63	88.70	11.13	109.21	74.13	78.62
XB_02	8.09	0.62	106.58	10.39	125.67	55.34	60.40
Tasajeras	71.53	2.87	42.71	2.67	119.78	60.40	124.65

^a CEC_{bases} = Σ [Na⁺] + [K⁺] + [Ca²⁺] + [Mg²⁺].

^b Cuban Standard 626

Table 4. Experimental parameters employed in breakthrough studies for cations Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Zn^{2+} and Al^{3+} .

Cation	Zeolitic tuff	F_A ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	t_{SAT} (h)	W_{SAT} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	t_b (h)	W_b ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LUB (cm)
Mn^{2+}	XB_01	1.342	25.000	1.697	7.000	0.885	4.690
	XB_02	1.244	25.000	1.593	7.000	0.828	4.540
Cd^{2+}	Tasajeras	2.117	39.000	6.023	26.000	4.913	2.010
	XB_01	1.278	32.000	2.629	8.000	1.046	5.430
	XB_02	1.184	32.000	2.008	8.000	0.854	5.660
Cr^{3+}	Tasajeras	2.016	110.000	19.197	65.000	12.059	3.770
	XB_01	0.760	42.000	1.504	4.000	0.297	7.540
	XB_02	0.704	42.000	1.433	6.000	0.405	6.650
Zn^{2+}	Tasajeras	1.199	32.000	2.595	8.000	0.961	6.160
	XB_01	1.260	25.000	1.227	2.500	0.289	7.670
	XB_02	1.167	25.000	1.631	6.000	0.642	5.920
Al^{3+}	Tasajeras	1.987	78.000	11.667	57.000	9.854	1.740
	XB_01	2.447	12.500	0.533	1.000	0.170	6.400
	XB_02	2.276	12.500	0.466	1.000	0.145	7.300
	Tasajeras	3.860	8.000	1.325	1.400	0.489	6.730

Table 5. Radii and hydration energies for cations tested.

Cation	Hydrated radius (Å)	Unhydrated radius (Å)	Free energy of hydration (kJ/mol-ion)
Mn ²⁺	4.38	0.83	-1 745.1
Cd ²⁺	4.26	0.97	-1 802.4
Cr ³⁺	4.61	0.80	-1 797.4
Zn ²⁺	4.30	0.74	-1 917.9
Al ³⁺	4.80	0.53	-531.4

a)

b)

Fig. 1 Samples location map: 1 a) Zeolites from Ecuador, 1 b) Zeolite from Cuba

(a) XB_01

(b) XB_01 450 °C

(c) XB_02

(e) Tasajeras

(f) Tasajeras 450 °C

Fig. 2 (a) XRD pattern of XB_01 zeolitic tuff original sample; (b) XRD pattern of XB_01 zeolitic tuff heated overnight; (c) XRD pattern of XB_02 zeolitic tuff original sample; (d) XRD pattern of XB_02 zeolitic tuff heated overnight; (e) XRD pattern of Tasajeras zeolitic tuff original sample; (f) XRD pattern of Tasajeras zeolitic tuff heated overnight

Fig. 3 XRD patterns in different temperatures of XB_01 zeolitic tuff original sample

Fig. 4 Thermogravimetric analysis of XB_01, XB_02 and Tasajeras zeolitic tuffs. Continuous lines represent percent weight loss and dashed lines represent derivative weight loss for each sample analyzed. Width lines identify each sample

Fig. 5 Breakthrough curves for Mn^{2+}

Fig. 6 Breakthrough curves for Cd^{2+}

Fig. 7 Breakthrough curves for Cr^{3+}

Fig. 8 Breakthrough curves for Zn^{2+}

Fig. 9 Breakthrough curves for Al_{3+}

Fig. 10 Pozzolanicity curve test for XB_01, XB_02 and Tasajeras zeolitic tuffs

Fig. 11 Analysis of water exposed to metal-loaded zeolites in cements: a) Cd²⁺, b) Cr³⁺, c) Mn²⁺ and d) Zn²⁺

Xavier Buenano

De: Laureano Canoira <laureano.canoira.lopez@upm.es>
Enviado el: Monday, November 28, 2016 8:56 AM
Para: 'Xavier Buenano'; 'Domingo Alfonso Martín Sánchez'; 'Jorge Costafreda'
Asunto: RV: ESPR: Your manuscript ESPR-D-16-04808R1 - [EMID:b9d431e2a7c6c64b]

Importancia: Alta

-----Mensaje original-----

De: em.espr.202.4f7bc3.51bc0cea@editorialmanager.com
[\[mailto:em.espr.202.4f7bc3.51bc0cea@editorialmanager.com\]](mailto:em.espr.202.4f7bc3.51bc0cea@editorialmanager.com) En nombre de Philippe Garrigues Enviado el:
domingo, 27 de noviembre de 2016 0:37
Para: Laureano Canoira
Asunto: ESPR: Your manuscript ESPR-D-16-04808R1 - [EMID:b9d431e2a7c6c64b]

Ref.: Ms. No. ESPR-D-16-04808R1

Zeolitic tuffs for acid mine drainage (AMD) treatment in Ecuador: breakthrough curves for Mn²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ and Al³⁺ Environmental Science and Pollution Research

Dear Prof. Canoira,

I am pleased to tell you that your work has now been accepted for publication in Environmental Science and Pollution Research. This letter serves as an acceptance certificate. Your article has been sent to the production service and you will receive the proofs soon.

If you have any question regarding:

- Proofs/erratum : please contact Dennis Villahermosa + dennis.villahermosa@springer.com
- Any other question: please contact the editorial office: Géraldine Billerot or Marianne Salaun + edito@ism.u-bordeaux1.fr

Thank you for submitting your work to this journal.

With kind regards,
Dr. Philippe Garrigues
Editor

Environmental Science and Pollution Research Reviewer #1: The manuscript looks much nicer, you really succeeded with the Introduction! Well done! This time, I will suggest that the manuscript is published.

—