



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE DOCTORADO EN
CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**REMOCIÓN DE Fe(III), Zn(II) y Cd(II) A PARTIR DE SOLUCIÓN ÁCIDA
UTILIZANDO UN SISTEMA DE PRECIPITACIÓN-FLOTACIÓN**

Tesis para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

MIA. LEONOR ZAPIÉN SERRANO

Director de Tesis
DRA. DIANA FABIOLA CHOLICO GONZÁLEZ
Co-Director de Tesis
DRA. NOEMÍ ORTIZ LARA

Morelia Michoacán, a agosto de 2021

Morelia, Mich., a 12 de Agosto de 2021

Director VICTOR HUGO LOPEZ MORELOS
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
UMSNH
PRESENTE

Asunto: Solicitud de autorización de modalidad de titulación.

Por medio de la presente solicito a usted se autorice la siguiente modalidad de titulación para presentar el examen de grado bajo los siguientes términos:

Solicitante:	LEONOR ZAPIEN SERRANO
Matrícula:	0312554X
Programa educativo:	Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales
Modalidad de titulación:	Tesis
Título del trabajo:	REMOCIÓN DE Fe(III), Zn(II) y Cd(II) A PARTIR DE SOLUCIÓN ÁCIDA UTILIZANDO UN SISTEMA DE PRECIPITACIÓN-FLOTACIÓN
Asesor:	DIANA FABIOLA CHOLICO GONZALEZ
Tipo de examen:	Ordinario

Sin más por el momento agradezco de antemano su atención.

ATENTAMENTE


DIANA FABIOLA CHOLICO GONZALEZ
15010077
Vo. Bo Asesor


LEONOR ZAPIEN SERRANO
0312554X
Solicitante

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Deseo agradecer y dar reconocimiento a las siguientes personas por su contribución para alcanzar el objetivo de la presente investigación:

- Primero, agradezco a Dios por permitirme iniciar y finalizar este proyecto.

- Candidato a Doctor Benjamín Murguía Martínez

Agradezco a mi amado esposo por su apoyo incondicional a lo largo de todo este camino, por su paciencia y por su fortaleza cuando he querido rendirme. Por su presencia constante en cada paso, por animarme a seguir adelante y porque gracias a él creo que lo puedo todo. Por estar conmigo en las alegrías y en las tristezas. Por desvelarte a mi lado y por escuchar cada uno de mis ensayos, por tus aportaciones en todos mis proyectos.

- A mis padres

Por estar siempre pendiente de los avances de mi proyecto, por su apoyo desde el inicio del programa y por sus constantes palabras de aliento. Por su amor y apoyo absoluto en todo lo que emprendo. Por estar ahí siempre.

- Doctora Diana F. Cholico González del departamento de Metalurgia Extractiva (IIMM, UMSNH)

Le agradezco la supervisión a lo largo del desarrollo de mi investigación, por darme la oportunidad de trabajar en un proyecto tan interesante y que me permitió desarrollar habilidades químicas que se encontraban fuera de mi campo de formación. Le agradezco por su continuo empeño, retroalimentación y guía, por su interés y apoyo en la redacción de los artículos de investigación para su publicación.

- Doctora Noemí Ortiz Lara del departamento de Metalurgia Extractiva (IIMM, UMSNH)

Le agradezco a mi co-asesora por su apoyo en el desarrollo de la investigación, por las observaciones realizadas y su apoyo en la realización de viajes de práctica y análisis en el

laboratorio. Le agradezco por el interés mostrado en el avance de mi trabajo para lograr la obtención del grado en tiempo y forma.

- Mesa Sinodal

Quiero agradecer a los integrantes de mi mesa sinodal por sus aportaciones y su continuo apoyo. Dr. Raúl Cortés Martínez por su constante apoyo antes y durante el programa de doctorado, Dr. Rafael M. Ríos Vera por sus acertadas observaciones y correcciones en cada uno de mis seminarios, Dr. Feng Rao por sus sugerencia y apoyo en las pruebas de flotación y potencial zeta, Dr. Ramiro Escudero García por su acompañamiento en mis seminarios, por su disposición para aclarar las dudas y por su apoyo. A todos Muchas Gracias.

- Equipo de los distintos laboratorios (IIMM, UMSNH)

Me gustaría agradecer a los técnicos encargados de los laboratorios por su paciencia y tiempo. Maestra Remedios por su constante apoyo y disposición para aclarar dudas y para resolver inconvenientes. Ingeniero Francisco por su apoyo en el análisis de muestras por MEB. Sra. Vicky en el análisis de muestras DRX y por la capacitación en el manejo del equipo. Agradezco a todo el personal del Instituto por su apoyo, ya que en algún momento me ayudaron a resolver alguna situación y que además con su trabajo diario hacen posible que se lleve a cabo cualquier investigación, desde mantener las instalaciones limpias (Don Sergio), arreglar dispositivos antiguos (Simón), hasta realizar la documentación necesaria (Administración).

- CONACYT

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo a este proyecto (248126) en forma de beca No. 369384.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Justificación	2
1.2. Objetivos	3
General.....	3
Particulares	3
1.3. Hipótesis	3
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Uso y tratamiento del agua en México	5
2.1.1. Minería en México.....	6
2.1.2. Tipos de tratamiento	9
2.2. Precipitación química	11
2.2.1. Variables que afectan la precipitación	11
2.3. Flotación	14
2.4. Precipitación-Flotación	18
2.5. Caracterización de sólidos	20
2.5.1. Difracción de rayos X (DRX).....	21
2.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	23
2.5.3. Potencial zeta.....	24
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1. Reactivos y Soluciones	27
3.2. Precipitación	28
3.2.1. Cinética de precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II)	29
3.2.2. Precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) a partir de una solución mixta	29
3.2.3. Efecto de la velocidad de dosificación de NaOH.....	30
3.2.4. Velocidad de sedimentación.....	30
3.3. Flotación	31
3.3.1. Tipo de colector	31
3.3.2. Condiciones de flotación utilizando DDA	32
3.4. Análisis y caracterización de las muestras	33
3.4.1. Distribución de tamaño de partícula.....	33

3.4.2.	Difracción de rayos X (DRX).....	33
3.4.3.	Microscopía electrónica de barrido	34
3.4.4.	Potencial zeta.....	34
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		35
4.1.	Precipitación	35
4.1.1	Precipitación individual.....	35
4.1.2	Precipitación Mixta de Fe(III), Zn(II) y Cd(II)	41
4.1.3	Caracterización	56
4.1.3.1	Difracción de rayos X.....	56
4.1.3.2	Microscopía electrónica de barrido.....	60
4.2.	Flotación	72
4.2.1.	Tiempo de flotación.....	72
4.2.2.	Efecto del colector sobre el pH de la solución	74
4.2.3.	Efecto del tipo de colector	76
4.2.4.	Dosis del colector DDA.....	84
4.2.5.	Flujo de gas.....	85
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES		88
RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO		89
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Grado de presión sobre el recurso hídrico, 2017 [15].	6
Figura 2. 2. Esquema representativo del sistema de flotación.	15
Figura 2. 3. Interacción partícula/burbuja por la adición del colector.	15
Figura 2. 4. Diagrama esquemático de un sistema difractor [61].	21
Figura 2. 5. Difractograma correspondiente a sulfato de sodio (Na_2SO_4).	22
Figura 2. 6. Ejemplo de un espectro EDS.	24
Figura 2. 7. Representación gráfica del potencial zeta en función de la distancia de coloide para agua fresca [68].	25
Figura 3. 1. Diagrama Experimental.	27
Figura 3. 2. Esquema de las zonas del proceso de flotación en un tubo Hallimond.	31
Figura 3. 3. Esquema de micro flotación de precipitados.	32
Figura 4. 1. Diagrama logarítmico de cadmio [70]. $[\text{Cd(II)}]_{\text{total}} = 100 \text{ mg/L} = 0.89 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.	36
Figura 4. 2. Diagrama logarítmico de hierro [70]. $[\text{Fe(III)}]_{\text{total}} = 100 \text{ mg/L} = 1.79 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.	37
Figura 4. 3. Diagrama logarítmico de zinc [70]. $[\text{Zn(II)}]_{\text{total}} = 100 \text{ mg/L} = 1.53 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.	38
Figura 4. 4. Porcentaje de precipitación de Cd(II) en función del tiempo a distintos pH.	39
Figura 4. 5. Porcentaje de precipitación de Fe(III) en función del tiempo a distintos pH.	40
Figura 4. 6. Cinética de precipitación de Zn(II) a distintos pH.	40
Figura 4. 7. Diagrama logarítmico de Fe(III) a 100 mg/L.	42
Figura 4. 8. Porcentaje de precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II), a distintos pH a partir de una solución mixta A.	42
Figura 4. 9. Diagrama logarítmico de Zn(II), izquierda y Cd(II), derecha. $[\text{Zn(II)}] = 102.39 \text{ mg/L}$ y $[\text{Cd(II)}] = 104.07 \text{ mg/L}$.	43
Figura 4. 10. Diferencia de masa de hierro, a partir del cálculo de la masa inicial, final y del precipitado, obtenidos de 2 L de solución C.	47
Figura 4. 11. Eficiencia de precipitación de Zn(II) a partir de las soluciones A, B y C a diferentes valores de pH.	49

Figura 4. 12. Eficiencia de precipitación de Cd(II) a partir de las soluciones A, B y C a diferentes valores de pH.	50
Figura 4. 13. Distribución del tamaño de partícula en función de la velocidad de dosificación del agente precipitante para solución a. A, b. B y c. C. pH de precipitación 10.3.	52
Figura 4. 14. Velocidad de sedimentación en función de la velocidad de dosificación del agente precipitante para solución a. A, b. B y c. C. pH de precipitación 10.3.....	54
Figura 4. 15. Difractogramas de los precipitados resultantes de la precipitación individual a pH de 5.3, 9.0 y 10.3 para Fe(III), Zn(II) y Cd(II), respectivamente.	57
Figura 4. 16. Difractogramas de los precipitados a partir de solución A, a pH de 5.3, 9.0 y 10.3.	58
Figura 4. 17. Difractogramas de los precipitados a partir de solución B, a pH de 5.3, 9.0 y 10.3.	59
Figura 4. 18.. Difractogramas de los precipitados a partir de solución C, a pH de 5.3, 9.0 y 10.3.	60
Figura 4. 19. EDS y distribución elemental de los precipitados de Fe(III), pH de 5.3.	61
Figura 4. 20. Micrografía de los precipitados de Fe(III), pH de 5.3, a magnificaciones de a) 100x b) 500x c) 1000x y d) 3000x.	61
Figura 4. 21. EDS y distribución elemental de los precipitados de Zn(II), pH de 9.0.	62
Figura 4. 22. Micrografía de los precipitados de Zn(II), pH de 9.0, a magnificaciones de a) 100x b) 500x c) 1000x y d) 3000x.	63
Figura 4. 23. EDS y distribución elemental de los precipitados de Cd(II), pH de 10.3.	64
Figura 4. 24. Micrografía de los precipitados de Cd(II), pH de 10.3, a magnificaciones de a) 100x b) 500x c) 1000x y d) 3000x.	64
Figura 4. 25. Micrografías (100x) de los precipitados resultantes de la precipitación mixta a partir de soluciones A, B y C distintos valores de pH.....	65
Figura 4. 26. EDS de los precipitados de las soluciones A, B y C, a pH 10.3 (superior). EDS de los precipitados individuales y el porcentaje de peso de sodio (inferior).	66
Figura 4. 27. Micrografías (100, 500, 1000 y 3000x) de los precipitados obtenidos a partir de soluciones A, B y C, a pH 10.3.	68
Figura 4. 28. Micrografías de precipitados de la solución C a pH de precipitación de 5.3, 9.0 y 10.3 para Fe(III), Zn(II) y Cd(II), respectivamente.	68
Figura 4. 29. Distribución elemental de los precipitados individuales de Fe(III), Cd(II) y Zn(II) (columna superior). Micrografías a magnificaciones de 100x y 3000x.	69

Figura 4. 30. Potencial zeta de los precipitados obtenidos a pH 10.3.	71
Figura 4. 31. Porcentaje de masa flotada (concentrado) en función del tiempo de flotación, adicionando DDA como colector, a partir de solución A a pH 10.5.	73
Figura 4. 32. Porcentaje de masa obtenida en cada zona de la celda de flotación utilizando 20 mg/L de DDA y SDS como colector, a partir de soluciones A y C a pH 10.5.	78
Figura 4. 33. Porcentaje de masa obtenida en cada zona de la celda de flotación en función de la dosis de DDA y SDS como colector, a partir de solución A a pH 10.5.	79
Figura 4. 34. Porcentaje de masa flotada en función de la dosis de DDA y SDS como colector, a partir de solución A a pH 10.5.	80
Figura 4. 35. Patrones de difracción de rayos X de los precipitados flotados a pH 10.5 a partir de la solución A, utilizando distintas concentraciones de colector DDA. a, d. 20 mg/L. b, e. 50 mg/L. c, f. 100 mg/L. Símbolos: 1 Fe(OH) ₃ , 2 Fe ₂ O ₃ , 3 Zn(OH) ₂ , 4 ZnO ₂ , 5 Cd(OH) ₂ , 6 CdO ₂ , 7 Na ₂ SO ₄	82
Figura 4. 36. Patrones de difracción de rayos X de los precipitados flotados a pH 10.5 a partir de la solución A, utilizando distintas concentraciones de colector SDS. a, d. 20 mg/L. b, e. 50 mg/L. c, f. 100 mg/L. Símbolos: 1 Fe(OH) ₃ , 2 Fe ₂ O ₃ , 3 Zn(OH) ₂ , 4 ZnO ₂ , 5 Cd(OH) ₂ , 6 CdO ₂ , 7 Na ₂ SO ₄	83
Figura 4. 37. Porcentaje de masa flotada (concentrado) en función de la dosis de DDA como colector, adicionando DDA en solución y en hojuelas, a partir de solución A a pH 10.5.	85
Figura 4. 38. Porcentaje de masa flotada (concentrado) en función del flujo de gas, adicionando DDA como colector, a partir de solución A a pH 10.5.	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1. Concentración de sulfatos y algunos metales representativos reportados en DAM reales.	9
Tabla 2. 2. Valores de pH para la precipitación de algunos metales.	12
Tabla 2. 3. Remoción de metales pesados disueltos mediante la técnica de flotación.	17
Tabla 3. 1. Concentraciones de las soluciones sintéticas empleadas. $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L.	28
Tabla 3. 2. Condiciones de flotación utilizando DDA.	32
Tabla 4. 1. Concentración de Na en las soluciones sintéticas A, B y C a pH 10.3.	45
Tabla 4. 2. Concentración de los iones metálicos y sodio, a partir de 0.25 gr de precipitados obtenidos de las soluciones sintéticas A, B y C (a pH 10.3), disueltos en 50 mL de 1 mol/L H_2SO_4	46
Tabla 4. 3. Porcentaje de Na_2SO_4 en los precipitados.	46
Tabla 4. 4. Diferencia de masa obtenida a partir de 2 L de solución. (masa de 0.25 g de precipitados en 50 mL de solución)	48
Tabla 4. 5. Efecto del colector sobre pH de agua destilada.	74
Tabla 4. 6. Efecto del colector sobre el pH de la solución a partir de precipitados de A y C, ajustando pH a 10.5.	75
Tabla 4. 7. Efecto del colector sobre la masa de precipitados a partir de A y C, ajustando pH a 10.5.	76
Tabla 4. 8. Concentración de cada ion metálico en las etapas de precipitación-flotación a partir de solución A a pH 10.5, en función de la dosis de DDA y SDS como colector.	77
Tabla 4. 9. Distribución del tamaño de partícula de los precipitados obtenidos a partir de solución A, a velocidad de dosificación de 20 mL/min de NaOH. pH de precipitación 10.5.	87

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviación	Significado
CMC	Concentración Micelar Crítica
DAF	Flotación con Aire Disuelto
DAM	Drenaje Ácidos de Mina
DRX	Difracción de Rayos X
DTP	Distribución de Tamaño de Partícula
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersa
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
PA	Peso Atómico
PM	Peso Molecular
PFFK	Precipitación-flotación de primer tipo
PFSK	Precipitación-flotación de segundo tipo
RHA	Región hidrológica administrativa
C_o	Concentración inicial del metal (mg/L)
C_f	Concentración del metal en la fase acuosa después de la precipitación (mg/L).
K_{ps}	Constante de solubilidad
m	Masa de precipitado (mg)
m_c	Masa de precipitado en el concentrado (mg)
m_f	Masa de precipitado en la alimentación (mg)
m_t	Masa de precipitado en las colas después de la flotación (mg)
t_b	Tamaño de burbuja (μm)
t_f	Tiempo de flotación (min)
t_{ind}	Tiempo de inducción (min)
V_0	Volumen inicial (L)
ζ	Potencial zeta
$mm/"g"$	Unidad de amplitud
μm	Micrómetro
mV	Milivoltios

RESUMEN

La industria minera juega un papel importante en la economía de México, sin embargo, dentro de los procesos de extracción y producción de minerales metálicos, se emplean volúmenes de agua considerables, que adquieren características ácidas así como altas concentraciones de iones metálicos disueltos, tal es el caso de Fe(III), Zn(II) y Cd(II), generando un impacto negativo en la salud y el ambiente. La precipitación es una técnica que ofrece grandes ventajas por su sencillez, asequible selectividad, eficiencia de recuperación y tiempos cortos de reacción. Esto permite el tratamiento de grandes volúmenes de agua a bajo costo operativo. Sin embargo, la recuperación eficiente de precipitados manifiesta un desafío debido a las implicaciones del proceso de separación sólido-líquido, por lo que, se propuso el sistema combinado de precipitación-flotación para dar solución a esta problemática.

En el presente trabajo, se analizó la eficiencia de precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) a partir de soluciones individuales y soluciones mixtas a diferente concentración inicial. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, con agitación constante, a un tiempo de equilibrio de 15 minutos, modificando el pH (5.3, 9.0 y 10.3) con soluciones de HCl y NaOH. Los resultados mostraron eficiencias de precipitación cercanos al 100% para Fe(III), Zn(II) y Cd(II), en las soluciones individuales. La precipitación simultánea de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) se observó a pH de 10.3, alcanzando porcentajes superiores a 98% para todos los iones metálicos, lo que indica que no existe competencia por el agente precipitante. Las especies identificadas por difracción de rayos X (DRX) en los precipitados fueron Fe(OH)₃, Fe₂O₃, Cd(OH)₂, CdO₂, Zn(OH)₂, ZnO así como Na₂SO₄ como subproducto. Se estudió la flotación de precipitados de Fe(III), Zn(II) y Cd(II), obtenidos a pH 10.5, utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS) y dodecilamina (DDA) como colectores y fue analizado el efecto de la concentración (20, 50 y 100 mg/L) en el porcentaje de flotación. Cuando la dosis se incrementa de 20 a 100 mg/L, el porcentaje de masa flotada disminuye de 74.61% a 50.51% para DDA, mientras que para SDS se mantiene constante cerca del 56%. Utilizando el método propuesto de precipitación-flotación y en las condiciones establecidas, el mayor porcentaje de recuperación se alcanzó utilizando DDA como colector a una concentración de 20 mg/L. Los resultados de esta investigación muestran la posibilidad de emplear un sistema

combinado de precipitación-flotación para la remoción de iones metálicos provenientes de un drenaje ácido de mina (DAM) como alternativa de tratamiento de efluentes.

PALABRAS CLAVE: Precipitación, flotación, hierro, zinc, cadmio, óxidos, hidróxidos.

ABSTRACT

The mining industry plays an important role in the economy of Mexico, however, the mineral processes consume considerable volumes of water, which acquire acidic characteristics and high concentrations of dissolved metal ions, such as Fe(III), Zn(II), and Cd(II), resulting in a negative impact on health and the environment. Chemical precipitation is a technique that offers several advantages over other systems due to its simplicity, affordable selectivity, recovery efficiency, and short reaction times. This allows the treatment of large volumes of water at low operating cost. However, the efficient recovery of precipitates is an important task due to the implications of the solid-liquid separation process. Therefore, a combined precipitation-flotation system was proposed to overcome this challenge.

In this research, the precipitation efficiency of Fe(III), Zn(II), and Cd(II) from individual solutions and mixed solutions at different initial concentrations was evaluated. The tests were carried out at room temperature, under stirring, for 15 minutes, modifying the pH (5.3, 9.0 and 10.3) with HCl and NaOH solutions. The results showed precipitation efficiencies close to 100% for Fe(III), Zn(II), and Cd(II), from individual solutions. The simultaneous precipitation of Fe(III), Zn(II), and Cd(II) was performed at pH 10.3, reaching percentages higher than 98% for all metal ions, which indicates that there is no competition for the precipitating agent. The species identified by X-ray diffraction in the precipitates were Fe(OH)₃, Fe₂O₃, Cd(OH)₂, CdO₂, Zn(OH)₂, ZnO, and Na₂SO₄ as by-product. The flotation of precipitates of Fe(III), Zn(II), and Cd(II) obtained at pH 10.5, was evaluated using sodium dodecyl sulfate (SDS) and dodecylamine (DDA) as collectors and the effect of the concentration (20, 50 and 100 mg/L) in flotation percentage was analyzed. When the dose of collector is increased from 20 to 100 mg/L, the percentage of floating mass decreases from 74.61% to 50.51% for DDA, while for SDS remains constant around 56%. Using the proposed precipitation-flotation method and under the established conditions, the highest recovery percentage was achieved using DDA as a collector at a concentration of 20 mg/L. The results of this research demonstrate the possibility of use a combined precipitation-flotation system to remove metal ions from an acid mine drainage (AMD) as alternative of effluent treatment.

KEY WORDS: Precipitation, flotation, iron, cadmium, zinc, oxides, hydroxides.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La minería se encuentra entre las actividades industriales de gran relevancia en el país, sin embargo, también es una de las que causan mayor impacto sobre el medio natural. El agua, el suelo y el aire son los mayormente afectados durante el beneficio y la transformación de minerales debido a los lixiviados y gases que se desprenden en los procesos de trituración, lavado y procesos de separación. El impacto de la minería sobre el agua debe considerarse en tres dimensiones: alto consumo, contaminación y destrucción de las fuentes de agua [1], [2].

Las aguas residuales de los procesos mineros son conocidas como drenajes ácidos de mina (DAM) debido al pH bajo que los caracteriza, así como las altas concentraciones de metales pesados disueltos y sulfatos [3]. Estos al ser descargados en los jales o directamente en los cuerpos de agua afectan la salud humana, animal y vegetal; en consecuencia, generan un impacto ambiental negativo. Por tanto, es imperante la necesidad del desarrollo de tratamientos que permitan el reúso del agua utilizada para disminuir el consumo de agua fresca. En la actualidad, las industrias han tomado conciencia del cuidado y uso responsable de los recursos, necesarios para la sostenibilidad de nuestro planeta [4]. La industria minera no es la excepción. En las últimas décadas se han buscado métodos de tratamiento de agua que permitan remover las altas concentraciones de iones metálicos.

Algunas de los procesos que se pueden emplear son intercambio iónico, reactor de lecho fluidizado, biosorción, adsorción, microbiológicos, drenes anóxicos, reactor anaerobio, electroquímicos, humedales y precipitación, entre otros [5], [6].

El tratamiento por precipitación es la alternativa más utilizada en los procesos industriales ya que es relativamente sencillo de operar, económico y selectivo. Las características del efluente y el proceso en sí, permiten remover los metales disueltos a partir del manejo de los valores de pH correspondientes [7]. El proceso consiste en tres sencillos pasos: adición del agente precipitante, en donde éste entra en contacto con los iones metálicos para la formación del precipitado, al reaccionar el agente con el ion se forma un sólido; y separación del sólido precipitado, lo que implica la separación de la fase líquida de la sólida. Este último paso representa una de las desventajas del proceso de precipitación, por lo que se propone subsanar este inconveniente con un proceso de flotación por sus ventajas y eficiencia en la

recuperación de los sólidos mediante una técnica relativamente sencilla. La flotación presenta un gran potencial debido a su capacidad de remoción de iones, emulsiones, coloides, reactivos y de iones metálicos [1], [3]–[5], [7]. Además de la remoción de los iones metálicos, la técnica de flotación permite el tratamiento de altos volúmenes de agua, el requerimiento de espacio es poco con bajos costos de operación y baja producción de lodos, así como tiempos de residencia cortos. Aunado a todas estas ventajas, el proceso en conjunto de precipitación flotación en la remoción de iones metálicos, ofrece una alternativa para la recuperación selectiva de distintas especies de valor.

1.1. Justificación

La minería en México es una de las actividades económicas que representan crecimiento y desarrollo desde siglos atrás. A lo largo de la historia, su aportación ha presentado importantes avances en la economía de nuestro país para las generaciones presentes y futuras. De ahí la importancia del desarrollo de tecnologías innovadoras que permitan continuar con esta actividad sin comprometer el recurso natural necesario de hoy y para el futuro.

A lo largo de la historia de la minería, ha sido muchas veces desaprobada, debido a los residuos generados en sus procesos extractivos y por los efectos de estos contaminantes sobre el ambiente y en la salud de la población.

Durante décadas se han desarrollado diversas investigaciones en el tratamiento de efluentes con el fin de disminuir el impacto ambiental que es generado por la actividad minera [8]–[14], sin embargo, la implementación de los mismos se continúa frenando debido a varios factores como el aprovechamiento de las mismas instalaciones, el uso de reactivos costosos, el volumen de agua fresca necesaria para el proceso, estabilidad de los subproductos del tratamiento, así como su recuperación.

La minería de hoy, preocupada por los impactos ambientales negativos de los procesos empleados, está en busca de la sustentabilidad. Para alcanzar dicha sustentabilidad es necesario optimizar el uso del agua en los procesos mineros. Así como implementar técnicas de tratamiento de los efluentes mineros que permitan la recuperación del agua.

Un proceso que es prometedor para alcanzar este propósito es el tratamiento combinado de precipitación-flotación, el cual complementa dos técnicas que han demostrado ser efectivas

en la remoción de iones metálicos en medios ácidos, condiciones que se encuentran presentes comúnmente en los drenajes ácidos de mina. La precipitación-flotación, además, es un sistema relativamente fácil de operar por lo que los costos disminuyen convirtiéndolo en una opción viable para su implementación a pequeña o gran escala.

1.2. Objetivos

General

Estudiar y analizar la remoción de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) a partir de una solución ácida y con alto contenido de sulfatos, mediante un sistema en conjunto de precipitación-flotación.

Particulares

- Establecer las condiciones, como pH, velocidad de dosificación del agente precipitante, concentración de la solución, que permitan la precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) como oxi-hidróxidos.
- Establecer los parámetros, tales como tipo de colector, dosis del colector, flujo de gas, tiempo de equilibrio, de la etapa de flotación en función de las características del sólido obtenido en la etapa de precipitación que permitan la separación de precipitados.
- Caracterizar los sólidos generados en la etapa de precipitación y los recuperados de la de flotación por diferentes técnicas que permitan identificar las fases presentes, así como para asegurar su estabilidad.

1.3. Hipótesis

La precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) es posible por la adición de NaOH, lo que promoverá la formación de los hidróxidos metálicos y el control de variables como el pH, dosificación de NaOH y tiempo permitirán eliminar los iones metálicos con una buena eficiencia de precipitados. Por otro lado, la caracterización de los precipitados permitirá

obtener información para la selección del colector para la etapa de flotación que redundará en una alta eficiencia de remoción de sólidos. Así, el sistema de precipitación-flotación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) en conjunto, constituirá una alternativa viable para el tratamiento de agua con características de un DAM.

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se presentan la información referente al uso del agua en México, así como los tipos de tratamiento más comúnmente utilizados en el ramo de la industria minera. De la misma manera se aborda la importancia de la minería en la economía de nuestro país y la necesidad de encontrar técnicas de tratamiento del drenaje ácido de mina que sean efectivas a bajo costo y fáciles de implementar.

2.1. Uso y tratamiento del agua en México

En México los datos estadísticos respecto al consumo de agua están a cargo de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y conforme al Sistema de Clasificación Industrial de América del Norte (SCIAN), se clasifican de acuerdo con el sector económico en que se emplea, entre los que se puede mencionar agrícola, abastecimiento público, electricidad, hidroelectricidad, conservación ecológica e industrial integrado.

De acuerdo con datos publicados, durante el 2017 el uso de agua del sector industrial integrado, en el cual se encuentra incluida la industria minera, tuvo un volumen concesionado de agua de 4,267 hm³ equivalente al 4.9% del total nacional. Dentro de esta clasificación y de acuerdo con las estadísticas, en el estado de Michoacán se tuvo una concesión de 278.2 hm³ en el 2017 [15].

Aunado al uso del agua y su capacidad de recuperación, la CONAGUA relaciona la cantidad de este recurso concesionada con la cantidad de agua renovable y lo denota como grado de presión. Este es un indicador del uso del agua por región hidrológica administrativa (RHA) como se muestra en la Figura 2.1. El grado de presión se expresa como porcentaje y se clasifica como muy alto (mayor a 100%), alto (40-100%), medio (20-40%), bajo (10-20%) y sin estrés (menor a 10%).

Así mismo, se puede observar en la Figura 2.1 que el estado de Michoacán se encuentra entre las RHA IV y VIII, las cuales presentan un grado de presión alta, a pesar de que la RHA VIII conocida como Región Lerma-Santiago-Pacífico es la que cuenta con mayor volumen concesionado de 15,845 hm³.

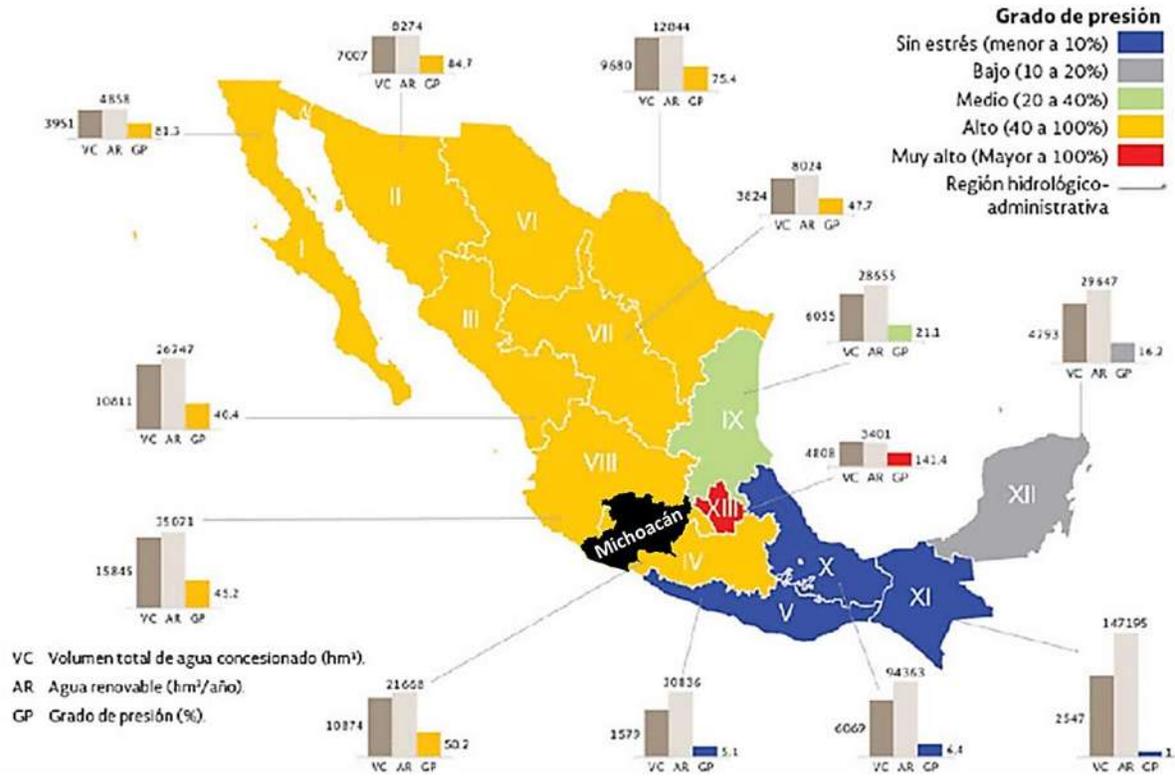


Figura 2. 1. Grado de presión sobre el recurso hídrico, 2017 [15].

Es importante garantizar la conservación del recurso hídrico mediante una disminución del consumo de agua principalmente en las regiones hidrológicas con alto grado de presión. Ya que el estado de Michoacán y la mayor parte de nuestro país se encuentra dentro de estas regiones, es necesario examinar los sectores que tienen un mayor consumo e implementar estrategias que lo disminuyan. Tal es el caso del sector industrial integrado al que pertenece la industria minera.

2.1.1. Minería en México

La industria de la minería juega un papel importante en la economía del país por su contribución productiva, esto se ve reflejado en las estadísticas, ya que sólo en el año 2017 se reportó una producción total de minerales metálicos equivalente a la cantidad de \$244.62 mil millones de pesos (Mmp) presentando un aumento de 1.42% en 2018 con una

producción de \$248.10 Mmp [16]. La minería mexicana comprende la producción de minerales metálicos como oro, plata, hierro, cobre, plomo, bismuto, cadmio, manganeso, molibdeno, selenio y zinc. De acuerdo con datos publicados por la Secretaría de Economía, México ocupa el primer lugar a nivel mundial en producción de plata; sexto en diferentes minerales, entre los que se encuentra cadmio y zinc, los cuales representan el 4.62% y 5.0% de la producción anual, respectivamente [17]; y décimo tercero en la producción de hierro [16].

La actividad minera en el estado de Michoacán cuenta con una producción anual de 149 kg de oro, 157 kg de plata, 2,677 toneladas de cobre y 2,539,862 toneladas de hierro. De acuerdo con la última actualización del Panorama Minero en Michoacán, realizado por el Servicio Geológico Mexicano (SGM) [2], en el estado existen 18 distritos mineros del sector que muestran un crecimiento constante, ya que en el año 2017 se registraron 780 concesiones vigentes en un área de 856,619 ha. Aunado a esto, se tiene registro de 18 proyectos en exploración para la minería metálica, que esperan ser admitidos [2].

Debido a su importancia en la economía del país y a su constante crecimiento, el uso de agua en la minería es uno de los aspectos ambientales que generan una mayor preocupación, principalmente por su efecto sobre la salud, afectando la cantidad, su calidad y la contaminación de las fuentes de agua si no se tiene una adecuada disposición final.

En los métodos de extracción y procesamiento de los metales, empleados en la industria minera, se utilizan grandes cantidades de agua, los cuales, como resultado de la oxidación química y biológica de los sulfuros metálicos presentes [18], adquieren características ácidas (valores de pH bajos), por lo que también son conocidas como drenaje ácido de mina (DAM), que contienen altas concentraciones de iones metálicos, sulfatos (SO_4^{2-}) y sólidos disueltos. Los iones metálicos que se encuentran presentes en un DAM dependen de las características geológicas del mineral explotado y del proceso al cual hayan sido sometidos los minerales para su extracción y aprovechamiento. Se debe considerar la concentración de los iones metálicos presentes en el DAM ya que en concentraciones elevadas son tóxicos, además de que tienden a moverse más fácil cuando se encuentran presentes en agua ácida, esto les permite viajar grandes distancias y contaminar fuentes de agua superficiales o subterráneas [19].

El transporte de los iones metálicos, así como los sulfatos puede provocar que lleguen a ser consumidos por la vida animal y vegetal, de esta manera son bioacumulados en el tejido celular, incorporándose a lo largo de la cadena trófica y llegando finalmente al ser humano, afectando su salud.

El Fe(III), Zn(II), Cd(II), Al(III), Cu(II), Cr(III), Pb(II) y Mn(II) son algunos de los iones metálicos que se encuentran en los DAM [20] en distintas concentraciones que varían desde <1 mg/L hasta >1,000 mg/L, dependiendo del tipo de mineral que se procesa [21]. Sin embargo, la importancia en su remoción depende de su concentración y del grado de toxicidad de cada ion metálico. Tal es el caso del Fe(III) que se encuentra, por lo general, en concentraciones entre 151 y 1,195 mg/L, así como la toxicidad de Zn(II) y Cd(II) a bajas concentraciones (10 y 0.1 mg/L) y que de acuerdo con lo reportado en algunos ríos y drenajes de mina, sus concentraciones oscilan entre 26-310 mg/L y 12-118 mg/L, respectivamente [22]. En la Tabla 2.1 se presentan concentraciones reportadas para la caracterización de distintos drenajes ácidos de mina, sin tratamiento previo. También se observa que los valores de pH son muy bajos, menor a 6, de acuerdo con lo establecido por la norma oficial mexicana NOM-001, la cual establece los límites máximos permisibles para descargas en aguas nacionales [23]. Otro de los aspectos a considerar en el afluente es la cantidad de sulfatos presentes, ya que se debe tener una concentración menor a 400 mg/L para cumplir con la normatividad [24] y para que su exposición sea segura, además de las consideraciones que deben hacerse para la remoción de los mismos y su interacción con otros contaminantes presentes.

Desde hace algunos años se buscan alternativas de tratamiento del DAM que sean efectivas y viables ambiental y económicamente, ya que un consumo constante del recurso sin la posibilidad de reúso implica consecuencias directas en la disponibilidad del mismo. Y para lograr un tratamiento adecuado es preciso conocer las características del efluente generado. Una vez que se han analizado las características físico-químicas de los DAM, se deben considerar los factores que tienen influencia sobre los contaminantes presentes y que se desean remover, ya sea los tipos de iones metálicos, la presencia de sulfatos, control en el pH, entre otros [25], para determinar el tipo de tratamiento que sea adecuado para cada caso particular.

Tabla 2. 1. Concentración de sulfatos y algunos metales representativos reportados en DAM reales.

Año	pH	Concentración (mg/L)									Fuente
		Fe(III)	Zn(II)	Cd(II)	Al(III)	Cu(II)	Cr(III)	Pb(II)	Mn(II)	SO ₄ ²⁻	
1999	2.95	21	1.3	-----	100	0.046	-----	-----	17	1340	[26]
2000	1.65	942	10.1	0.26	249	1.8	4.85	0.349	113	6305	[27]
2002	4.5	194	-----	0.01	0.483	0.012	0.014	0.02	4.65	-----	[11]
2010	2.5	489.3	77.5	0.24	-----	32.7	-----	-----	12.9	2705.3	[3]
	3.17	15.5	21.6	0.1	-----	5.9	-----	-----	12.6	1117.2	
2013	4.2	112	-----	-----	2	-----	-----	-----	6	1846	[28]
2015	2.3	83	52	-----	19	1.5	-----	0.004	21	-----	[29]
	2.5	315.8	20.1	0.11	0.15	9.05	-----	0.59	34.03	-----	[30]
	2.64	361.68	91.07	0.36	-----	17.73	0.08	1.47	66.16	-----	[31]
2017	2.5	74.54	-----	0.62		7.76	-----	-----	20.86	2832	[14]
	2.5	70.27	-----	0.62		5.27	-----	-----	10	1656	
	2.3	43.18	-----	0.73		15.01	-----	-----	22.92	1656	
	2.84	26.28	-----	0.64		4.91	-----	-----	1.71	1920	
	2.83	91.97	-----	1.09		10.27	-----	-----	16.77	2000	
	3.12	11.03	-----	0.68		6.74	-----	-----	15.25	1596	
	2.52	102.4	-----	0.86		13.52	-----	-----	22.04	2112	
	2.6	61.98	-----	0.62		6.36	-----	-----	10.62	1524	
3.28	186	-----	-----	40	-----	-----	-----	13	1950	[32]	

2.1.2. Tipos de tratamiento

El tipo de tratamiento también depende de las características finales que se busca obtener en el efluente, es decir, si se desea la remoción del o los iones metálicos para cumplir con la calidad para su reúso o descarga en un cuerpo de agua, o bien si, además, el precipitado es aprovechable como subproducto. Adicionalmente, cualquier tipo de vertido de efluentes de mina debe garantizar que los iones metálicos son estables, que no reaccionarán ni química ni biológicamente con los elementos naturales del entorno y que no producirán daños al medio ambiente.

Existen dos amplias clases de metodologías utilizadas para tratar este tipo de efluentes (DAM):

- Tratamiento pasivo. Este tipo de tratamiento incluye las técnicas basadas en reacciones químicas y biológicas naturales. Un ejemplo de estos son los sistemas de humedales y drenajes anóxicos calizos, entre otros [33], [34].
- Tratamiento activo. En este tipo de tratamiento se agrega un reactivo para modificar las condiciones químicas, de manera que permita la remoción o recuperación del elemento contaminante. Un ejemplo de este son coagulación-floculación, precipitación y flotación, por mencionar algunos [13], [35].

Dentro de los tratamientos más utilizados para la remoción y/o recuperación de iones metálicos están el intercambio iónico, que consiste en una reacción reversible entre iones presentes en una solución mediante el uso de un material de intercambio, principalmente resinas; adsorción, proceso en el cual el contaminante se fija a la superficie de un sólido, por lo general poroso, para su recuperación; filtración con membranas, en esta técnica se emplean módulos compuestos por materiales porosos llamados membranas a través de los cuales se hace pasar el efluente para que el contaminante quede atrapado en los poros; electrólisis, para lograr la separación del contaminante se aplica una corriente eléctrica continua a la solución mediante un par de electrodos permitiendo la liberación y captura de elemento de interés; coagulación-floculación, este tipo de tratamiento incluye dos procesos en los cuales se adicionan agentes químicos que facilitan la aglomeración de las partículas que se desean recuperar con el fin de formar sólidos de mayor tamaño que permitan su separación del agua mediante procesos físicos como la filtración o sedimentación; biológicos, tratamientos en los que se involucran microorganismos que llevan a cabo la remoción de los contaminantes mediante sus procesos básicos; entre otros[5], [6], [36]. Sin embargo, estos tratamientos presentan desventajas tales como costos de mantenimiento y operación elevados, altos tiempos de residencia, alta producción de lodos, complicación en la separación de la fase sólido-líquido, etc.

Una alternativa es el tratamiento por medio de precipitación química, la cual permite el tratamiento de grandes cantidades de agua a bajo costo operativo, permitiendo el reúso del

agua tratada [37]. La precipitación es una técnica que ofrece grandes ventajas, principalmente en los procesos industriales, por su sencillez, asequible selectividad, eficiencia de recuperación y tiempos cortos de reacción [38].

2.2. Precipitación química

La mayor parte de los tratamientos para DAM se basan en la precipitación, por ser un proceso sencillo. La precipitación es un proceso en el cual se agrega un agente químico que permite promover la formación de un sólido insoluble de la especie que se desea remover [39], [40]. El proceso de precipitación permite remover los iones metálicos a partir del manejo de parámetros como el pH así como de la adición de un agente precipitante [40]. Esto lo convierte en una alternativa viable en el tratamiento de DAM para la recuperación de iones metálicos y el reúso del efluente tratado dentro del mismo proceso de beneficio por la industria que lo genera.

Para que la precipitación se realice exitosamente se debe considerar el ion metálico que se desea remover, la concentración inicial, nivel de acidez en la solución, volumen de agua a tratar y la viabilidad económica [41]. A partir de esta información característica de cada DAM, se analizan las variables que influyen en el proceso, tales como agente precipitante (empleando generalmente hidróxidos o sulfuros), concentración máxima y estado de oxidación del ion metálico de interés; las cuales dependen del tipo de precipitado que se desea obtener.

2.2.1. Variables que afectan la precipitación

La elección del agente precipitante es el que determina el tipo de precipitado que se formará al final del proceso, para lo que se considera el ion metálico en solución, la concentración inicial, nivel de acidez, volumen de agua a tratar y la viabilidad económica [41]. Dependiendo del reactivo empleado los precipitados pueden obtenerse como sulfuros o hidróxidos.

Los reactivos más comunes que se emplean en la precipitación son:

- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Carbonato de sodio (Na₂CO₃)
- Hidróxido de amonio (NH₄OH)

- Cal viva (CaO)
- Cal hidratada (Ca(OH)₂)
- Sulfuro de sodio (Na₂S)

En la Tabla 2.2 se puede observar la dependencia del pH de precipitación con la concentración de cada ion metálico. También es posible apreciar, como el pH cambia con la especie precipitada (hidróxido o sulfuro). Se han realizado diversos estudios sobre el efecto del pH en la precipitación de iones metálicos en drenajes ácidos de mina, en donde los sulfuros precipitan a valores cercanos al neutro o en solución alcalina, mientras que los hidróxidos precipitan en un rango más amplio de pH, desde el medio ácido hasta el alcalino, dependiendo del ion metálico a precipitar [42].

Tabla 2. 2. Valores de pH para la precipitación de algunos metales.

Metal	pH precipitación	Especie precipitada	Concentración inicial (mg/L)	Fuente
Fe(II)	7.5	Hidróxido	186	[32]
	>6	Hidróxido	162	[41]
Fe(III)	3.5	Hidróxido	186	[32]
	3.5	Hidróxido	172.5	[41]
Al(III)	5.5	Hidróxido	40	[32]
	6.5	Hidróxido	80.8	[41]
Mn(II)	9.5	Hidróxido	13	[32]
Pb(II)	5.5	Hidróxido	9.18	[36]
Zn(II)	8.5	Hidróxido	9.18	[36]
	8	Sulfuros	500	[43]
Cu(II)	6	Sulfuros	500	[43]
	6	Sulfuros	150	[44]
Ni(II)	10	Sulfuros	1000	[42]
	8.36	Sulfuros	1000	[44]
Cd(II)	9.5	Sulfuros	1000	[42]

Es posible llevar a cabo la precipitación cuando el reactivo seleccionado contiene azufre para formar sulfuros metálicos. En este caso, el equilibrio de solubilidad está limitado por la disponibilidad del sulfuro (S⁻²) en la solución. En la precipitación de sulfuros se debe tener estricto control del pH y de la concentración del reactivo para evitar la generación de ácido

sulfhídrico gaseoso, ya que es tóxico. El sulfuro de sodio (Na_2S) es un reactivo que puede ser de interés, cuando se tienen concentraciones altas de algún ion metálico, principalmente con un valor comercial logrando obtener precipitados con mayor pureza [44]. La relación molar del metal y el reactivo tiene influencia en el precipitado, ya que un exceso de sulfuros da lugar a la formación de partículas finas, afectando el proceso de sedimentación. Por otra parte, la cantidad de especies de sulfuros determinan las características de la superficie del precipitado [43].

En el caso de los hidróxidos, los iones metálicos pueden ser recuperados de manera selectiva gracias a que el pH óptimo de precipitación se presenta a diferentes valores para cada ion específico y la diferencia puede ser muy marcada, lo que se relaciona con la selectividad. Siendo el caso del Fe(III) que es insoluble a pH 3.5 [41] y el Mn(II) a pH 8.5 [32], ambos iones bajo las mismas condiciones experimentales. Esta diferencia favorece el porcentaje de remoción, ya que se evita la competencia entre los distintos iones metálicos presentes en la solución.

El pH de precipitación es fundamental en el proceso, el cual depende de la concentración del ion metálico y del agente precipitante empleado. Es necesario conocer la concentración máxima del ion metálico de interés para establecer las condiciones de precipitación y así poder controlar la formación de especies que pudieran inhibir y obstaculizar el proceso. En la Tabla 2.2 se muestran los valores de pH para la precipitación de algunos iones metálicos comúnmente presentes en los DAM y que han sido estudiados por distintos autores.

Además, en la misma tabla, se observa que el pH de precipitación está relacionado con el estado de oxidación de cada ion metálico. Por esta razón se puede agregar un cuarto paso al proceso de precipitación, en el cual se agrega un agente oxidante que reaccione con el ion metálico de interés con el objetivo de modificar el pH de precipitación a conveniencia, permitiendo que cambie su estado de oxidación y mejorando la selectividad. Tal es el caso del Fe(II) (ion ferroso) que precipita a valores de pH superiores a 6, mientras que el Fe(III) (ion férrico) precipita a pH 3.5, como se muestra en la tabla 2.2. Algo similar realizaron Xinchao Wei y col. [41], quienes adicionaron peróxido de hidrógeno para modificar el estado de oxidación del Fe(III) y evitar la competencia con Al(III), y de esa manera asegurar la pureza del precipitado por su valor comercial.

Como se ha mencionado en los párrafos anteriores, la posibilidad de efectuar la precipitación de iones metálicos es amplia. Las características del efluente y el proceso en sí, permite el desarrollo de una precipitación selectiva, cuyas ventajas son la remoción de los iones metálicos a partir del manejo de los valores de pH, así como la pureza de los mismos al inhibir la competencia en el proceso de precipitación.

Una vez obtenidos los precipitados, estos pueden ser separados del líquido por sedimentación y/o filtración. Sin embargo, una de las desventajas del proceso de precipitación de iones metálicos es la separación de la fase acuosa y el sólido precipitado. Por lo que se propone subsanar esta desventaja con un proceso de flotación por las ventajas y eficiencia que representa su implementación en la recuperación de los sólidos mediante una técnica relativamente sencilla y bien conocida por la industria minera.

2.3. Flotación

La flotación es un método de separación de sólidos basado en la aplicación de burbujas de gas como medio de transporte de las partículas que se desean remover de la solución generalmente aplicado para generar concentrados minerales [45]. El sólido puede ser flotado por contacto en la superficie de las burbujas debido a la interacción superficial entre la partícula y la burbuja, o ser arrastrado debido a que es atrapado por las burbujas tal como se muestra en la Figura 2.2. El arrastre depende principalmente de la hidrodinámica y distribución del tamaño de las burbujas. Posteriormente son transferidas a la superficie en donde se forma una espuma estable que contiene el sólido a separar. El sólido que se desea recuperar se le llama de interés o de valor y una vez que flota se le llama concentrado. A la fracción que no flota se le denomina colas ya que se desplaza hacia el fondo de la celda.

El principio básico involucra más de una fase: sólido, líquido (agua) y gaseosa (burbujas). Para entender el proceso, es necesario estudiar las propiedades fisicoquímicas de las superficies de los minerales, la relación entre las fases sólida, líquida y gaseosa, y sus interfases. Así como la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica de las partículas que se desean separar [46].

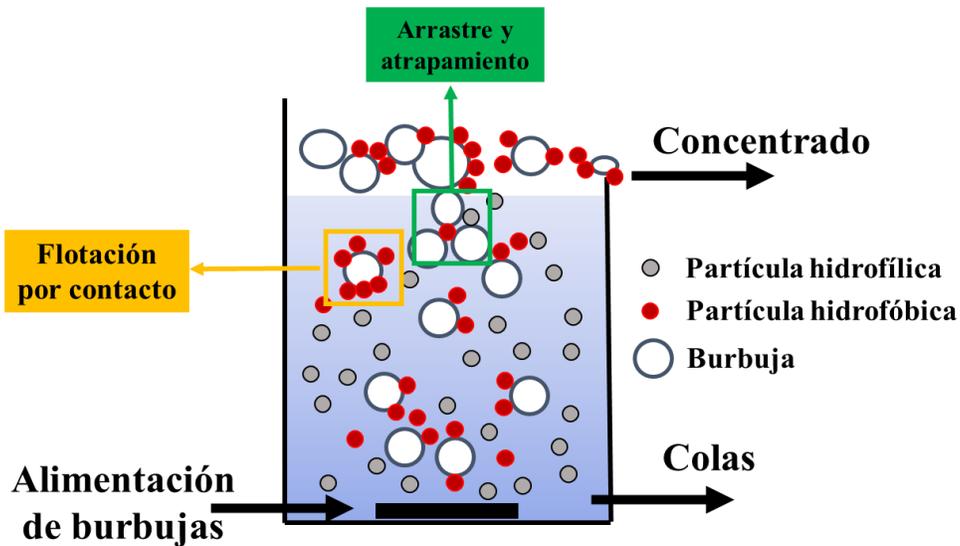


Figura 2. 2. Esquema representativo del sistema de flotación.

En relación con su afinidad con el agua, el sólido que se desea flotar puede presentar propiedades hidrofóbicas (sin afinidad, es decir, no reaccionan con los dipolos del agua) e hidrofílicas (con afinidad, reaccionan con el agua y por lo general tienen la capacidad de hidratarse), que determinan su flotabilidad natural. Por lo tanto, al coexistir las tres fases, las partículas hidrofóbicas tendrán la tendencia a adherirse a la fase gaseosa (burbujas), evitando así el contacto con el agua, mientras que las demás permanecerán en la fase líquida [47]. Cuando el sólido que se desea flotar tiene características hidrofílicas será necesario modificar la superficie del mismo, como ya se mencionó anteriormente, para lo cual se emplean reactivos que cumplan con este objeto (Figura 2.3). El uso de estos compuestos permite obtener una recuperación selectiva y eficiente de los sólidos.

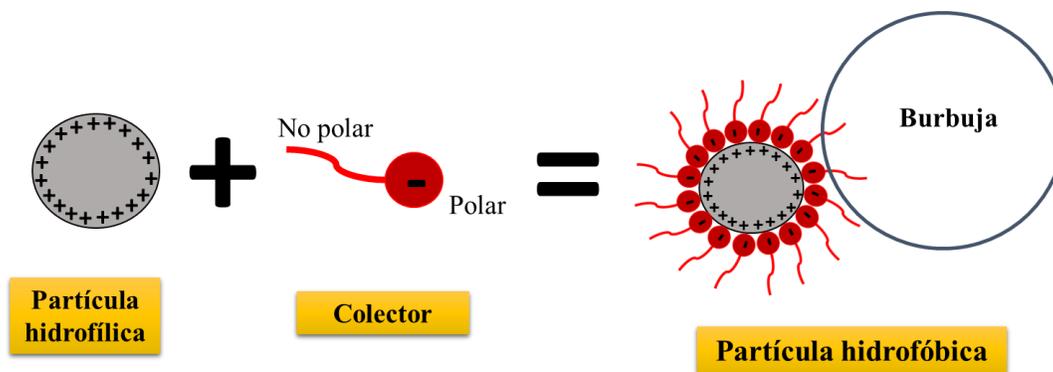


Figura 2. 3. Interacción partícula/burbuja por la adición del colector.

Conforme a su efecto se pueden clasificar como: espumantes, colectores y modificadores. Los espumantes, tienen como propósito la estabilización de la espuma para mantener las burbujas cargadas de sólido hasta su extracción. Por otro lado, el colector, produce una película hidrofóbica sobre el sólido, mientras que los modificadores, actúan como depresores, activadores, reguladores de pH, dispersores, etc. facilitando la acción del colector para flotar el sólido de valor [48]. La concentración del reactivo tiene un efecto importante en la eficiencia de flotación, ya que una relación molar adecuada entre el sólido y el agente químico empleado puede disminuir o incrementar la remoción de los precipitados [49]. Es posible que la flotación disminuya debido a la competencia entre el sólido y los iones libres del reactivo por ocupar los sitios activos presentes en la superficie de la burbuja, cuando existe exceso del reactivo en la solución.

En la Tabla 2.3 se presenta la dosis del colector entre 2 y 300 mg/L empleados por distintos investigadores para la flotación de iones metálicos, así como algunos ejemplos de los tipos de colector, tales como oleato de sodio, etil xantato de potasio (KEX), dodecilamina (DDA) y dodecil sulfato de sodio (SDS). Además, es importante considerar el tipo de colector (aniónico o catiónico) y su concentración, lo cual depende del pH del medio, la carga superficial del sólido (aniónica o catiónica), de la relación sólido-líquido y del límite de solubilidad de los colectores.

Otro factor de gran influencia en el proceso de flotación es el tiempo de contacto y el de mezcla del reactivo con el sólido (conocido como tiempo de acondicionamiento o de inducción). El tiempo de inducción es requerido para la adsorción del reactivo con el precipitado y así formar espumas estables que permitan la flotación. Si el tiempo de inducción no es el adecuado para alcanzar el equilibrio, dependiendo de la interacción entre ion a remover y el reactivo, podrían formarse especies que sean solubles o complejos que disminuyan el rendimiento de flotación por la repulsión electrostática [49].

Así mismo, el tiempo de contacto al cual se alcanza el equilibrio de flotación depende directamente de la interacción sólido/burbuja, así como de las cargas superficiales y el reactivo empleado, los cuales van desde segundos hasta minutos (Tabla 2.3). El tiempo de contacto debe ser el suficiente para elevar los precipitados y formar una espuma estable, pero no debe ser demasiado largos para evitar la redispersión o rompimiento de las burbujas [49].

Tabla 2. 3. Remoción de metales pesados disueltos mediante la técnica de flotación.

Ion metálico	Concentración del ion metálico	pH	Colector	Dosis de colector	% Remoción	Tiempo Flotación	Fuente
Cu(II)	20 mg/L	8	SDS	30 mg/L	93.50%	3 min	[50]
			KEX	100 mg/L	80%		
Cd(II) y Zn(II)		9	SDS	30 mg/L	85%		
Fe(III)	0.001-1 mg/L	9.5	OS	2 mL/L	95-100%	2 min	[51]
Cd(II)	0.001-0.020 mg/L				97-98%		
Zn(II)	0.001-0.020 mg/L	9.5	OS	2 mL/L	95-99%	2 min	[51]
	10 mg/L	6	CTAB	80 mg/L	94.30%	20 min	[52]
	100 mg/L			300 mg/L	99.20%		
	10 mg/L	3	SDS	300 mg/L	92%	60 min	[53]
Zn(II) (hidróxidos)	10 mg/L	9-9.5	DDA	5mg/L	>90%	15-400 seg	[46]
	10 mg/L	10	DDA	-----	98%	-----	[7]
	9.52 mg/L	9.18	Nalco-7182	5 mg/L	90.80%	4 min	[54]
			WOF-067	8 mg/L	91.60%		
			Jay-floc-806	2 mg/L	87.30%		
25 mg/L	9.18	WOF-067	2 mg/L	85.24%	4 min		
SO ₄ ⁻²	1800 mg/L	4.5	OS	30 mg/L	80-82%	5 min	[55]

AP, Aceite de pino

CTAB, Bromuro cetil trimetil de amonio

DDA, Dodecilamina

KEX, Etil xantato de potasio

OS, Oleato de sodio

SDS, Dodecil sulfato de sodio

Las técnicas de flotación presentan un gran potencial en el área industrial por su capacidad de remoción de iones, aceite o emulsiones, coloides, reactivos residuales y de particular interés en este trabajo de investigación en el tratamiento de DAM por la remoción de iones metálicos [7].

Algunas de las ventajas que la flotación presenta sobre otros procesos de recuperación de iones metálicos son:

- Tratamiento de altos volúmenes.
- Bajo requerimiento de espacio.

- Bajos costos de operación.
- Baja producción de lodos.
- Alta eficiencia de separación sólido/líquido.
- Alto rendimiento o eficiencia en la remoción de contaminantes.
- Tiempos de residencia cortos.
- Recuperación selectiva.

Existen diversas rutas para la remoción de iones metálicos, entre las que se encuentran precipitación-flotación, flotación iónica, flotación inversa y adsorción flotación. La selección del proceso depende de las características del efluente, tales como el pH de la solución, tipo y concentración de los iones por remover y tamaño de las partícula [7]. Por las características del sólido (precipitados) que se desea recuperar en el caso particular del presente trabajo, el tratamiento adecuado es la combinación de las técnicas precipitación-flotación.

2.4. Precipitación-Flotación

El proceso de precipitación y flotación tiene potencial para ser eficiente en el tratamiento de DAM ya que combina dos procesos que se complementan en la remoción de iones metálicos [45]. Como se observó en lo referente a precipitación, los iones metálicos pueden ser precipitados como hidróxidos o como sulfuro, y de estos dependerán las condiciones de operación de la flotación. Por su simplicidad, rapidez, altas tasas de separación, flexibilidad en el equipo y adaptabilidad de recuperación, la combinación de estos dos procesos es una opción viable para la separación sólido/líquido de DAM. Mahmoud y col. [49] encontraron en su trabajo de remoción de Cd(II), que de acuerdo a los pasos en los que se lleve a cabo, el proceso puede ser clasificado en dos categorías: Precipitación-flotación de primer tipo (PFFK, por sus siglas en inglés) y Precipitación-flotación de segundo tipo (PFSK).

PFFK

Consiste en un proceso de tres pasos:

- Las especies iónicas de interés son precipitadas por la adición de un agente de superficie no activo (precipitante).

- Remoción por adición de un agente de superficie activo (colector, espumante y/o modificador).
- Inserción de burbujas de gas en la celda de flotación.

PFSK

En el caso del proceso de segundo tipo, los pasos sólo son dos ya que se excluye la adición del agente de superficie activo, por lo que puede describirse de la siguiente forma:

- Precipitación de especies iónicas produciendo un precipitado hidrofóbico que puede flotar sin la adición de un agente de superficie activo (colector, espumante y/o modificador).
- Inserción de burbujas de gas en la celda de flotación.

Para la selección del tipo de proceso es necesario determinar los iones metálicos que se desean remover y en qué condiciones se llevará a cabo el proceso de precipitación. De la formación del precipitado y las especies presentes en la solución, dependen las condiciones de operación para el éxito y eficiencia del proceso de flotación. Para determinar las condiciones óptimas de flotación de los precipitados, deben establecerse los valores de las variables que intervienen en dicho proceso para lograr las características deseadas en el efluente, las cuales se mencionaron en el apartado de flotación.

Por otra parte, se debe considerar la cantidad de sólido a separar ya que es un factor que influye en la eficiencia de flotación, debido al efecto que presenta en la interacción con la burbuja [48]. Es necesario tener la masa de precipitados suficiente que garantice el contacto con la superficie de las burbujas, y por tanto se logre la flotación, ya sea por contacto o arrastre [45].

Otra variable importante es el adecuado manejo de pH en el proceso de flotación, lo que permite el control de la formación nuevos precipitados o su redisolución, esto debido a la especiación de los iones metálicos. Los valores de pH se establecen en base al tipo y concentración del ion a remover y del tipo de reactivo. El pH empleado en un sistema de flotación es usualmente cercano al neutro, de acuerdo con lo reportado en la literatura, sin embargo, se puede observar en la Tabla 2.3, que los valores de pH dependen también del tipo de precipitados a flotar.

Por último, pero no menos importante es la presencia de iones en la solución con la misma carga superficial del precipitado, lo que afecta la eficiencia de la remoción, ya que estos compiten por ocupar los sitios activos de la superficie de la burbuja, disminuyendo por tanto el porcentaje de remoción del ion de interés. Por lo que determinar la carga y el tipo de iones presentes en la solución, así como la selección del reactivo correcto con carga opuesta es muy importante. El reactivo va a actuar dependiendo de la preferencia que tenga por el ion [56]. Por tanto, el tratamiento de DAM es factible siempre y cuando se tenga un adecuado control en la concentración de sulfatos y iones monovalentes (Na^+ , Cl^- , entre otros) [45].

En la Tabla 2.3 se mostraron los colectores empleados en la flotación de iones metálicos, algunos después de ser precipitados con las características del caso de estudio de la presente investigación, en el cual se busca la flotación de precipitados de Fe(III) , Zn(II) y Cd(II) , los cuales son en su mayoría óxidos e hidróxidos. De los colectores empleados, se observó que los de mayor relevancia son DDA y SDS, tanto por el tipo de especies precipitadas y por el pH de flotación, el cual debe conservar los precipitados en su forma sólida, evitando la resolubilización. Tang y Wen [57] utilizaron DDA, en concentración de 10 mg/L, logrando eficiencias del 85% para la flotación de óxidos de hierro a pH 9. Matis y Mavros [46] reportaron más del 90% de flotación para precipitados de Zn(II) como hidróxidos adicionando 5 mg/L de DDA en un rango de pH entre 9 y 9.5. Para el caso de precipitados de Zn(II) y Cd(II) , Yenial y Bulut [50] utilizaron como colector SDS a pH 9, alcanzando 85% de flotación con una concentración del colector de 30 mg/L. Estas investigaciones demuestran que la precipitación-flotación de óxidos e hidróxidos metálicos es una alternativa para el tratamiento de afluentes con concentraciones de iones metálicos. Sin embargo, no se ha estudiado a fondo el porcentaje de flotación para precipitados de Fe(III) , Zn(II) y Cd(II) en conjunto y en presencia de Na_2SO_4 . Por lo que es necesario ahondar en el tema y que es de interés para este trabajo.

2.5. Caracterización de sólidos

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cómo está constituido de forma cualitativa y cuantitativa, y puede proporcionar tres tipos de información: composición química y estructura; textura y propiedades mecánicas; o actividad y selectividad [58].

2.5.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva de alta tecnología que se utiliza para analizar una amplia gama de materiales, incluidos fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de película delgada, cerámica, células solares y semiconductores. Es una técnica empleada en el estudio de estructuras cristalinas y se basa en la interferencia y difracción de rayos monocromáticos que pasan a través de una muestra. Los rayos X se generan por medio de un tubo de rayos catódicos [59], que son filtrados para producir radiación que es dirigida hacia la muestra, tal como se observa en la Figura 2.4.

Cuando la muestra se escanea en un rango de ángulos de 2θ , los rayos difractados se procesan y cuantifican, mediante la conversión de los picos generados por cada muestra particular a espacios característicos de cada especie. Por lo general, esto se logra mediante la comparación de los espacios con el patrón estándar de referencia de cada compuesto [60].

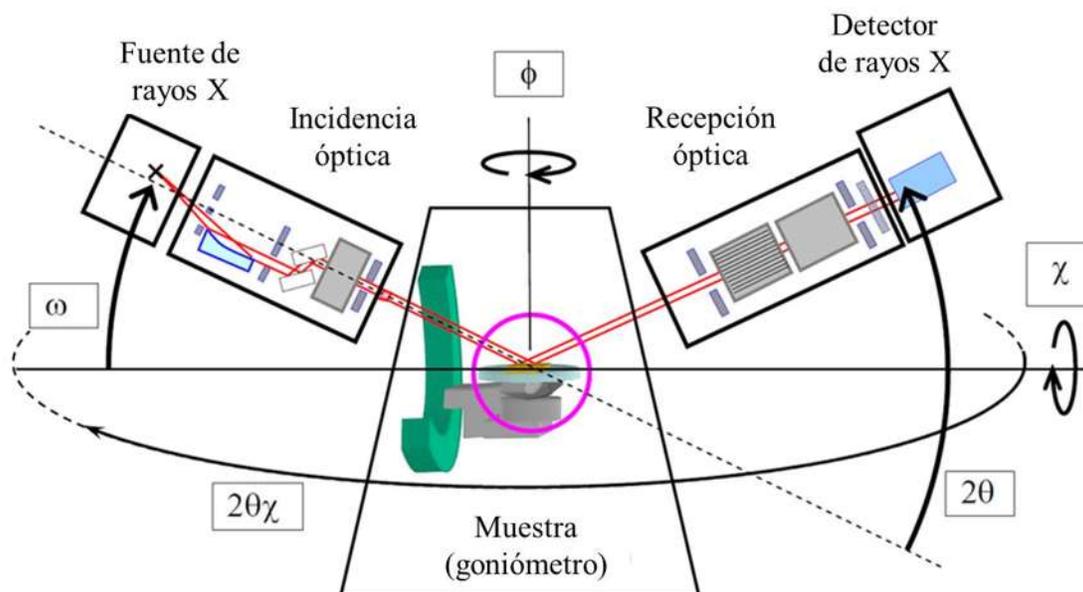


Figura 2. 4. Diagrama esquemático de un sistema difractómetro [61].

Identificar las especies que conforman un sólido determinado es importante para el desarrollo de estudios de geología, ciencias ambientales, ciencia de materiales, ingeniería y biología

[62]. En el caso de la presente investigación es de vital importancia para corroborar la forma y composición que se logra con la remoción de los iones metálicos de interés.

Software EVA

Una vez que se obtiene el patrón de difracción, el cual es un gráfico que indica el ángulo de difracción en función de la intensidad correspondiente, así como los datos de la muestra en estudio, es posible realizar un análisis. En la Figura 2.5 se presenta el difractograma correspondiente al análisis de una muestra en la cual se identificó sulfato de sodio. La identificación consiste en hallar en la base de datos el mineral al cual corresponde el difractograma generado. Como la base de datos de difracción en polvo contiene miles de entradas, es necesario utilizar un método sistemático. Actualmente, la mayoría de los laboratorios utilizan la identificación automática mediante software, que son proporcionados por los mismos proveedores de equipos de difracción. Tal es el caso del software “EVA”, instalado en la computadora del difractómetro [63].

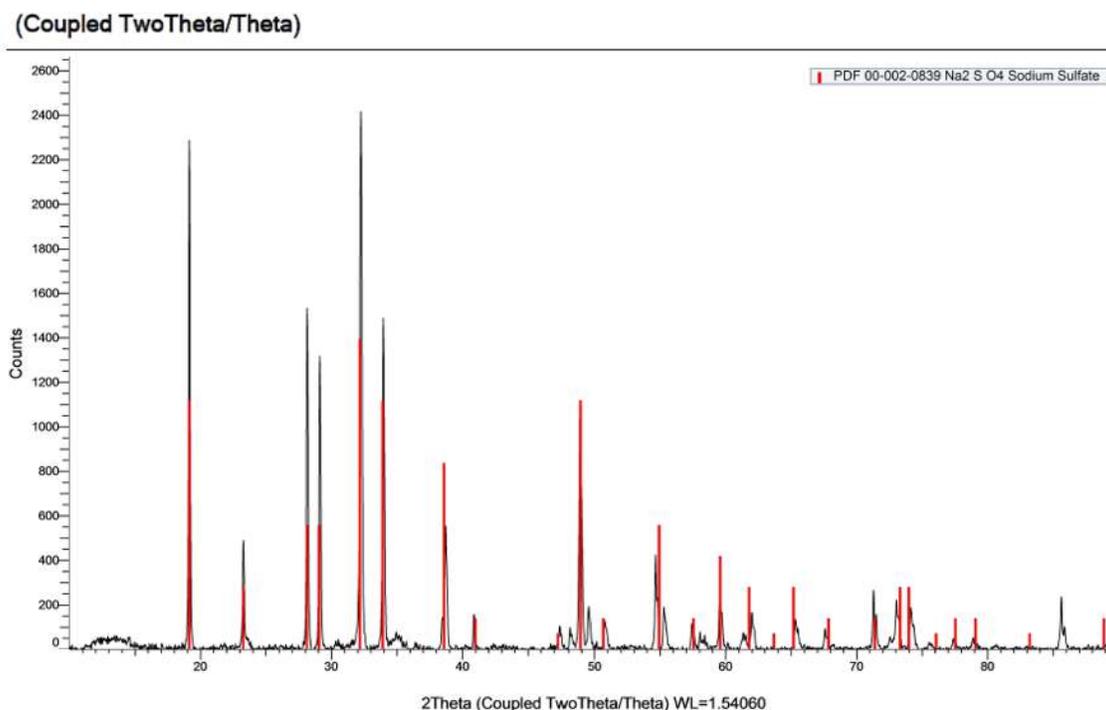


Figura 2. 5. Difractograma correspondiente a sulfato de sodio (Na₂SO₄).

2.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de las características microestructurales de sólidos por su alta resolución (de 20 a 50 Å) y por la apariencia tridimensional de la imagen (por su profundidad de foco entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico).

El microscopio utilizado es un instrumento avanzado que se emplea principalmente para observar los fenómenos superficiales de los materiales. La muestra se analiza utilizando la energía del electrón y los rayos X salientes. Estos rayos X proporcionan información de un material sobre la topografía, morfología, composición, orientación de granos, información cristalográfica, etc. La morfología indica la forma y el tamaño, mientras que la topografía indica las características de la superficie de un objeto, su textura, suavidad o aspereza. De igual forma, la composición se refiere a los elementos y compuestos que constituyen el material, mientras que la cristalografía significa la disposición de los átomos en los materiales [64]. El MEB es capaz de lograr una imagen visual detallada de una partícula con alta resolución espacial y de 1 nm. Las ampliaciones en este tipo de aparato pueden extenderse hasta 300,000 veces. Aunque el MEB se usa solo para visualizar imágenes de superficie de un material y no proporciona ninguna información interna [65], todavía se considera como un poderoso instrumento que puede usarse para observar las características cristalográficas, magnéticas y eléctricas de la muestra y para determinar si se han producido cambios morfológicos de la partícula después de modificar la superficie de la muestra.

Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Para tener la posibilidad de realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra, se incorporó un detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido. Así, por medio de la espectroscopía en energía, EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy), puede obtenerse información topográfica y su composición de forma rápida, eficiente y simultánea de la misma área. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X e implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades [66].

La Figura 2.6 muestra un ejemplo de un espectro de rayos X obtenido por el EDS. El eje horizontal corresponde a la energía de rayos X, mientras que el eje vertical corresponde a los recuentos de rayos X.

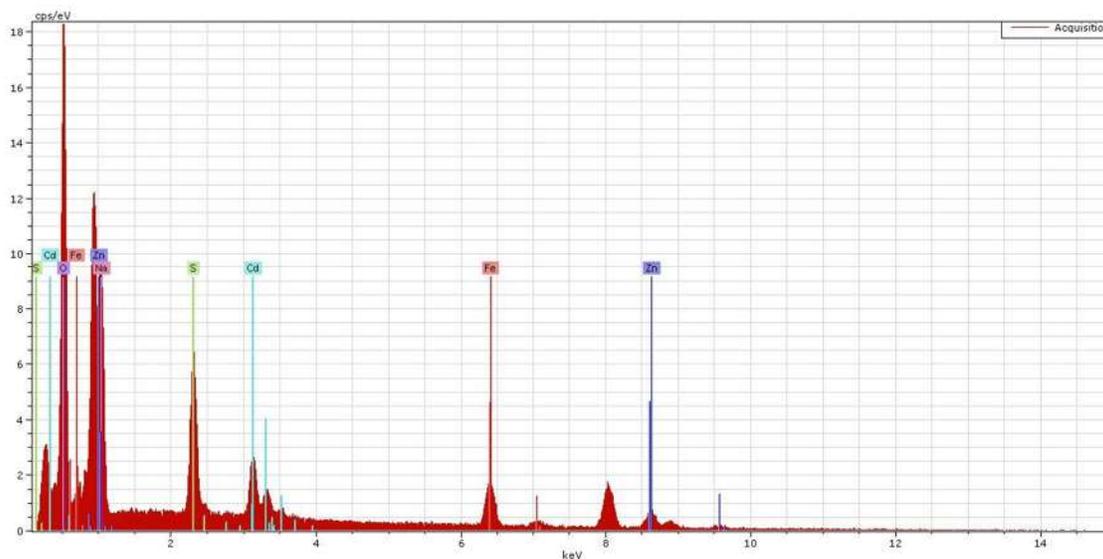


Figura 2. 6. Ejemplo de un espectro EDS.

Muchos son los estudios en el campo de la metalurgia física en los que la MEB es una técnica necesaria. Se utiliza para el estudio de fenómenos de difusión, transformaciones en estado sólido, tales como la precipitación, recristalización, etc., para establecer la evolución microestructural de los minerales durante los tratamientos térmicos y mecánicos, así como para caracterizar el modo de fractura de los materiales. Se utiliza complementariamente con otras técnicas, tales como difracción de rayos X (DRX), análisis térmico, microscopía electrónica de transmisión (MET), en la determinación de diagramas de equilibrio en estado sólido.

2.5.3. Potencial zeta

El potencial zeta es una propiedad física que exhibe la carga eléctrica superficial de cualquier partícula en suspensión, macromolécula o superficie material. Se utiliza para optimizar las fórmulas de suspensiones, emulsiones y soluciones de proteínas, predecir interacciones con

superficies y optimizar la formación de películas y recubrimientos [67], entre otras aplicaciones. El conocimiento del potencial zeta puede reducir el tiempo necesario de las pruebas, también se puede utilizar como ayuda en la predicción de la estabilidad de las partículas a largo plazo. Para la medida del potencial zeta, los sistemas coloidales deben tener una densidad lo suficientemente baja como para que permanezcan dispersos, y la sedimentación sea insignificante.

La capa líquida que rodea la partícula existe en dos partes; una región interior (capa Stern) donde los iones están fuertemente unidos y una región externa (capa difusa) donde están asociados con menor firmeza. Dentro de la capa difusa hay un límite dentro del cual los iones y las partículas forman una entidad estable. Cuando una partícula se mueve (por ejemplo, debido a la gravedad), los iones dentro del límite lo mueven. Esos iones más allá del límite permanecen con el grueso dispersante. El punto del potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern es conocido como potencial zeta (Figura 2.7), el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse.

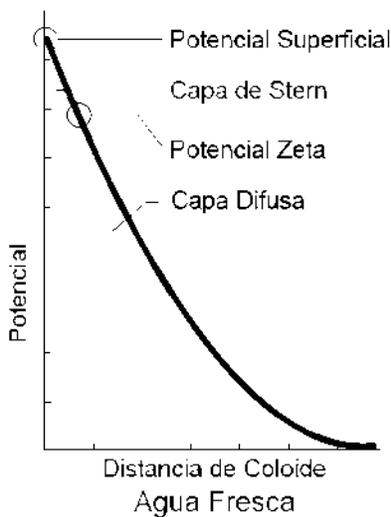


Figura 2. 7. Representación gráfica del potencial zeta en función de la distancia de coloides para agua fresca [68].

El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloides puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. La relación entre potencial zeta y potencial superficial depende de la cantidad

de iones en la solución. En el caso de agua fresca, la gran doble capa hace que el potencial zeta tenga un valor muy aproximado al valor del potencial superficial.

La magnitud del potencial zeta es un indicador de la estabilidad potencial del sistema coloidal. Si todas las partículas en suspensión tienen un gran potencial zeta negativo o positivo, entonces tenderán a repelerse entre sí y no habrá tendencia de las partículas para unirse. Sin embargo, si las partículas tienen valores bajos de potencial zeta, entonces no habrá fuerza para evitar que las partículas se junten y floculen. Partículas con potencial zeta más positivo que +30 mV o más negativo que -30 mV normalmente se consideran estables [67]. En términos generales, cuanto mayor sea el valor absoluto del potencial zeta, más estable será el sistema. Eso significa que será más capaz de soportar adiciones de sal (que de otro modo podría desestabilizarla). También suele mostrar una menor viscosidad [69].

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se muestra el diagrama experimental correspondiente al proceso de investigación del presente trabajo. Es necesario determinar las variables que tienen influencia en las distintas etapas del tratamiento del agua para obtener resultados confiables y reproducibles. En el encabezado de cada columna se observa cada etapa en secuencia, precipitación, flotación y caracterización, cada una con sus variables correspondientes.

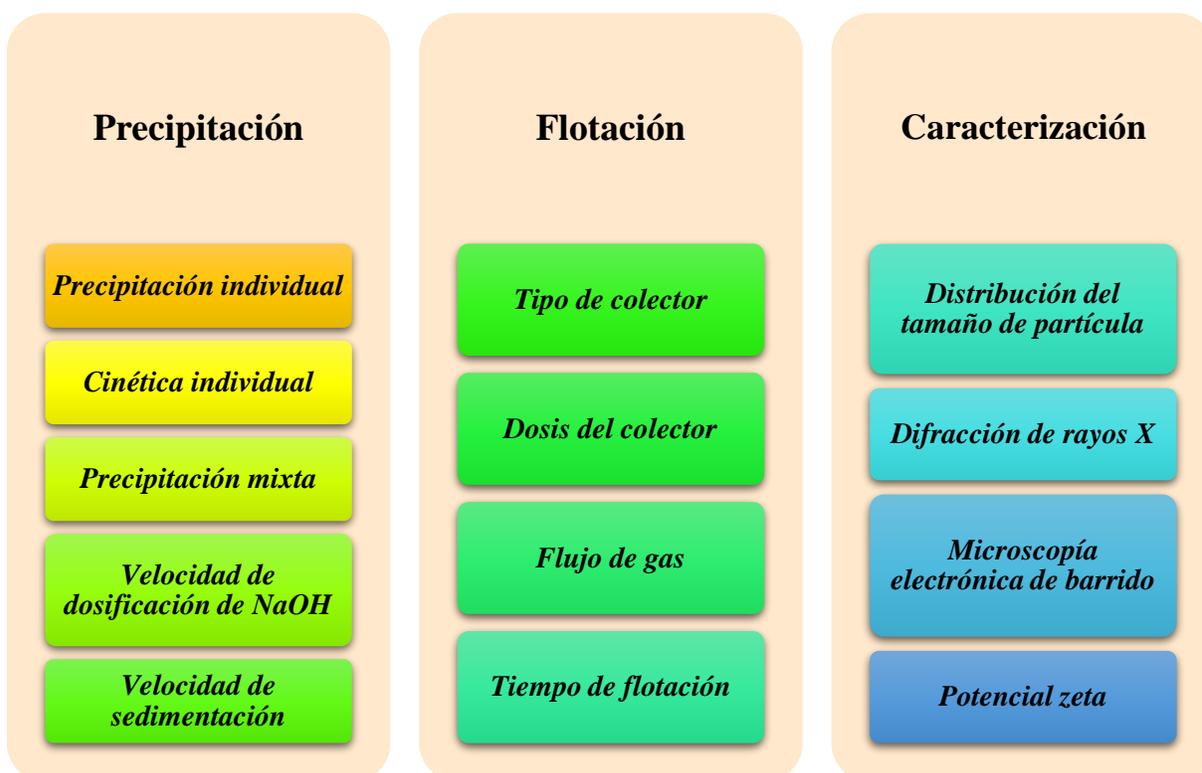


Figura 3. 1. Diagrama Experimental.

3.1. Reactivos y Soluciones

Todas las soluciones se prepararon disolviendo la cantidad apropiada de las sales de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Q. Meyer), ZnSO_4 (J.T. Baker) y CdSO_4 (Q. Meyer) en agua destilada, acidificadas con 0.1 mol/L H_2SO_4 , con un pH inicial entre 0.81 y 0.91. Los reactivos empleados para el ajuste de pH fueron ácido clorhídrico (HCl) y solución fresca de hidróxido de sodio (NaOH), este último se utilizó como agente precipitante y modificador del pH.

Se utilizó Dodecilamina (DDA, Fluka Analytical) y Dodecil Sulfato de Sodio (SDS, Q. Meyer) como colectores para los experimentos de flotación, por sus características catiónica y aniónica, respectivamente.

Se prepararon soluciones sintéticas individuales para cada ion metálico de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) a una concentración de 100 mg/L, para las pruebas de precipitación individual.

Las soluciones mixtas contienen a los tres iones metálicos Fe(III), Zn(II) y Cd(II) en conjunto a tres distintas concentraciones, las que se muestran en la Tabla 3.1. La adición de las sales fue en el orden de Fe(III), Cd(II) y Zn(II), esperando treinta minutos entre cada una. Se agregaron en este orden para evitar que las sales de cadmio y zinc fueran arrastradas, antes de disolverse, por los precipitados de hierro formados a pH menores de 1. De igual manera, los treinta minutos entre la adición de cada sal es el tiempo al que se disuelve cada una sin afectar negativamente la concentración de los iones. La solución se preparó por triplicado y se mantuvo en agitación constante por un período de 24 horas antes de ser filtrada.

Tabla 3. 1. Concentraciones de las soluciones sintéticas empleadas. $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L.

Ion metálico	A (mg/L)	B (mg/L)	C (mg/L)
[Fe(III)]	72.06 ± 1.34	377.38 ± 10.7	748.19 ± 10.7
[Zn(II)]	111.27 ± 1.12	509.62 ± 2.75	1012.33 ± 5.52
[Cd(II)]	104.47 ± 0.83	513.19 ± 4.87	1014.66 ± 6.34

El método de filtración de las soluciones fue a vacío a través de una membrana de ésteres de celulosa de 0.22 μ m (Merck Millipore Ltd.), y se acidificaron con HCl 2 mol/L, para evitar la precipitación de iones posterior al ensayo. Las soluciones se midieron por espectroscopía de absorción atómica el mismo día en que se realizó cada filtrado, para cuantificar la concentración de hierro, zinc y cadmio.

3.2. Precipitación

Para determinar el pH de precipitación de cada uno de los iones metálicos se obtuvieron los diagramas logarítmicos a la concentración correspondiente a la Tabla 3.1 utilizando el software Chemical Equilibrium Diagrams (Medusa 32) [70]. Este programa permite

identificar el pH de precipitación a distintas concentraciones del ion que se desea recuperar, así como las posibles especies que se pueden obtener como resultado de la precipitación y por la interacción entre los distintos iones presentes en la solución. De esta forma se pueden realizar los ajustes necesarios a las variables y evitar la formación de especies que disminuyan o inhiban la remoción de los iones metálicos de interés.

3.2.1. Cinética de precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II)

La cinética de precipitación se realizó para cada ion metálico a tres valores distintos de pH, seleccionados en base a los diagramas logarítmicos, a tiempos de 1, 5, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Para los experimentos se tomaron 50 mL de solución de cada ion metálico a los cuales le fueron adicionados diferentes cantidades de NaOH hasta alcanzar el pH deseado para cada experimento. Para monitorear y controlar el pH se empleó un potenciómetro HANNA HI2550 empleando un electrodo de vidrio previamente calibrado (soluciones reguladoras de pH 4.0, 7.0 y 10.0). El experimento se realizó a temperatura ambiente, con agitación magnética constante (150 rpm) mediante una parrilla eléctrica MS7-H550-S, Science Med.

Una vez terminado el experimento, la muestra se filtró a vacío a través de una membrana de ésteres de celulosa de 0.22 μm (Merck Millipore Ltd.), para asegurar la retención del sólido precipitado en su totalidad. La solución filtrada se acidificó con HCl 2 mol/L, para evitar cualquier posible precipitación de iones posterior al ensayo, debido a los cambios de pH que pudieran presentarse en la solución final, y asegurar que la muestra no evolucione al momento de la cuantificación de los iones metálicos.

3.2.2. Precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) a partir de una solución mixta

La precipitación a partir de la solución mixta fue evaluada a los pH de 5.3 para Fe(III), 9.0 para Zn(II) y 10.3 para Cd(II), a un tiempo de equilibrio de 15 minutos, para determinar el pH óptimo de precipitación de los tres iones metálicos en conjunto. Se prepararon 2 L de solución de cada ion metálico a los cuales le fueron adicionados soluciones de NaOH hasta alcanzar el pH deseado para cada ensayo. El experimento se realizó a temperatura ambiente, con agitación constante (150 rpm) utilizando un motor de agitación con propela (Science

MED OS40-Pro). Finalmente, la muestra se filtró y acidificó con HCl 2 mol/L, como se mencionó en los apartados anteriores.

3.2.3. Efecto de la velocidad de dosificación de NaOH

Se realizó la precipitación a partir de las soluciones A, B y C a pH de 10.3, para analizar el efecto de la velocidad de adición de NaOH. Las velocidades evaluadas fueron 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 20.0 mL/min para cada solución. El tiempo de equilibrio fue de 15 minutos monitoreando el pH. Manteniendo las condiciones del apartado 3.2.2.

3.2.4. Velocidad de sedimentación

Se efectuó la prueba de sedimentación a los precipitados obtenidos de las tres soluciones mixtas A, B y C (Tabla 3.1) a pH de 10.3, para velocidad de dosificación 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 mL/min. Se utilizó un cono Imhoff de acrílico con capacidad de 1 L. La prueba se llevó a cabo de acuerdo con la norma NMX-AA-004-SCFI-2000 [71].

Las curvas de sedimentación se realizaron con el volumen sedimentado (mL) en función del tiempo (minutos) para cada solución A, B y C.

Para todos los casos, la cuantificación de cada uno de los iones metálicos de interés fue realizada en todas las muestras iniciales y en las obtenidas después de la filtración por medio de Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama en un equipo Perkin-Elmer 3100.

El porcentaje de precipitación del metal es una medida de la eficiencia y se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\%Precipitación = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde C_o es la concentración inicial del ion metálico (mg/L) y C_f es la concentración del ion metálico después de la precipitación (mg/L).

3.3. Flotación

Tal como se observó en el diagrama experimental de la Figura 3.1, en este apartado se presentan las condiciones de trabajo para el análisis correspondiente a cada una de las variables que influyen en la flotación de los precipitados de Fe(III), Zn(II) y Cd(II), así como el sistema de flotación utilizado para lograr la remoción de los iones metálicos de interés.

En la Figura 3.2 se esquematizan las zonas del tubo Hallimond que representan el proceso de flotación. Para calcular el porcentaje de flotación, de precipitados obtenidos a partir de las soluciones A y C, se tomaron muestras correspondientes al concentrado (masa flotada) y a las colas (masa sin flotar). Adicionalmente se tomó una alícuota del sobrenadante y se filtró a vacío para cuantificar los iones metálicos remanentes en la solución.

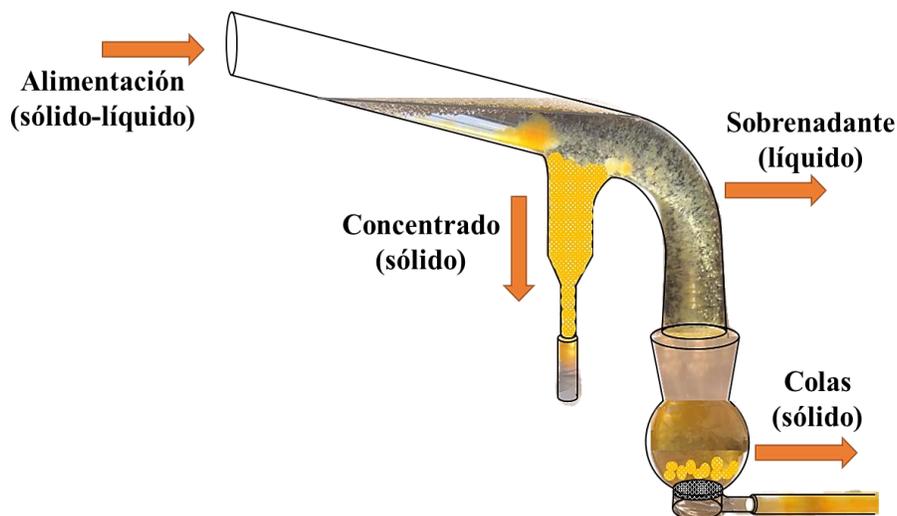


Figura 3. 2. Esquema de las zonas del proceso de flotación en un tubo Hallimond.

3.3.1. Tipo de colector

Las pruebas se desarrollaron a partir de precipitados obtenidos de 125 mL de solución A y C a pH 10.5 utilizando NaOH. Para cada experimento se acondicionaron los precipitados, durante 10 minutos, con 20 mg/L (0.002 ± 0.0002 g/100 mL) de DDA o SDS como colectores. La flotación se realizó durante 10 minutos utilizando gas N₂ por ser inerte y por su eficiencia

en la separación de sólidos suspendidos de agua residual [7], con un flujo de 20 mL/min conforme a lo reportado por diversos autores [43], [52], [72]–[74].

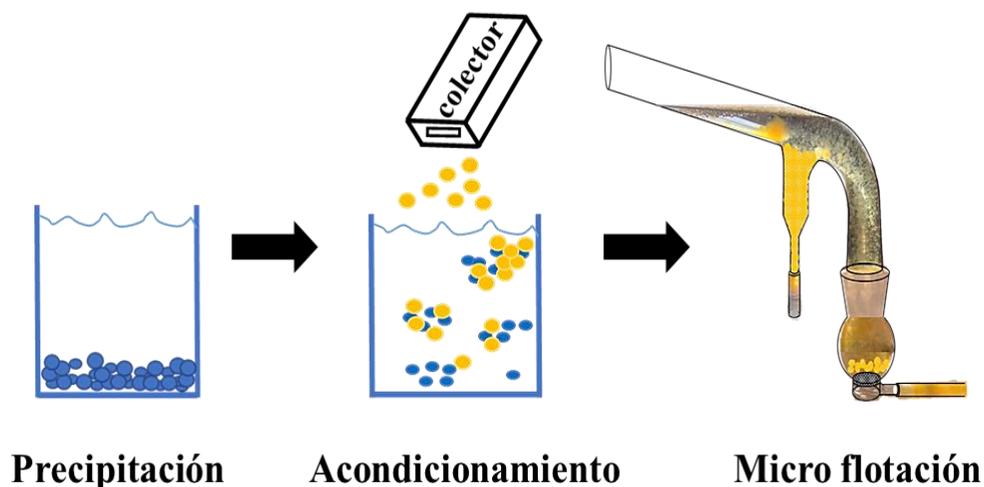


Figura 3. 3. Esquema de micro flotación de precipitados.

3.3.2. Condiciones de flotación utilizando DDA

Para analizar el efecto de la dosis de colector DDA, el flujo de gas y el tiempo sobre la flotación se modificaron las condiciones experimentales tal como se muestra en la Tabla 3.2. Para cada experimento se acondicionaron los precipitados, durante 10 minutos y el colector se adicionó a partir de una solución concentrada de DDA de 2000 mg/L a pH 10.5.

Tabla 3. 2. Condiciones de flotación utilizando DDA.

Dosis del colector DDA (mg/L)	Flujo de gas (mL/min)	Tiempo (min)
0	10	5
5	20	10
10	30	15
20	50	20
50	100	30
100		

Para todos los experimentos de flotación, el porcentaje de flotación se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\%Flotación = \frac{m_c}{m_f} \times 100 \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$m_f = m_c + m_t \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde m_f es la masa de precipitado en la alimentación (mg), m_t es la masa de precipitado en las colas después de la flotación(mg) y m_c es la masa de precipitado en el concentrado (mg).

3.4. Análisis y caracterización de las muestras

Es importante conocer las características del sólido precipitado para realizar los ajustes necesarios en la experimentación para lograr la remoción de los precipitados por el método de flotación. Por lo que las técnicas empleadas para este propósito y para corroborar los resultados obtenidos se presentan a continuación:

3.4.1. Distribución de tamaño de partícula

Para determinar la distribución del tamaño de partícula de los precipitados, se tamizaron los precipitados obtenidos de A, B y C a las distintas velocidades de dosificación (2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 20.0 mL/min). Para todos los precipitados se utilizaron cinco tamices que corresponden al No. 16 (1000 μm), No. 35 (500 μm), No. 60 (250 μm), No. 120 (125 μm) y No. 325 (45 μm). Se utilizó un agitador de tamices Retsch AS200, por un lapso de 1 minuto con una amplitud de 0.50 mm/”g”. La distribución del tamaño de partícula se calculó a partir de la masa retenida en cada tamiz.

3.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

Con el objeto de conocer la composición de las especies precipitadas, se analizaron los productos obtenidos mediante la técnica de DRX para lo cual se utilizó un Difractómetro D8 Advance DAVINCI (Bruker). El tipo de barrido empleado fue por método de polvos

utilizando filtro de Ni, tiempo de 0.6 segundos, rango 2 theta de 10° a 90° con un incremento de 0.02. La asignación de los picos obtenidos fue de acuerdo con las tarjetas de la base de datos del software DIFRAC.EVA.

3.4.3. Microscopía electrónica de barrido

Para analizar la morfología y composición elemental de los precipitados, se empleó un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6400). Se realizaron microanálisis con detector de rayos X (EDS) y una distribución elemental en los precipitados para cada uno de los iones metálicos.

3.4.4. Potencial zeta

El potencial zeta (ζ) fue medido con un equipo ZetaProbe Analyzer (Colloidal Dynamics), para analizar la carga superficial de los precipitados obtenidos. La prueba se elaboró a concentración sólido/líquido de 1.8%, con 5 gramos de muestra en cada análisis.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el proceso de precipitación y flotación de los precipitados, así como la caracterización de los sólidos obtenidos en cada una de las etapas experimentales.

4.1. Precipitación

La precipitación de los iones metálicos presentes en la solución tanto individual como mixta es el primer paso para la recuperación del efluente con las condiciones mínimas establecidas en la normatividad, incluyendo la determinación de cada una de las variables que tienen un papel relevante en el proceso.

4.1.1 *Precipitación individual*

Para lograr con éxito la precipitación individual se deben establecer los valores de pH de precipitación de cada uno de los iones metálicos de Fe(III), Zn(II) y Cd(II), de forma individual. Por tanto, es necesario obtener los diagramas logarítmicos que aportan la información termodinámica de la precipitación para posteriormente realizar los experimentos correspondientes a las cinéticas de precipitación y determinar el tiempo necesario en el que se alcanza el equilibrio de precipitación.

4.1.1.1 *Diagramas logarítmicos*

Los diagramas logarítmicos para cada metal usando una concentración total de 100 mg/L, fueron obtenidos utilizando el software Medusa 32 [70]. Estos se encuentran representados por gráficos de la función logarítmica de la concentración de las diferentes especies formadas en función del pH. Para el caso del Cd(II), se presenta el diagrama mostrado en la Figura 4.1.

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.89 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

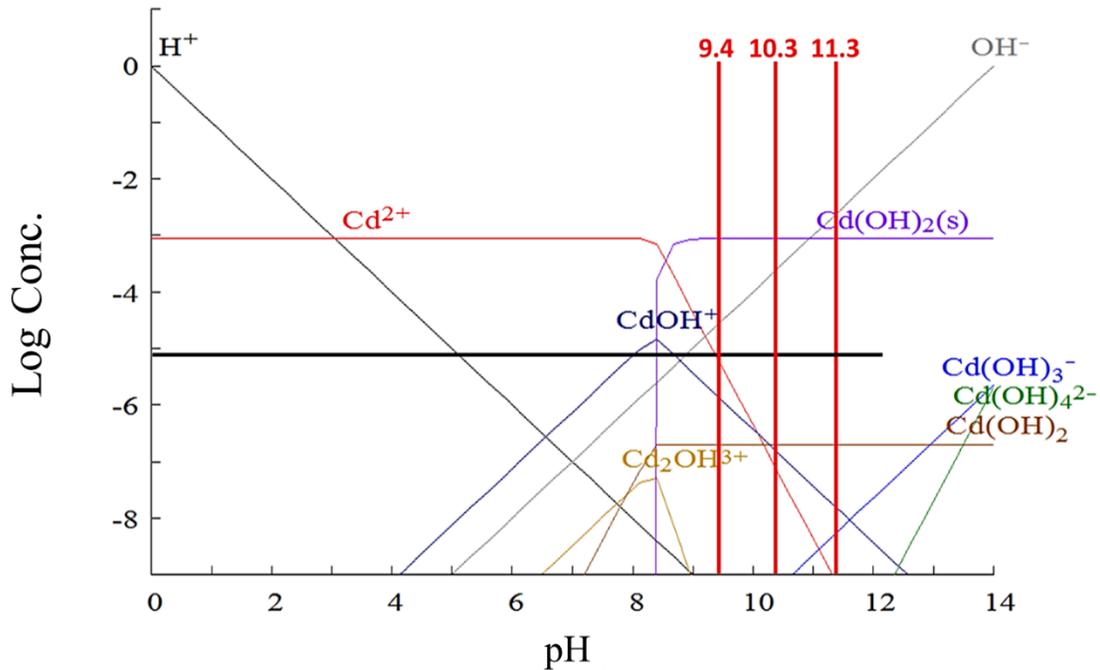


Figura 4. 1. Diagrama logarítmico de cadmio [70]. $[\text{Cd(II)}]_{\text{total}} = 100 \text{ mg/L} = 0.89 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

En él, se pueden mostrar diferentes líneas donde cada una representan las posibles especies formadas (Cd(II) , CdOH^+ , $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$, Cd(OH)_2 , Cd(OH)_3^- , Cd(OH)_4^{2-}) con variaciones en el pH indicando las zonas de predominio. El Cd(II) representa a la especie soluble, mientras que el Cd(OH)_2 representa la especie que se desea precipitar. Como se puede observar, la concentración de Cd(II) disminuye drásticamente para valores superiores a 8.5 a partir del cual, la especie Cd(OH)_2 predomina. Para seleccionar el primer valor de pH de precipitación se consideró un valor en el que se asegure que la concentración del Cd(II) disminuye en dos órdenes de magnitud a la concentración inicial, es decir de 1 mg/L (línea negra). Los valores seleccionados fueron de 9.4 (valor en el que se alcanza menos dos órdenes de magnitud), 10.3 (intermedia entre 9.4 y 11.3 para analizar la influencia de variación de pH en la eficiencia) y 11.3 (valor en el cual se obtienen concentraciones en el orden de 10^{-9}) que se encuentran indicados por las líneas rojas mostradas en la Figura 4.1.

Para los otros iones metálicos, se obtuvieron los diagramas mostrados en las Figuras 4.2 y 4.3 para Fe(III) y Zn(II), respectivamente. Al igual que en el caso anterior, se observan las diferentes especies formadas para cada uno. En el caso del Fe(III), se observa que la precipitación de este comienza a pH de 1.2, por lo que fueron seleccionados valores de 1.7, 3.5 y 5.3.

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1.79 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

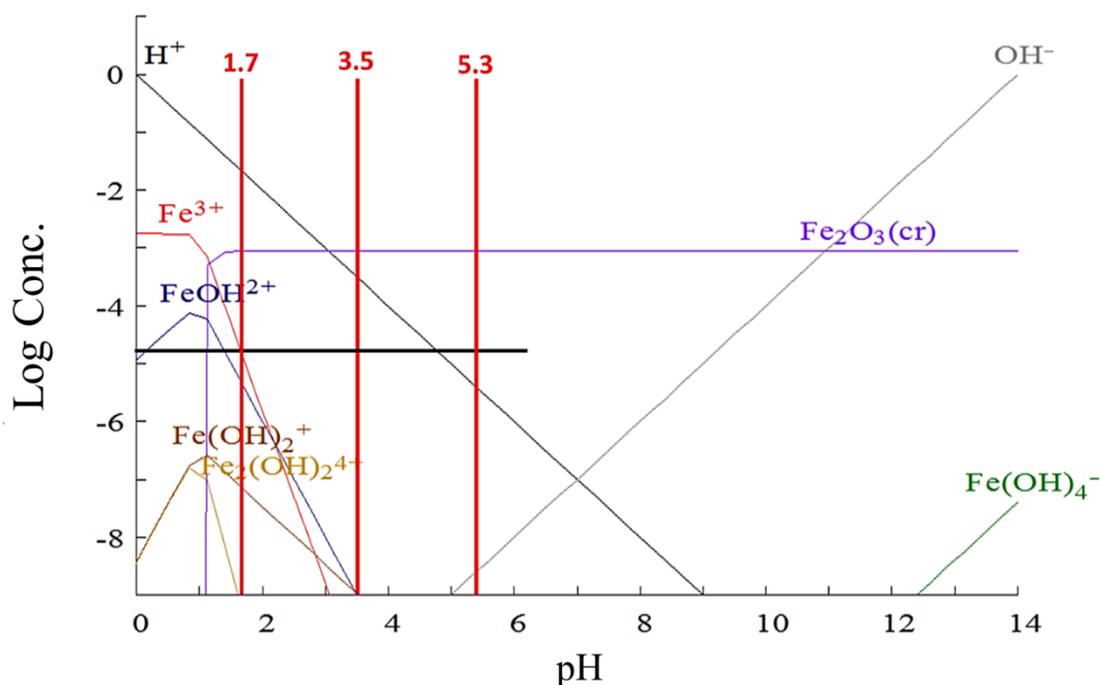


Figura 4. 2. Diagrama logarítmico de hierro [70]. $[\text{Fe}(\text{III})]_{\text{total}} = 100 \text{ mg/L} = 1.79 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Usando la misma metodología que en los casos anteriores, los tres valores de pH seleccionados para la precipitación de Zn(II) fueron 8, 9 y 10.1, como se puede apreciar en la Figura 4.3.

En los diagramas logarítmicos, también se puede observar la tendencia a formar otras especies a un determinado pH, los cuales podrían afectar de manera negativa la precipitación de hidróxidos, disminuyendo su porcentaje.

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.53 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

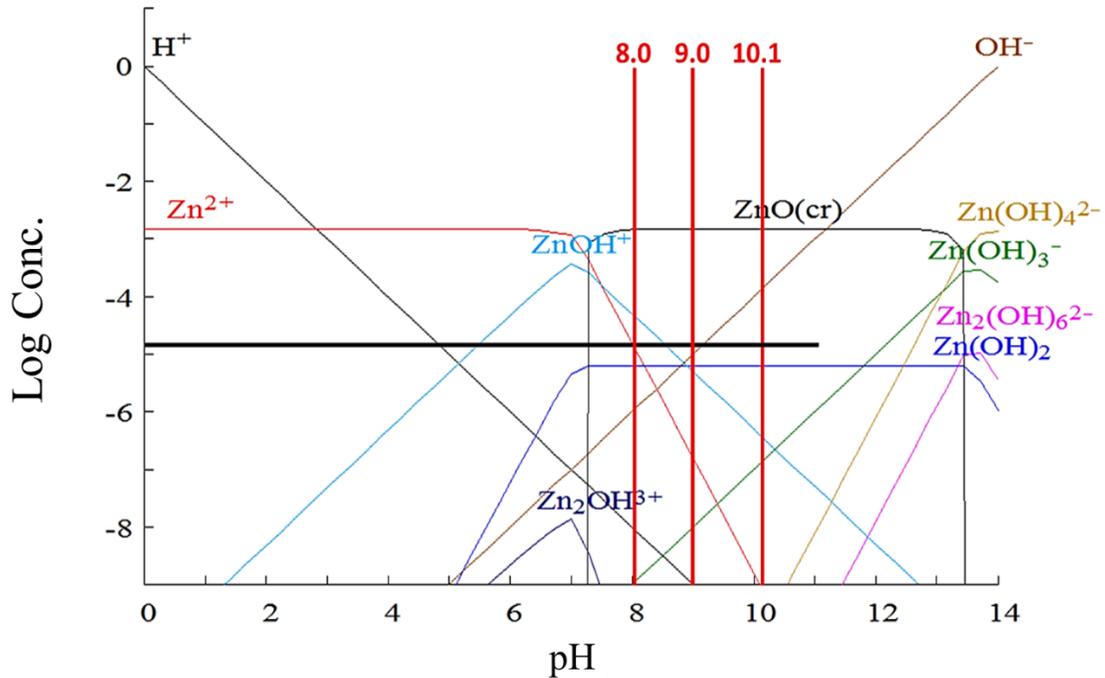


Figura 4. 3. Diagrama logarítmico de zinc [70]. $[\text{Zn}(\text{II})]_{\text{total}} = 100 \text{ mg/L} = 1.53 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

4.1.1.2 Cinética de precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II)

Para determinar la eficiencia de precipitación se evaluaron tres valores de pH en función del tiempo, de los cuales los resultados obtenidos en cada caso y para cada metal se discuten a continuación.

Los resultados del porcentaje de precipitación de Cd(II) en función del tiempo para tres valores de pH se muestran en la Figura 4.4. Se observó que a pH 9.4 se logra una precipitación mayor al 90% alcanzando el equilibrio a partir del primer minuto, lo cual coincide con el diagrama de solubilidad. El porcentaje de precipitación se incrementó al 99% para un pH de 10.3 y 11.3, por lo que el pH de 10.3 se considera como el óptimo para la precipitación de Cd(II). De igual forma se puede observar claramente que el cambio en el pH tiene baja influencia en la eficiencia de precipitación.

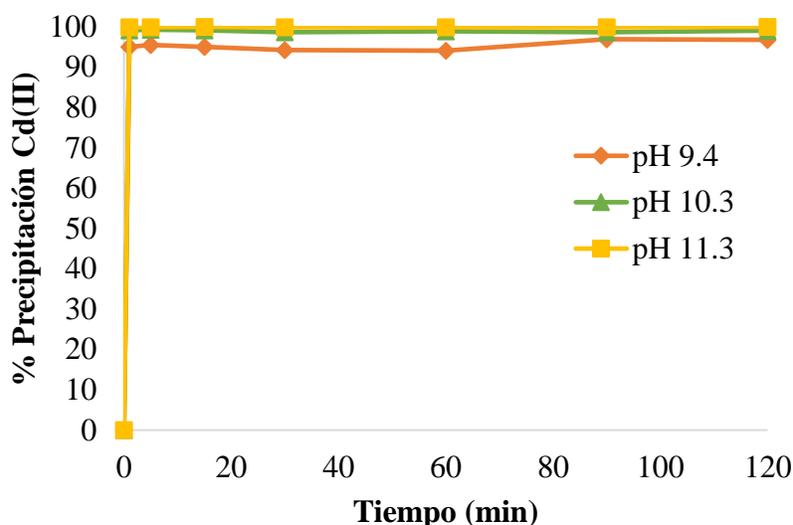


Figura 4. 4. Porcentaje de precipitación de Cd(II) en función del tiempo a distintos pH.

Por otro lado, el resultado de la precipitación de Fe(III) se presenta en la Figura 4.5. El porcentaje de precipitación de Fe(III) alcanzó valores superiores al 90% con pH de 3.5 y 5.3. Para pH 3.5, el tiempo de equilibrio se alcanzó a los 90 minutos a partir de que se inició el experimento, el cual es largo comparado con el tiempo de equilibrio de los demás metales de este estudio. Cabe mencionar que este porcentaje de precipitación a tiempo de contacto de 2 horas coincide con los resultados obtenidos por E. Y. Seo [32] y Xinchao Wei [41] para la precipitación de Fe(III) como hidróxido, en los cuales obtuvieron eficiencias de precipitación mayores al 90% a pH 3.5. A valores de pH 5.3, el equilibrio se alcanzó a partir del tiempo de 5 minutos con 99% de precipitación. Sin embargo, contrario a lo presentado en los diagramas de distribución logarítmicos, en el caso de la prueba a pH 1.7, sólo se alcanzó el 34% de precipitación. Por tanto, el pH de 5.3 es el que fue considerado como el óptimo para la precipitación de Fe(III), por su eficiencia y tiempo corto de precipitación.

La sensibilidad en la eficiencia de precipitación de Fe(III) con el pH es importante, principalmente en rangos entre 1.7 y 3.5, tal como se observa en la Figura 4.5.

Finalmente, para el caso del Zn(II), el tiempo de equilibrio de precipitación de zinc para valores de pH de 8.0, 9.0 y 10.1 es de un minuto, sin embargo, la mayor eficiencia de precipitación se obtiene a pH 9.0 con 99%, tal y como se observa en la Figura 4.6. Por tanto, el pH óptimo para la precipitación de zinc es de 9.0.

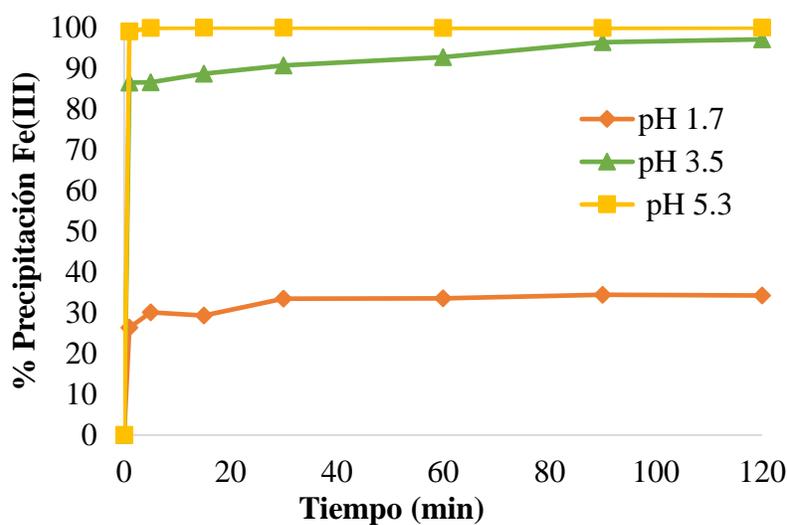


Figura 4. 5. Porcentaje de precipitación de Fe(III) en función del tiempo a distintos pH.

Un incremento de pH 9.0 a 10.1 afecta negativamente el porcentaje de precipitación, esto es atribuido a la resolubilización del zinc en su forma $Zn(OH)_3^-$ a partir de pH 9.5, como se puede observar en el diagrama de la Figura 4.3, en el cual la especie $Zn(OH)_3^-$ es dominante sobre la especie $Zn(OH)_2$.

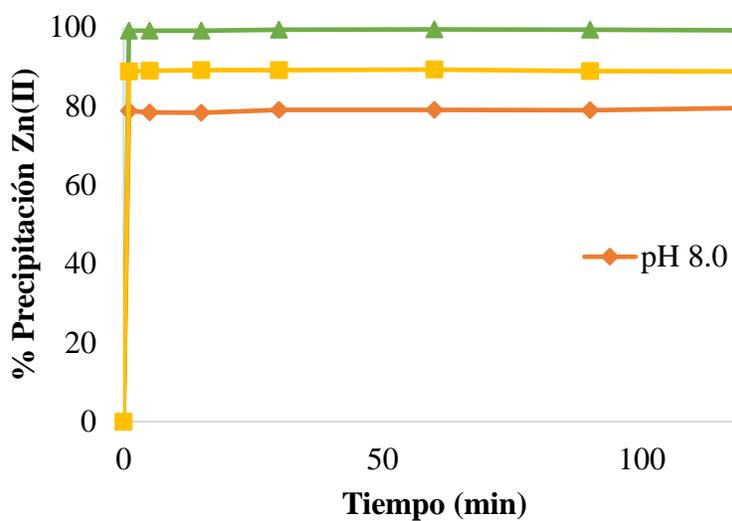


Figura 4. 6. Cinética de precipitación de Zn(II) a distintos pH.

En estudios realizados por Sis y col. [36], se reportaron resultados similares a los de este trabajo (a pH 8.4), en los cuales alcanzaron hasta 95% de eficiencia a pH de 8.5 para la precipitación de hidróxido de zinc. Para la precipitación de Zn(II), se debe evitar incrementar el pH a 9.5 para evitar la resolubilización del precipitado.

4.1.2 Precipitación Mixta de Fe(III), Zn(II) y Cd(II)

Una vez establecido el pH de precipitación de cada ion metálico de forma individual, se realizaron las pruebas para determinar las condiciones que permitan la precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) en conjunto a partir de una solución mixta. Dichas condiciones incluyen el pH de precipitación para los tres iones metálicos, determinar si existe influencia o competencia entre los iones metálicos por el agente precipitante, estudiar el efecto de la velocidad de dosificación del agente precipitante, así como la velocidad de sedimentación de los precipitados. Para entender el comportamiento de los precipitados y corroborar los resultados obtenidos, finalmente se presenta la caracterización de los precipitados por las técnicas de DRX, MEB y Potencial zeta.

4.1.2.1 Influencia de los iones de Fe(III), Zn(II) y Cd(II)

Para analizar el efecto de la presencia de otros iones metálicos sobre la eficiencia de precipitación, se realizaron tres experimentos con diferentes valores de pH (5.3, 9.0 y 10.3), a un tiempo de contacto de 15 minutos, tiempo al que se alcanza el mayor porcentaje de precipitación para los tres iones metálicos, ya que se busca precipitarlos a partir de la misma solución.

Las concentraciones iniciales de los iones metálicos de la solución corresponden a la solución sintética A mostrada en la Tabla 3.1. Para el zinc y el cadmio la concentración corresponde al cálculo mientras que la solubilidad de la sal de hierro tuvo un efecto sobre su concentración.

La concentración inicial calculada para Fe(III) fue de 100 mg/L, sin embargo, la obtenida fue de 72.06 mg/L. La diferencia en la concentración puede deberse a la precipitación del hierro a partir de pH cero, lo cual se observa en el diagrama logarítmico mostrado en la Figura 4.7.

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1.79 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 5.59 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

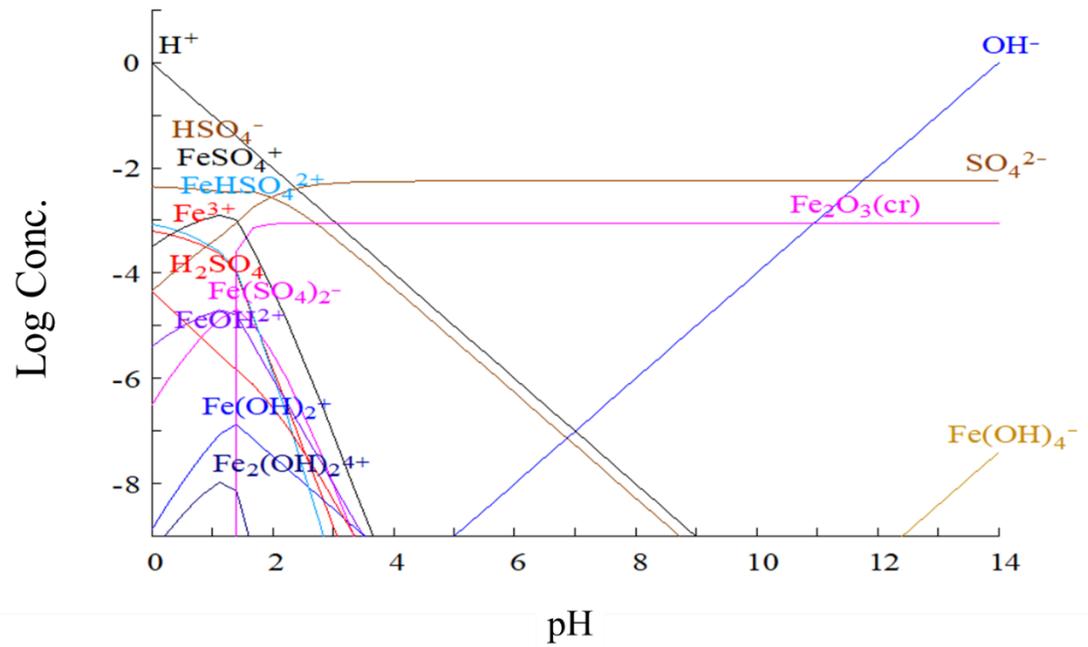


Figura 4. 7. Diagrama logarítmico de Fe(III) a 100 mg/L.

El resultado obtenido de la precipitación de los iones metálicos a diferentes pH para la solución mixta A se encuentran mostrados en la Figura 4.8.

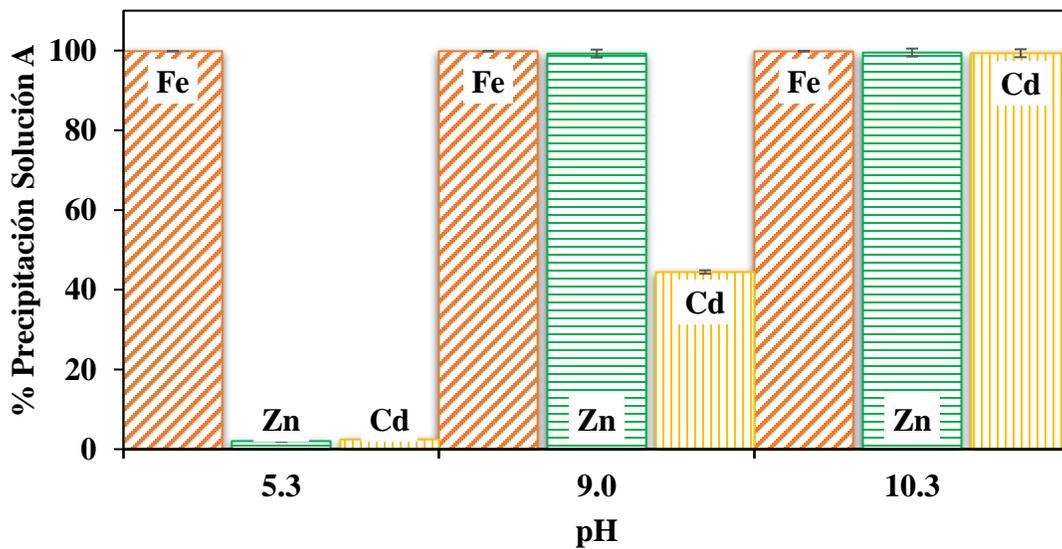


Figura 4. 8. Porcentaje de precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II), a distintos pH a partir de una solución mixta A.

Para el Zn(II) y Cd(II), se observa precipitación en bajo porcentaje desde valores de pH de 5.3. Sin embargo, para valores de pH 9 las eficiencias obtenidas son cercanas al 99%. Para un pH superior, estas eficiencias son del 100%. De acuerdo con lo presentado en los diagramas logarítmicos de la Figura 4.9, se aprecia que el Zn(II) comienza a precipitar a pH de 7.0, mientras que el Cd(II) a pH 8.4, por lo que los porcentajes de precipitación experimentalmente podría interpretarse con lo mostrado en el diagrama.

Resultados similares a los obtenidos para Zn(II), fueron reportados por Baltpurvins y col. [75], en los cuales la precipitación se evaluó a pH de 7.5 a 11.0, a tiempos de contacto de 40 minutos, empleando CaO como agente precipitante, obteniendo los mejores resultados a pH 9.0 a partir de un ambiente rico en sulfatos, sin embargo el uso de CaO como agente precipitante contribuye a la formación de mayor volumen de lodos. Byambaa y col. [38] reportaron la precipitación de cadmio a partir de pH 6.0 en presencia de carbonatos utilizando NaOH y Ca(OH)₂ para modificar el pH, con eficiencias cercanas al 100%, en donde reportaron que no existe diferencia, entre usar ambos reactivos, sobre la precipitación. Entre los inconvenientes de emplear CaO y Ca(OH)₂ se encuentran la formación de precipitados secundarios como yeso y CaSO₄, los cuales elevan el costo de tratamiento y disposición de lodos, también pueden desestabilizar los precipitados primarios de los iones metálicos.

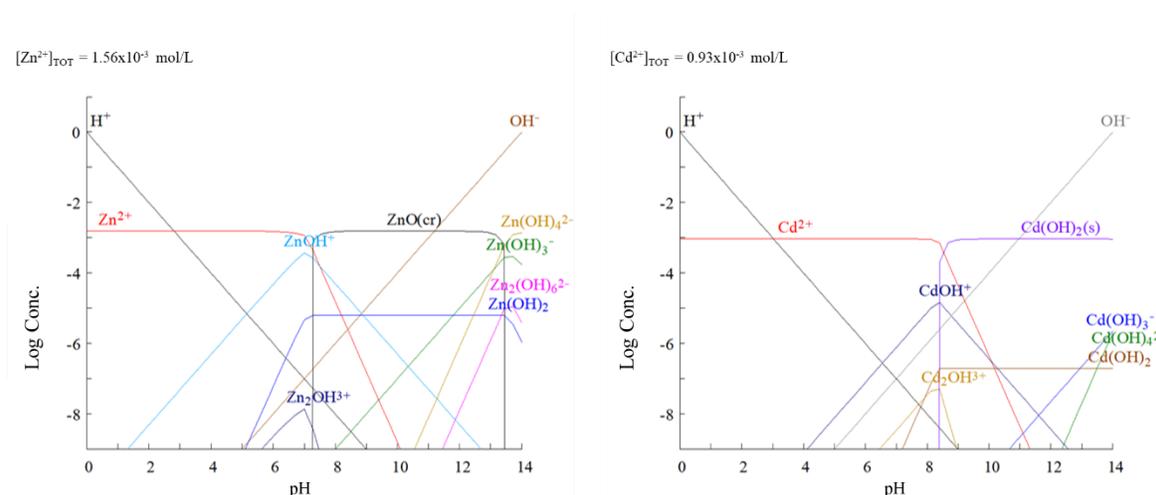


Figura 4. 9. Diagrama logarítmico de Zn(II), izquierda y Cd(II), derecha. $[Zn(II)]=102.39$ mg/L y $[Cd(II)]= 104.07$ mg/L.

La presencia de los tres iones metálicos en la solución no tuvo un efecto de disminución en la eficiencia de precipitación (Figura 4.8), ya que se alcanzaron valores mayores al 99% a pH de 5.3, 9.0 y 10.3 para Fe(III), Zn(II) y Cd(II), respectivamente. La precipitación simultánea de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) es viable a pH de 10.3, valor al cual las eficiencias son superiores a 98%. Se han realizado investigaciones en las que se evalúa la remoción de diversos iones metálicos, sin embargo, no se ha encontrado alguno que analice la precipitación simultánea de los iones metálicos de interés de este trabajo y, ya que están comúnmente presentes en los DAM en distintas concentraciones, los resultados obtenidos aportan información para la remoción de varios iones metálicos disueltos de forma simultánea y sin afectar negativamente la eficiencia de precipitación.

Otro ion presente en concentraciones elevadas en la solución es el Na(I), lo que puede dar lugar a la competencia del Na(I) con los iones metálicos por el agente precipitante formando especies que inhiban o disminuyan el porcentaje de precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II), por lo que es importante analizar su influencia en el proceso. Otro aspecto a considerar por la concentración de Na(I) en la solución es la masa de precipitados de sodio y el porcentaje que representa en comparación con los precipitados. Esta información nos permite estudiar la posible pureza de las especies formadas o la formación de especies combinadas. Por tanto, los sobrenadantes de precipitación de las soluciones A (100 mg/L), B (500 mg/L) y C (1000 mg/L), a pH 10.3, fueron analizados por espectroscopía de absorción atómica, para conocer la concentración de sodio residual. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1. Las concentraciones de Na(I) calculadas corresponden a la concentración de NaOH que se adicionó para ajustar el valor de pH a 10.3 de cada una de las soluciones. La concentración real es la medida en la solución después de la precipitación. Por tanto, la diferencia entre la concentración calculada y la real corresponde a la fracción precipitada, considerando el efecto de dilución debida a la adición del reactivo.

La concentración de sodio en la solución es >4000 mg/L en todos los casos (Tabla 4.1), lo cual puede generar un aumento significativo de la carga superficial positiva, incrementando la adsorción de cationes sobre la superficie de los precipitados de hierro [76], tal es el caso de la ferrihidrita. El pH influye en el tipo de óxido o hidróxido de Fe formado. Lee y col. [77] identificaron ferrihidrita a valores de pH >4, empleando NaOH como agente precipitante, así como la afinidad de adsorción del Cd sobre su superficie. Balintova y col.

[21] reportaron la precipitación de hierro con NaOH y la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a pH 3.5, confirmaron también la adsorción de 2.42% de Zn sobre la superficie del hidróxido de hierro, mediante análisis químico.

En soluciones con alto contenido de $\text{Na}(\text{I})$ y SO_4^{2-} , en conjunto, influye en la sorción de $\text{Zn}(\text{II})$ y $\text{Cd}(\text{II})$ sobre los precipitados al crear una carga neta negativa en la superficie de los precipitados de hierro [76]. La sorción tiene menor proporción que la precipitación, tal es el caso del trabajo realizado por Kairies y col. [76] en medio sulfatos y concentraciones de $\text{Na}(\text{I}) > 100 \text{ mg/L}$, donde la sorción de cationes sobre especies de hierro fue en el rango de 0.5-3.5% de la masa del precipitado.

Tabla 4. 1. Concentración de Na en las soluciones sintéticas A, B y C a pH 10.3.

Solución	Concentración calculada de Na(I) (mg/L)	SD	Concentración real de Na(I) (mg/L)	SD	% Precipitación
A	4309.03	279.83	4147.29	270.01	5.71
B	5948.24	319.47	5664.45	303.04	7.33
C	6316.22	187.49	5948.92	200.36	8.83

SD: Desviación Estándar

Con el objetivo de medir el porcentaje en peso de cada metal, así como de $\text{Na}(\text{I})$ en los precipitados, se procedió a disolver 0.25 g de precipitados obtenidos de las repeticiones de cada solución A, B y C, en 50 mL de solución 1 mol/L H_2SO_4 . Las soluciones se mantuvieron en agitación constante durante 24 horas. Posteriormente se analizaron por espectroscopia de absorción atómica. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2. La concentración calculada se obtuvo a partir de los porcentajes de masa de cada ion metálico y la masa obtenida en los experimentos de las soluciones A, B y C de 1.01, 6.72 y 14.78 g, respectivamente.

El porcentaje de peso de cada metal en los precipitados corresponde a la concentración en solución de cada uno de los iones metálicos, para las soluciones A, B y C, corroborando así los resultados de precipitación.

Tabla 4. 2. Concentración de los iones metálicos y sodio, a partir de 0.25 gr de precipitados obtenidos de las soluciones sintéticas A, B y C (a pH 10.3), disueltos en 50 mL de 1 mol/L H₂SO₄.

Ion metálico	Precipitados	Concentración (mg/L)	% Peso
Fe(III)	A	742.79	14.86
	B	544.60	10.89
	C	533.38	10.67
Zn(II)	A	1001.77	20.04
	B	806.51	16.13
	C	743.79	14.88
Cd(II)	A	993.16	19.86
	B	799.74	15.99
	C	728.33	14.57
Na(I)	A	516.07	10.32
	B	343.05	6.86
	C	227.71	4.55

Con la finalidad de corroborar la presencia de Na(I) en los precipitados y su detección por la técnica MEB, se realizó el cálculo de porcentaje de Na₂SO₄ en función del porcentaje de Na(I) (Tabla 4.2), para cada muestra:



$$\% \text{Na(I)} = \frac{n(\text{PA})}{\text{PM}} \times 100 = \frac{2(23 \text{ g/mol})}{142 \text{ g/mol}} \times 100 = 32.39\%$$

$$\% \text{S} = \frac{n(\text{PA})}{\text{PM}} \times 100 = \frac{1(32 \text{ g/mol})}{142 \text{ g/mol}} \times 100 = 22.53\%$$

Si Na₂SO₄ = 100% y Na(I)= 32.39%, la relación Na₂SO₄:Na corresponde a:

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{Na(I)}} = \frac{100\%}{32.39\%} = 3.0874$$

A partir de esta relación se puede calcular el porcentaje de sulfato de sodio en los precipitados en función del porcentaje de sodio de estos. Los resultados se observan en la Tabla 4.3.

Tabla 4. 3. Porcentaje de Na₂SO₄ en los precipitados.

Solución	% Na ₂ SO ₄
A	31.86
B	27.35
C	14.05

A partir de la concentración de sodio en la solución y de la concentración de cada uno de los metales, se calculó el balance de masa con la finalidad de corroborar los porcentajes de precipitación (Tabla 4.3).

La diferencia de masa correspondiente al sodio fue similar para las tres soluciones A, B y C, esto es un indicio de la formación de sulfato de sodio en los precipitados.

Al incrementar la concentración de la solución, el balance de masa de hierro, zinc y cadmio mostró una mayor cantidad de masa recuperada en los precipitados. Esto puede atribuirse a que la fracción de precipitados disuelta corresponde a la mezcla de los experimentos, dando lugar a la posible presencia de mayor cantidad de sulfatos, óxidos u hidróxidos.

Sin embargo, tomando en cuenta el factor de dilución y la masa de 0.25 g de la muestra, los resultados del balance de masa muestran concordancia con la cantidad de masa inicial menos la masa final sumado a la masa de los precipitados de cada metal. En la Figura 4.10, se representa dicho balance, para el caso específico del hierro a partir de la solución C.

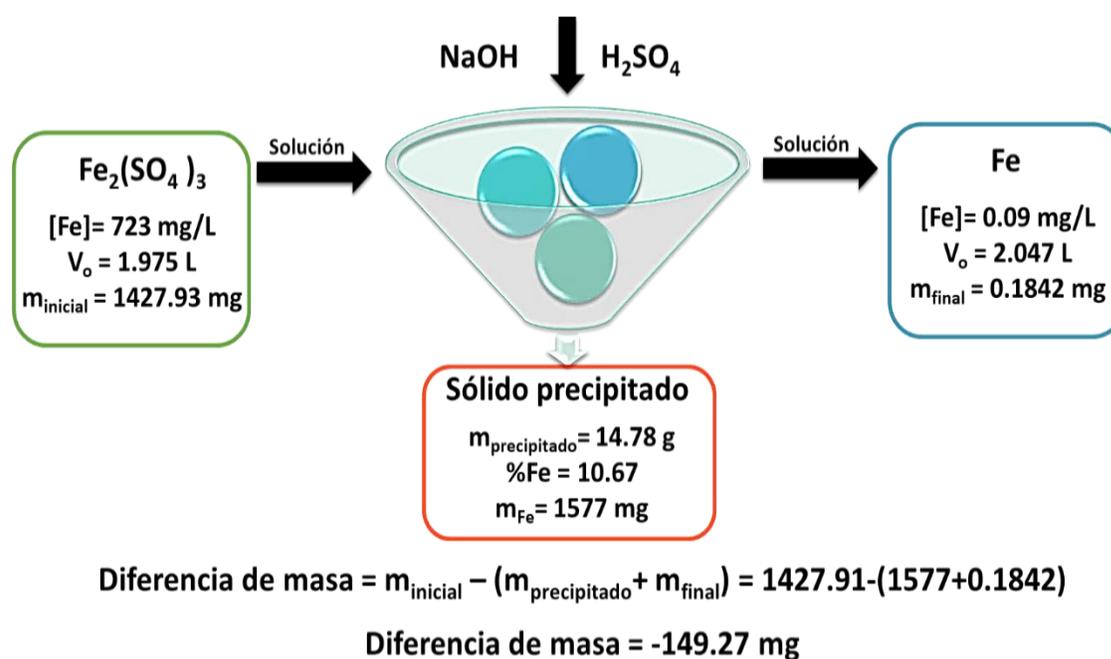


Figura 4. 10. Diferencia de masa de hierro, a partir del cálculo de la masa inicial, final y del precipitado, obtenidos de 2 L de solución C.

En el cálculo del balance de masas se observa una diferencia de masa, la cual se presenta en la tabla 4.4, esta diferencia corresponde a la formación de Na_2SO_4 en los precipitados por la reacción del H_2SO_4 con el NaOH lo que incrementa la cantidad de masa final del sólido precipitado. Debido a que la masa de cada ion metálico precipitado está en función del porcentaje de la masa final, el incremento de la masa por la formación de Na_2SO_4 incrementa también el porcentaje de masa final de cada metal precipitado. Por ende, la diferencia de masa es precipitado de Na_2SO_4 .

Tabla 4. 4. Diferencia de masa obtenida a partir de 2 L de solución. (masa de 0.25 g de precipitados en 50 mL de solución)

Ion Metálico	Solución	Masa Inicial (mg)	Masa Final (mg)	Masa Precipitados (mg)	Diferencia de masas (mg)
Fe(III)	A	146.49	2.18	150.04	5.73
	B	745.96	9.57	731.94	4.45
	C	1446.48	18.27	1576.67	148.45
Cd(II)	A	213.42	3.44	200.62	9.36
	B	1019.59	13.61	1074.85	68.87
	C	2039.18	31.15	2152.93	144.90
Zn(II)	A	205.88	2.62	202.36	0.91
	B	1006.26	12.84	1083.95	90.53
	C	2002.98	25.21	2198.66	220.89
Na(I)	A	8294.59	8145.50	104.25	44.84
	B	11328.90	11078.12	461.06	210.28
	C	11897.83	11558.45	673.10	333.71

4.1.2.2 Influencia de la concentración inicial

Las concentración de los iones metálicos presentes en un DAM varían dependiendo del proceso de extracción y producción, así como de los minerales presentes [78]; por esta razón es importante analizar el efecto de la concentración de estos. Para ello, se realizaron experimentos con las soluciones indicadas en la Tabla 3.1, las cuales corresponden a las concentraciones iniciales de cada ion metálico en la solución a partir de concentraciones calculadas a 100 mg/L para la solución A, 500 mg/L para la solución B y 1000 mg/L para la solución C. La diferencia entre las concentraciones calculadas y las obtenidas en la solución A, B y C, puede ser atribuida al aumento de la concentración del ion común (SO_4^{2-}) en la

solución, el cual genera un incremento en la fuerza iónica, y por tanto la solubilidad de los iones metálicos, tras llegar a un máximo, decrece con el aumento de la fuerza iónica. El análisis de los resultados se presenta para cada ion metálico.

En los resultados obtenidos para Fe(III), se observó que la eficiencia de precipitación para el hierro a los distintos valores de pH a partir de las diferentes soluciones mixtas, alcanzaron un porcentaje mayor a 99% en todos los casos, esto indica que la concentración inicial del hierro no tiene una influencia significativa para las condiciones estudiadas. Por tanto, la precipitación de Fe(III) es viable para aplicarse en DAM que contengan concentraciones de 61.85 a 654.33 mg/L este ion metálico sin que su eficiencia se vea afectada.

En cuanto al Zn(II), se obtuvieron los resultados indicados en la Figura 4.11. Se puede observar que a partir de valores de pH de 9.0 se alcanzan porcentajes de precipitación cercanos 100% para las tres soluciones. Por lo que en el caso del Zn(II) el incremento de la concentración inicial no disminuye el porcentaje de precipitación siempre y cuando se mantenga un pH superior a 9 para las condiciones establecidas.

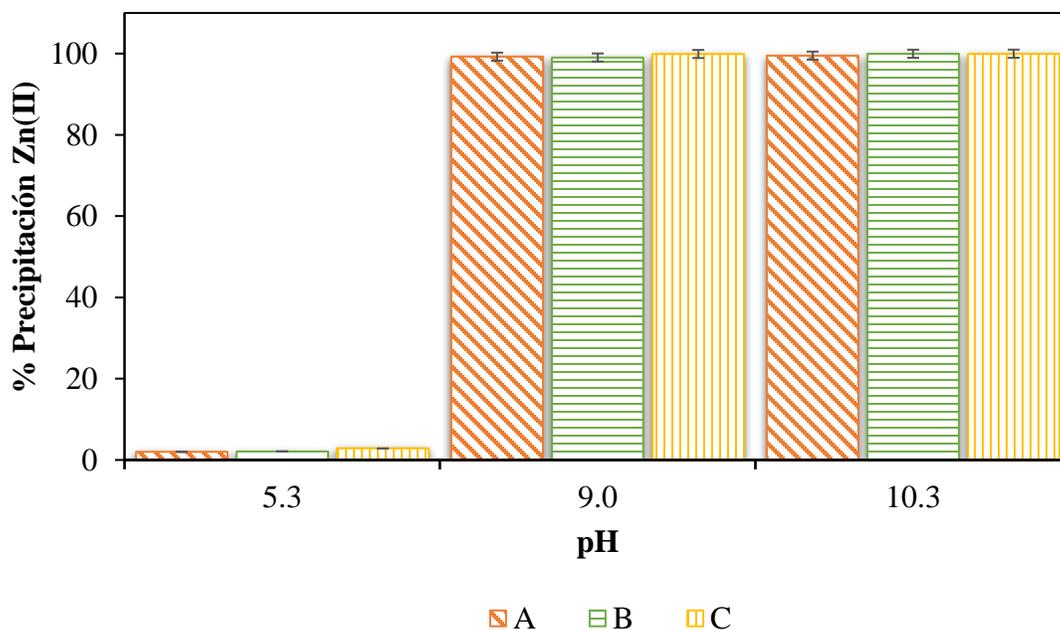


Figura 4. 11. Eficiencia de precipitación de Zn(II) a partir de las soluciones A, B y C a diferentes valores de pH.

En la precipitación de Cd(II) se observó que a pH 9.0, las soluciones B y C alcanzaron un porcentaje de 86.45 y 95.5%, respectivamente; mientras que porcentajes cercanos al 100% se obtuvieron para pH 10.3 para todas las soluciones, lo que se puede observar en la Figura 4.12. La diferencia del porcentaje de precipitación a pH 9.0 entre B y C es atribuido a que al incrementar la concentración de Cd(II) inicial se modifica el pH de precipitación tomando en consideración la reacción y su constante de solubilidad (tomada del software Medusa 32) presentadas a continuación:



$$K_{ps} = [Cd^{2+}][OH^{-}]^2 = 4.47 \times 10^{-21} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Edwards y col. [79] mostraron que la precipitación de Cd(II) a partir de sales de nitrato a una concentración de 200 mg/L, es posible a un rango de pH de 9.5 a 10.5, adicionando NaOH para modificar el pH.

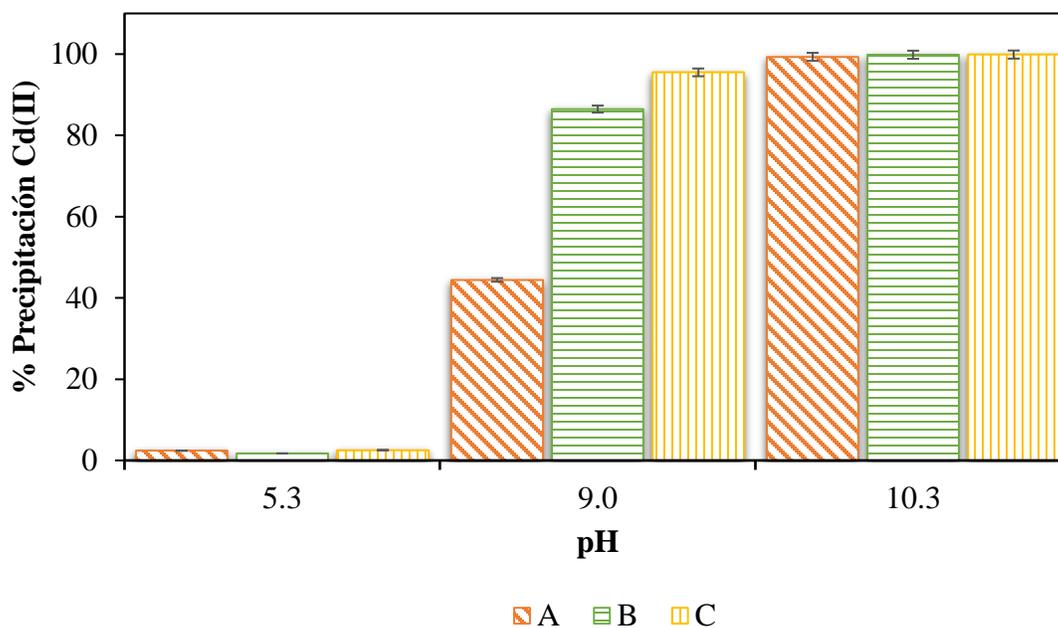


Figura 4. 12. Eficiencia de precipitación de Cd(II) a partir de las soluciones A, B y C a diferentes valores de pH.

Los resultados mostrados de las eficiencias de los tres iones metálicos muestran que para el caso del Fe(III) y el Zn(II), la variación de la concentración inicial no tiene una influencia significativa en la eficiencia de precipitación. Sin embargo, en el caso del Cd(II) el incremento de la concentración influye disminuyendo el pH de precipitación, atribuido al equilibrio de solubilidad de cada ion metálico y su relación con el producto de la concentración inicial del ion metálico y la concentración de OH⁻.

4.1.2.3 Efecto de la velocidad de dosificación de NaOH sobre tamaño de partícula

En la Figura 4.13, se muestra la distribución del tamaño de partícula de los precipitados obtenidos a pH 10.3 de las soluciones A, B y C, en función de la velocidad de dosificación del agente precipitante NaOH.

En la Figura 4.13 a, se observa que en los precipitados obtenidos a partir de la solución A, cuando la velocidad de dosificación del precipitante es menor a 10 mL/min, no se presentan partículas con tamaño de 1000 μm y la distribución del tamaño es similar. Este comportamiento puede atribuirse al fenómeno de sobresaturación en el que predomina el mecanismo de nucleación. Cuando la velocidad de dosificación es pequeña, la velocidad de formación del precipitado es menor disminuyendo la formación de núcleos, dando lugar a un tamaño de partícula pequeño en el caso particular del presente trabajo, atribuido a que solo se presenta la nucleación sin el crecimiento del precipitado por la unión de iones sobre los núcleos formados. Al incrementar la velocidad de dosificación a 10 y 20 mL/min, la velocidad de reacción incrementa permitiendo una mayor formación de núcleos y, en este caso, con un mayor tamaño de precipitado por la coalescencia entre los núcleos. Por lo que, una fracción de los precipitados fue de tamaño superior a 1000 μm , desplazando la curva a tamaño de partícula mayor. El tamaño de partícula que presentó mayor porcentaje de masa fue 250 y 500 μm para < 10 mL/min y >10 mL/min, respectivamente. Para todas las velocidades de dosificación la curva mostró una amplitud en todo el rango de tamaños, lo que se traduce en precipitados finos y gruesos en todos los casos de la solución A.

Para la solución B, el efecto de la velocidad de dosificación se muestra en la Figura 4.13 b, en donde se observó un desplazamiento de la distribución de partícula a tamaños mayores, incluso para velocidades de adición menores a 10 mL/min. Al incrementar la concentración inicial incrementa la saturación relativa de la solución, modificando la velocidad de reacción

entre los iones metálicos y el NaOH. Por tanto, el crecimiento de las partículas se favorece, principalmente en la dosificación que corresponde a 20 mL/min, donde el tamaño de partícula entre 250 y 1000 μm es superior a las obtenidas en la solución A.

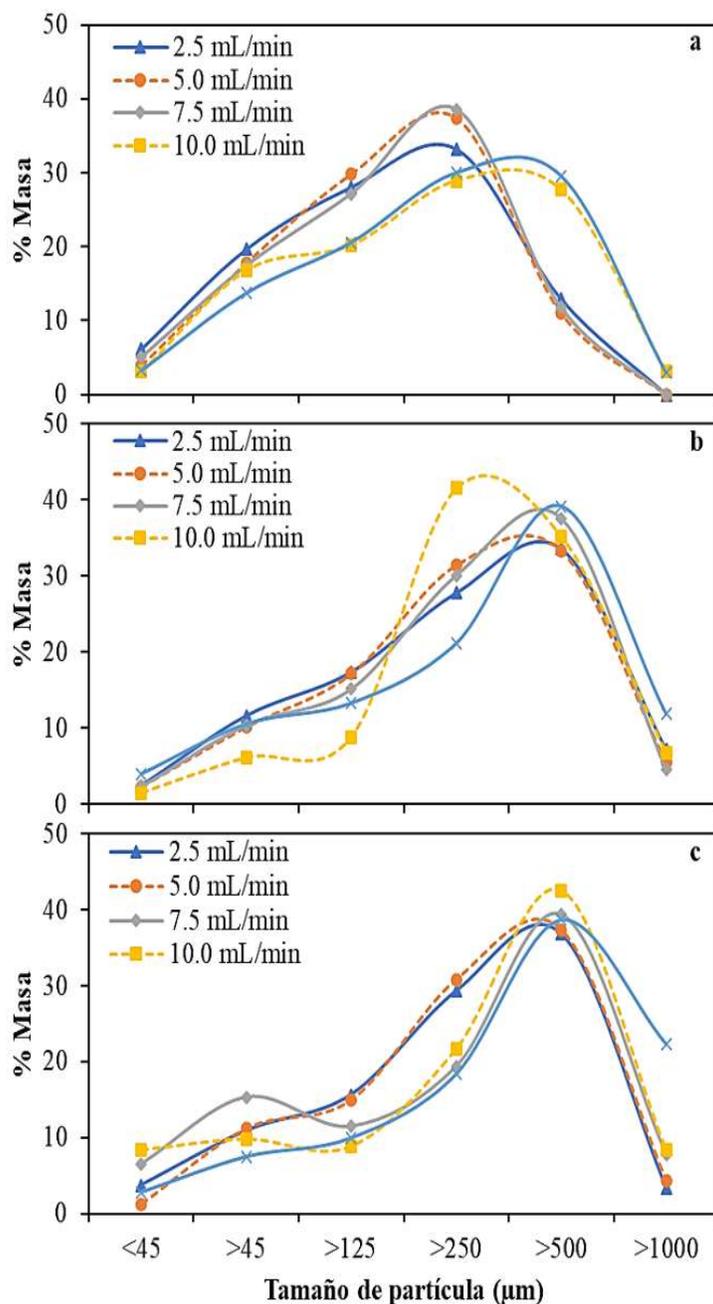


Figura 4. 13. Distribución del tamaño de partícula en función de la velocidad de dosificación del agente precipitante para solución a. A, b. B y c. C. pH de precipitación 10.3.

En la Figura 4.13 c se muestran los resultados para la solución C. Al incrementar la concentración y por tanto la saturación, se promueve la etapa de crecimiento de las partículas y disminuye la amplitud de las curvas. A partir de una velocidad de dosificación de 7.5 mL/min, la curva es más estrecha hacia partículas de mayor tamaño, debido al incremento del porcentaje a valores entre 250 y >1000 μm . Lewis y col. [44], presentaron resultados similares obteniendo partículas de mayor tamaño al incrementar la concentración de iones metálicos.

4.1.2.4 Velocidad de sedimentación

En todas las soluciones a medida que los sólidos se asientan pasan de su forma libre a un asentamiento por condiciones de compresión. En cada cambio hay una discontinuidad en la curva de sedimentación. En la región de asentamiento libre, llamada fase inicial, la velocidad es constante y representativa de la concentración inicial de sólidos. Cuando la concentración de sólidos aumenta hasta el punto en que las partículas cercanas comienzan a influir en la sedimentación, la velocidad disminuye. La suspensión está en una condición de asentamiento impedida y, por tanto, la velocidad de sedimentación disminuye. Esta etapa de proceso se conoce como fase de transición, donde el comportamiento de asentamiento se vuelve no lineal e inversamente proporcional a la concentración de sólidos. Cuando la concentración de sólidos aumenta, en la medida en que se tocan, cesa la sedimentación y se produce una mayor consolidación de los sólidos por compresión. Esta caída adicional en la velocidad de sedimentación se conoce como la fase de compresión. El fin del asentamiento y el inicio de la fase de compresión se conoce como punto crítico [80], donde los sólidos son lo suficientemente estables para la separación de la fase líquida.

Como se mencionó anteriormente, el tamaño de partícula es una de las características de los precipitados que tienen un efecto significativo sobre la sedimentación [32]. En una curva de sedimentación típica presenta un asentamiento que consta de fase inicial, fase de transición y fase de compresión [81]. En la Figura 4.14 se muestra la velocidad de sedimentación de los precipitados de las soluciones A, B y C. Se observa el efecto de la velocidad de dosificación relacionando el volumen sedimentado (mL) en función del tiempo.

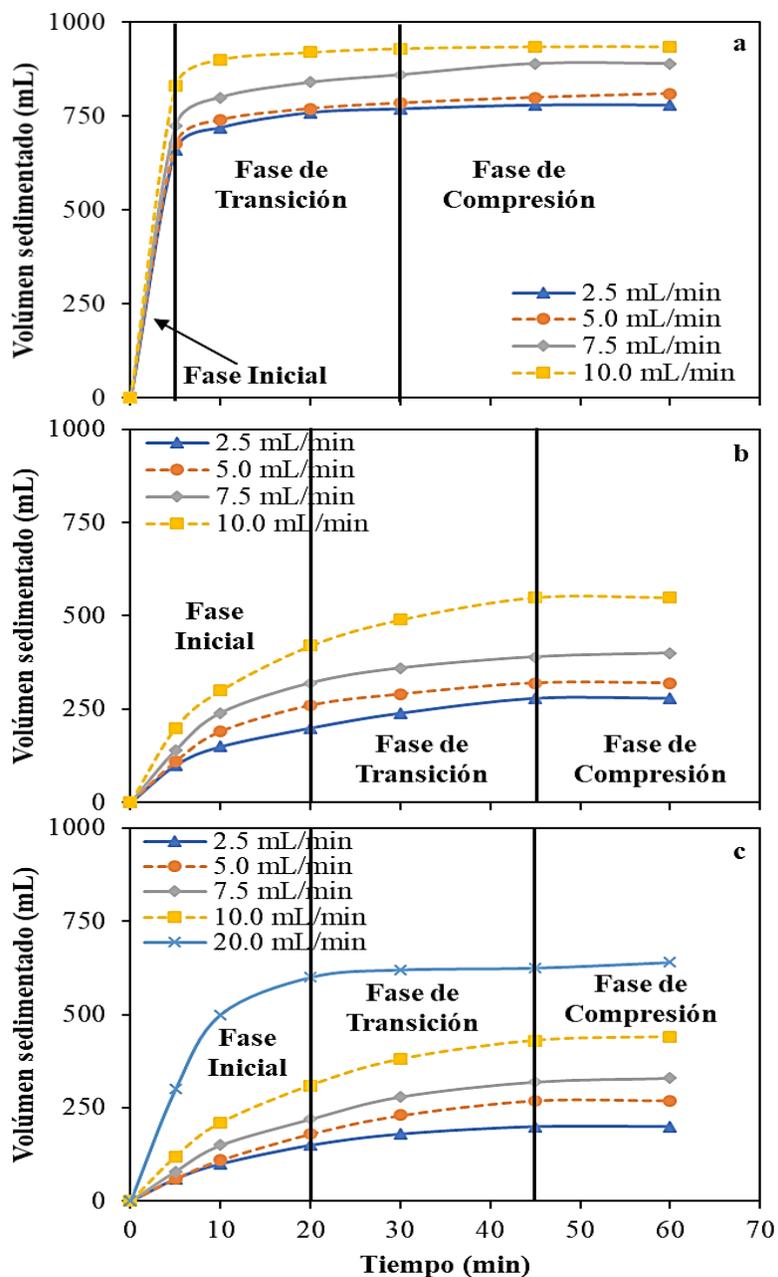


Figura 4. 14. Velocidad de sedimentación en función de la velocidad de dosificación del agente precipitante para solución a. A, b. B y c. C. pH de precipitación 10.3.

Los precipitados obtenidos a partir de la solución A alcanzaron la máxima velocidad de la fase inicial de sedimentación en los primeros 5 minutos para todas las velocidades de dosificación (2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 mL/min) como se muestra en la Figura 4.14 a. La marcada pendiente de la curva es atribuida a baja cantidad de masa de los precipitados. La fase de compresión inicia a tiempo corto de 30 minutos por la baja concentración de sólidos. Se

observó que el aumento en la velocidad de dosificación del precipitante incrementa la velocidad de sedimentación, este cambio en la velocidad de sedimentación es un indicio del aumento del tamaño de partícula, lo que concuerda con los resultados obtenidos en la distribución del tamaño de partícula del apartado anterior. Donde a velocidad de dosificación a partir de 10 mL/min el tamaño de partícula fue mayor a 500 μm y la velocidad de sedimentación también aumentó.

En la Figura 4.14 b, se muestran los resultados de la velocidad de sedimentación a partir de la solución B. La fase inicial se alcanzó a los 20 minutos. El aumento del tiempo comparado con los 5 minutos de la solución A, es debido al incremento en la masa de precipitado formado. El aumento en la masa es atribuido a la mayor concentración de los iones metálicos en la solución. La pendiente de la velocidad de sedimentación muestra la influencia positiva del aumento de la velocidad de dosificación sobre el tamaño de partícula. El cambio en la pendiente, comparado con la solución A, es atribuido al crecimiento de los núcleos formados por la saturación del sistema con el incremento de la concentración inicial en la solución. La formación de partículas de mayor tamaño desplaza el inicio de la fase de compresión a un tiempo de 45 minutos, 15 minutos mayor que en A por el incremento del tamaño de partícula y por consiguiente del contacto entre las mismas.

Los resultados de la sedimentación de los precipitados de la solución C (Figura 4.14 c) son similares a los obtenidos en la solución B. Se agregó la velocidad de dosificación de 20 mL/min para representar el cambio e influencia de tamaño de partícula sobre la sedimentación. Los resultados mostraron un cambio considerable entre la pendiente de 10 mL/min y 20 mL/min. Por tanto, este cambio concuerda con el incremento del tamaño de partícula por la saturación y equilibrio del sistema, el cual favorece la etapa de crecimiento mencionada anteriormente.

Existe una estrecha relación entre la velocidad de sedimentación de los precipitados y el tamaño de partícula. De la misma forma, como se observó en los resultados anteriores, la velocidad de dosificación del agente precipitante influye favoreciendo el tamaño de partícula de los precipitados y consecuentemente la velocidad de sedimentación aumenta. Dando lugar a un tiempo corto de separación de las fases, en el rango entre 30 y 45 minutos.

4.1.3 Caracterización

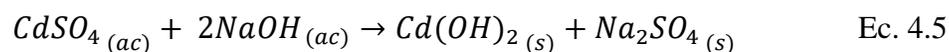
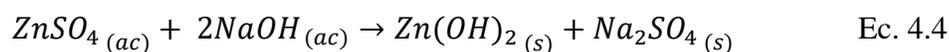
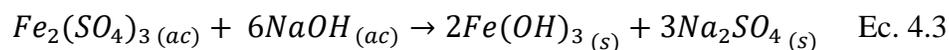
Con el objetivo de corroborar la remoción de los iones metálicos se procedió con la caracterización de los precipitados tanto los obtenidos de las soluciones individuales como los que se obtuvieron a partir de las soluciones mixtas a sus distintas concentraciones. A continuación, se presenta el análisis realizado mediante las distintas técnicas de caracterización mencionadas en el apartado de metodología.

4.1.3.1 Difracción de rayos X

Precipitados Individuales

En el análisis realizado por DRX de los precipitados que se obtuvieron de las soluciones individuales de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) a su respectivo valor de pH, se presenta en la Figura 4.15. Se pueden notar las diferentes especies obtenidas en cada caso, tales como Na_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe_2O_3 , ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y CdO_2 . Las claves de cada tarjeta de asignación de los compuestos son 00-001-0990 y 04-010-4862 (sulfato de sodio), 00-014-0253 (óxido de sulfato de hierro), 00-040-1139 (óxido de hierro), 00-021-1486 (óxido de zinc), 00-012-0142 (hidróxido de zinc), 04-018-0813 (hidróxido de cadmio) y 00-039-1221 (óxido de cadmio), respectivamente.

Otro compuesto encontrado fue el sulfato de sodio en los precipitados de los iones metálicos, esto es porque el medio empleado fue a partir de una solución base sulfatos. La presencia del sulfato de sodio se observa en el difractograma mostrado en la Figura 4.15 a los distintos valores de pH. La formación de Na_2SO_4 corresponde a uno de los productos de reacción de la precipitación de los iones metálicos:



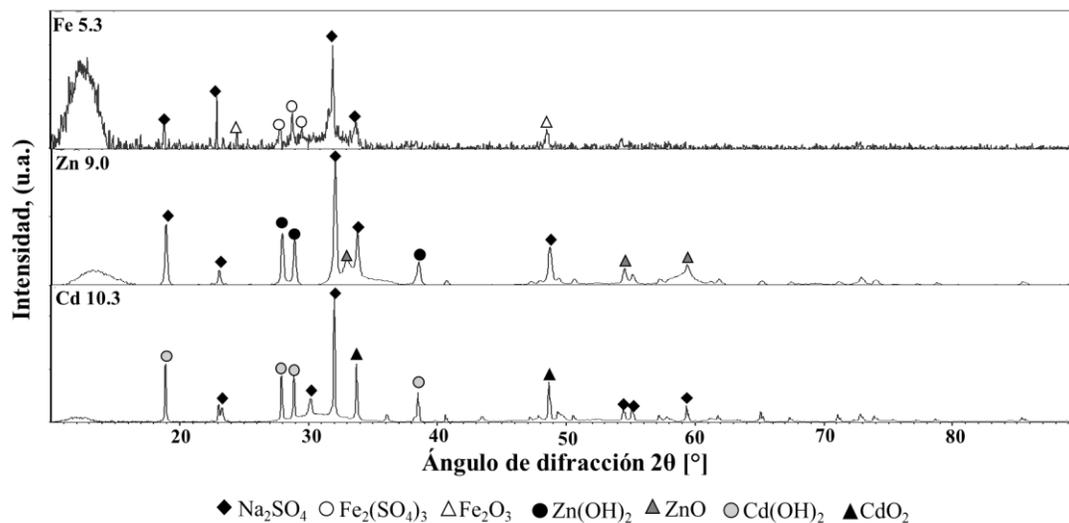


Figura 4. 15. Difractogramas de los precipitados resultantes de la precipitación individual a pH de 5.3, 9.0 y 10.3 para Fe(III), Zn(II) y Cd(II), respectivamente.

Aunado a la eficiencia de precipitación de los iones metálicos, la presencia de la especie Na_2SO_4 en los precipitados es favorable para el tratamiento, ya que contribuye a la disminución de las altas concentraciones de sulfatos disueltos características de los DAM [38].

Precipitados Mixtos

Para los experimentos realizados a partir de solución mixta A, los resultados DRX de los precipitados que se obtuvieron a los distintos pH, se presenta en la Figura 4.16. Las especies obtenidas en cada caso de acuerdo a las tarjetas de asignación de cada compuesto son Fe_2O_3 : PDF 00-032-0469 (óxido de hierro), $\text{Cd}(\text{OH})_2$: PDF 00-013-0226 (hidróxido de cadmio), $\text{Fe}(\text{OH})_3$: PDF 00-046-1436 (bernalita), CdO_2 : PDF 00-001-1049 (óxido de cadmio), ZnO : PDF 00-001-1136 (zincita), $\text{Zn}(\text{OH})_2$: PDF 00-012-0142 (hidróxido de zinc) y Na_2SO_4 : PDF 00-001-0990 y 04-010-4862 (sulfato de sodio).

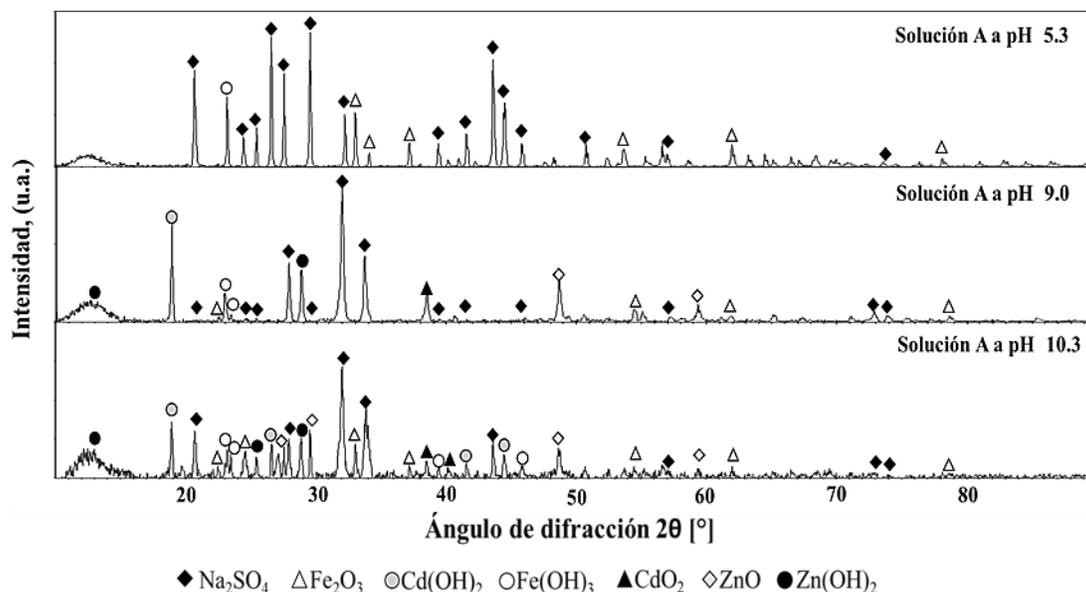


Figura 4. 16. Difractogramas de los precipitados a partir de solución A, a pH de 5.3, 9.0 y 10.3.

Los precipitados encontrados a pH a 9.0, fueron los correspondientes a los iones de hierro y zinc, así como una fracción de CdO_2 . Las especies de hierro encontradas fueron $Fe(OH)_3$, atribuido a la mayor disponibilidad del ion OH^- a valores de pH alcalinos correspondiente a la reacción de $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ [32]. Las especies de zinc identificadas son ZnO y $Zn(OH)_2$. La coexistencia de ambas especies, de acuerdo a la literatura, indica que la competencia termodinámica y cinética entre ambas fases depende de la disponibilidad de OH^- en la solución, en base a las constantes termodinámicas empleadas por Baltpurvins y col. [75], y a los resultados que obtuvieron en los que la presencia de la especie $Zn(OH)_2$, incrementaba al aumentar el pH. A pH 10.3, las especies de $Cd(OH)_2$ y CdO_2 , son más notorias. Por otra parte, en la Figura 4.16 se observaron curvas difusas atribuidas a la formación de especies de hierro, las cuales presentan líneas con un ancho de reflexión típico con un hombro difuso, características de especies conocidas como amorfas por su forma o fase menos cristalina [82]. Las especies identificadas por los patrones DRX fueron las correspondientes a Fe_2O_3 y $Fe(OH)_3$. La formación de otras especies de hierro, tal como la ferrihidrita se han reportado en la precipitación de hierro, cuando se tienen medios ricos en sulfatos y concentraciones de $Na > 100$ mg/L, tal es el caso del presente trabajo y como se ha comentado en las secciones anteriores. Lee y col. [77] identificaron especies de hierro en

la neutralización de DAM empleando NaOH, y reportaron la formación de ferrihidrita a valores de pH >4. Estos resultados son similares a lo reportado por Angelico y col. [83], quienes estudiaron la cristalización de hidróxido de hierro a pH 7.0 con NaOH, revelando un bajo grado de cristalinidad por la formación de ferrihidrita, atribuida a la hidrólisis de Fe(III). En la Figura 4.17 se presenta el difractograma de los precipitados de la solución B, en la cual se observan a pH 5.3, las especies correspondientes a hierro, lo cual corresponde al desplazamiento de pH de precipitación del plomo al incrementar la concentración inicial. A pH de 9.0 y 10.3 se encontraron las mismas especies, las cuales corroboran el desplazamiento de pH de precipitación de zinc y cadmio, permitiendo la recuperación de todos los iones metálicos a partir de pH 9.0.

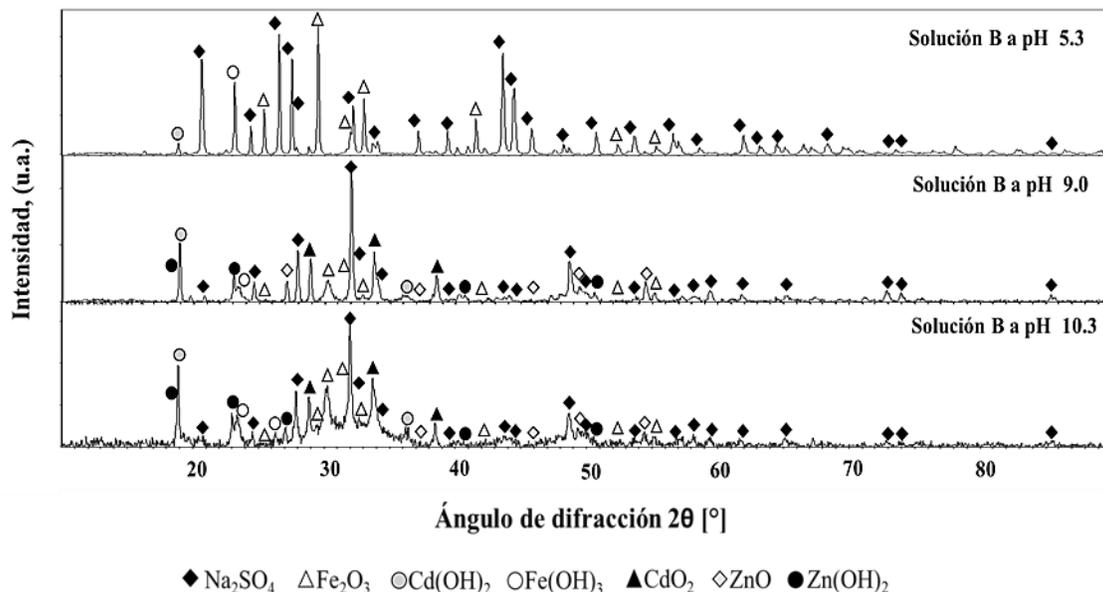


Figura 4. 17. Difractogramas de los precipitados a partir de solución B, a pH de 5.3, 9.0 y 10.3.

Las especies encontradas en los precipitados obtenidos a partir de la solución C (Figura 4.18), a todos los valores de pH (5.3, 9.0 y 10.3) son iguales a las observadas en los difractogramas de la solución B, por tanto, al incrementar la concentración inicial a partir de las concentraciones de la solución B, no representaron un cambio significativo en el desplazamiento del pH de precipitación, y por consecuencia en las especies precipitadas.

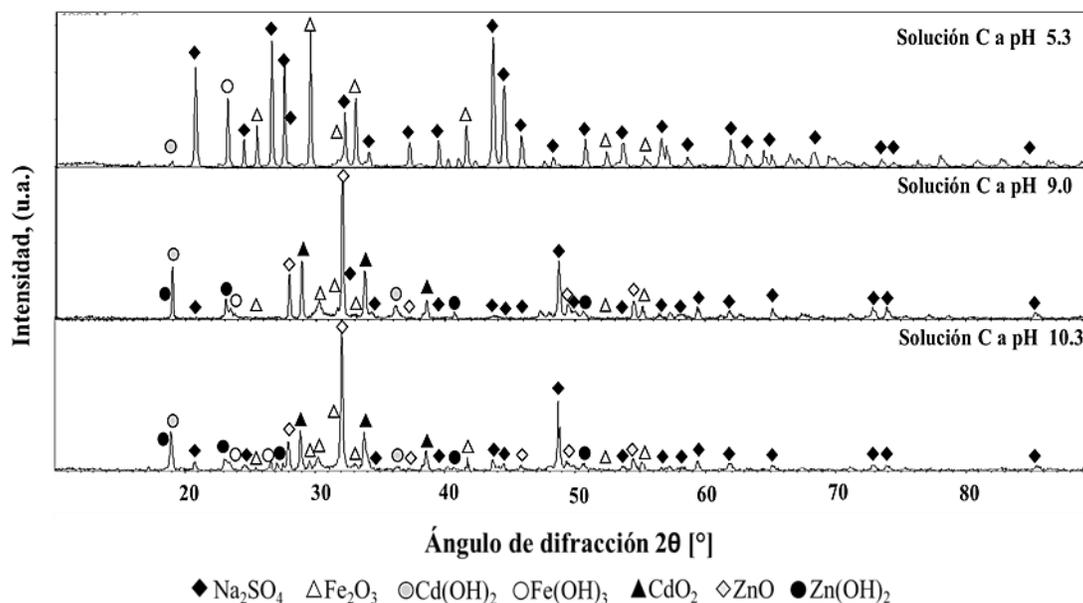


Figura 4. 18.. Difractogramas de los precipitados a partir de solución C, a pH de 5.3, 9.0 y 10.3.

4.1.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Precipitados Individuales

En la Figura 4.19 se presentan los resultados del detector de energía dispersiva (EDS) de los precipitados del ensayo de Fe(III) en solución A, a pH de 5.3. Los elementos encontrados son 53.14% hierro, 21.314% oxígeno, 15% sodio y 2.9% azufre, lo cual corrobora la especie identificada en los difractogramas como Fe_2O_3 . La distribución elemental de Fe y O se encuentra mostrada como patrones en la Figura 4.18. El azufre y sodio son atribuidos a Na_2SO_4 encontrados en los precipitados.

El tamaño de partícula de los precipitados de Fe(III), de acuerdo con la escala del equipo mostrada en la imagen, aparentemente se encuentra entre 20 y 200 μm , de acuerdo con las micrografías presentadas en la Figura 4.20, a magnificaciones de 100x, 500x, 1000x y 3000x. Tamaños inferiores en precipitados de hierro (2-14 μm), comparado con los obtenidos en este trabajo fueron reportados por E.Y. Seo y col. [32], presentando un volumen de 10.6% de precipitados del orden de 7 μm .

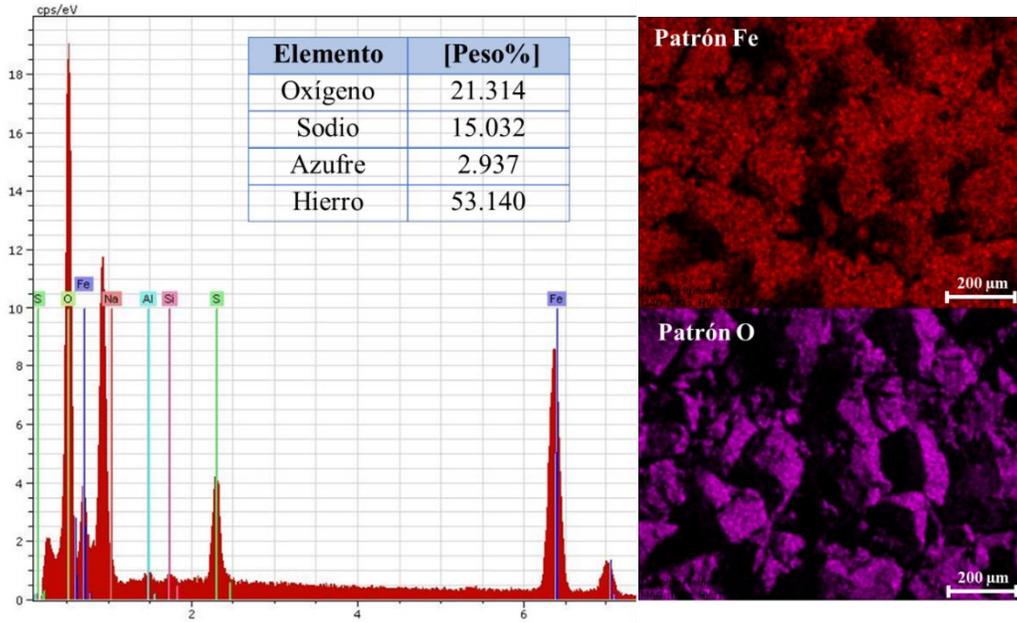


Figura 4. 19. EDS y distribución elemental de los precipitados de Fe(III), pH de 5.3.

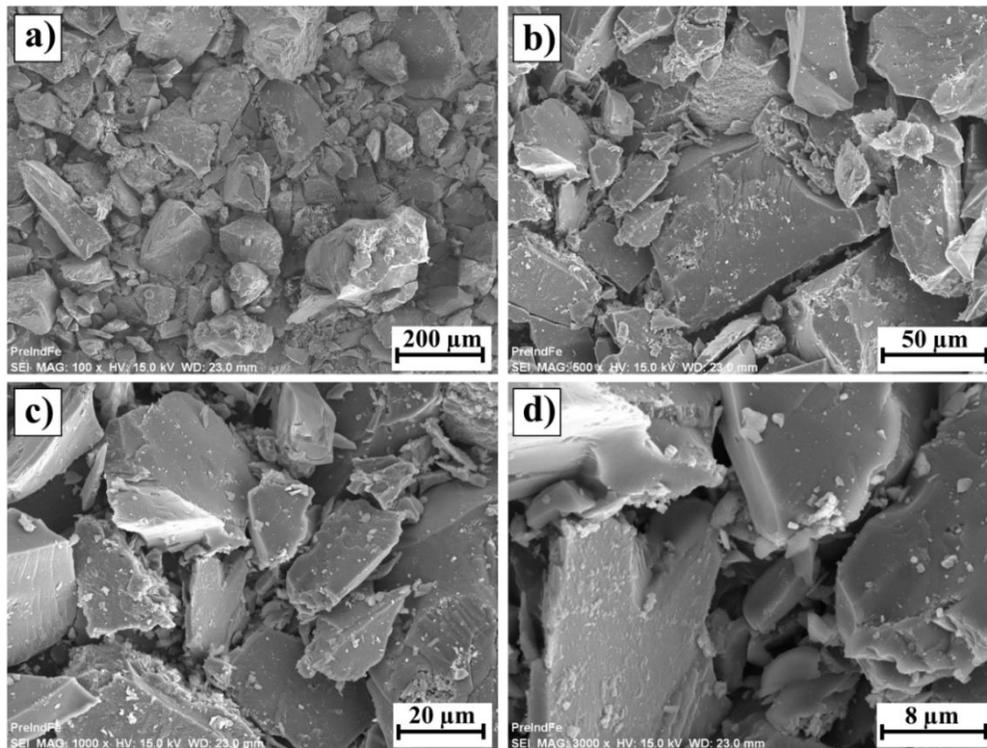


Figura 4. 20. Micrografía de los precipitados de Fe(III), pH de 5.3, a magnificaciones de a) 100x b) 500x c) 1000x y d) 3000x.

En la Figura 4.21 se muestran los resultados de EDS, indicando los elementos de zinc en un 45.4% y oxígeno en 36%, y en menor porcentaje, sodio 0.07% y azufre 8.4%, lo cual concuerda con los difractogramas DRX en donde se identificó $Zn(OH)_2$, ZnO y Na_2SO_4 , mismos que se presentan en la distribución elemental.

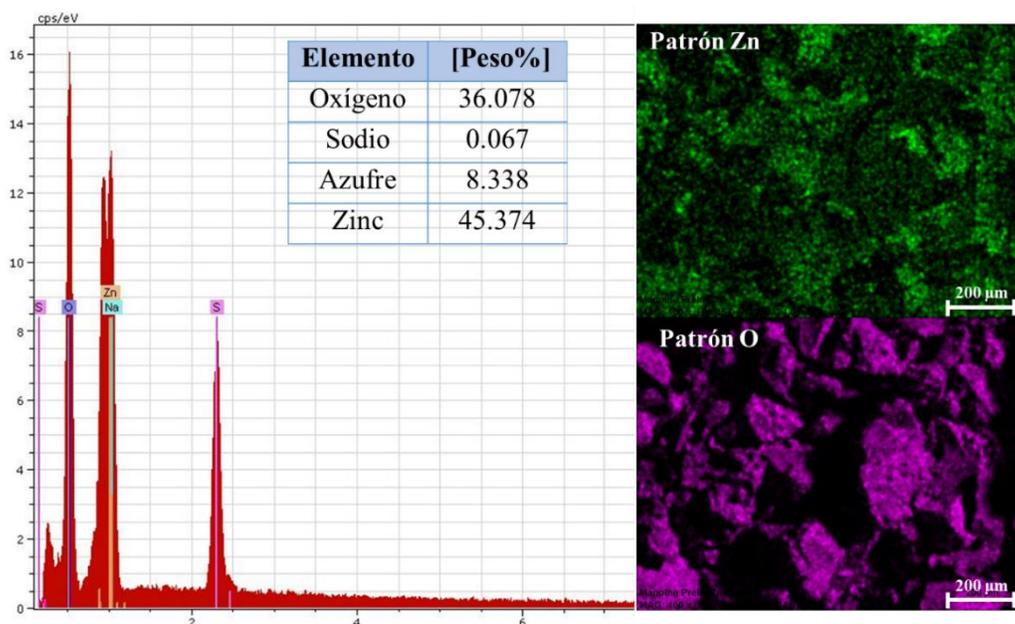


Figura 4. 21. EDS y distribución elemental de los precipitados de $Zn(II)$, pH de 9.0.

El tamaño de partícula de los precipitados de $Zn(II)$, conforme a lo que se aprecia visualmente en la escala de la imagen, son de 3 a 200 μm aproximadamente, los cuales se pueden observar en las micrografías mostradas en la Figura 4.22. El tamaño de partícula de los precipitados se puede corroborar mediante el análisis de la distribución de tamaño de partícula (DTP), el cual se presentó en el apartado 4.1.2.3 en el análisis del tamaño de partícula por la influencia de la velocidad de dosificación del agente precipitante. Los precipitados de zinc del presente trabajo son de mayor tamaño a los reportados por Mokone y col. [43], los cuales presentaron rangos entre 1 y 11 μm , estos se obtuvieron a partir de la precipitación como sulfuros, por lo que los precipitados como hidróxidos presentan ventaja respecto al tamaño de partícula, así como sobre el control de pH. El tamaño de partícula influye sobre la velocidad de sedimentación y por ende, facilita su recuperación de la fase líquida.

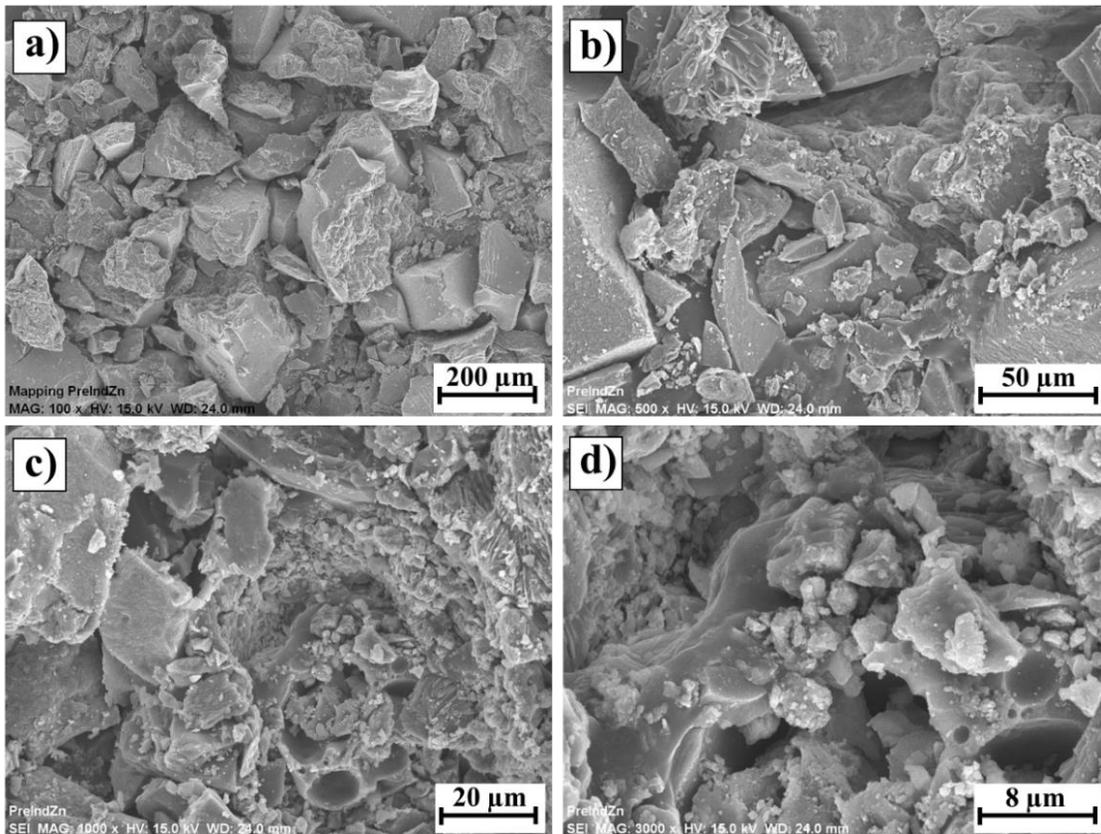


Figura 4. 22. Micrografía de los precipitados de Zn(II), pH de 9.0, a magnificaciones de a) 100x b) 500x c) 1000x y d) 3000x.

Los elementos de cadmio y oxígeno observados en el EDS de la Figura 4.23 corroboran la composición de los precipitados obtenidos a pH de 10.3, los cuales corresponden a $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y CdO_2 . El tamaño de partícula de los precipitados de Cd(II) se apreció entre 2 y 150 μm (Figura 4.24), los cuales se corroboraron al analizar la DTP. En el caso de cadmio, el tamaño de las partículas fue menor, lo que puede atribuirse al predominio del proceso de nucleación sobre el crecimiento de las partículas por coalescencia, lo que se refleja en el tamaño de partícula del precipitado, esto disminuye la capacidad de sedimentación, sin embargo, las de mayor tamaño se encuentran dentro del rango señalado anteriormente de 50 μm a 2 mm.

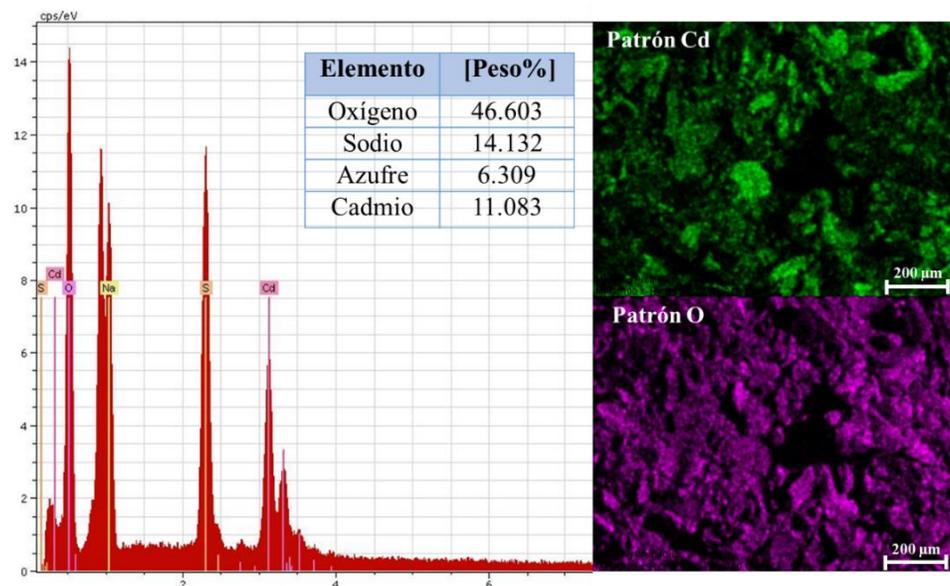


Figura 4. 23. EDS y distribución elemental de los precipitados de Cd(II), pH de 10.3.

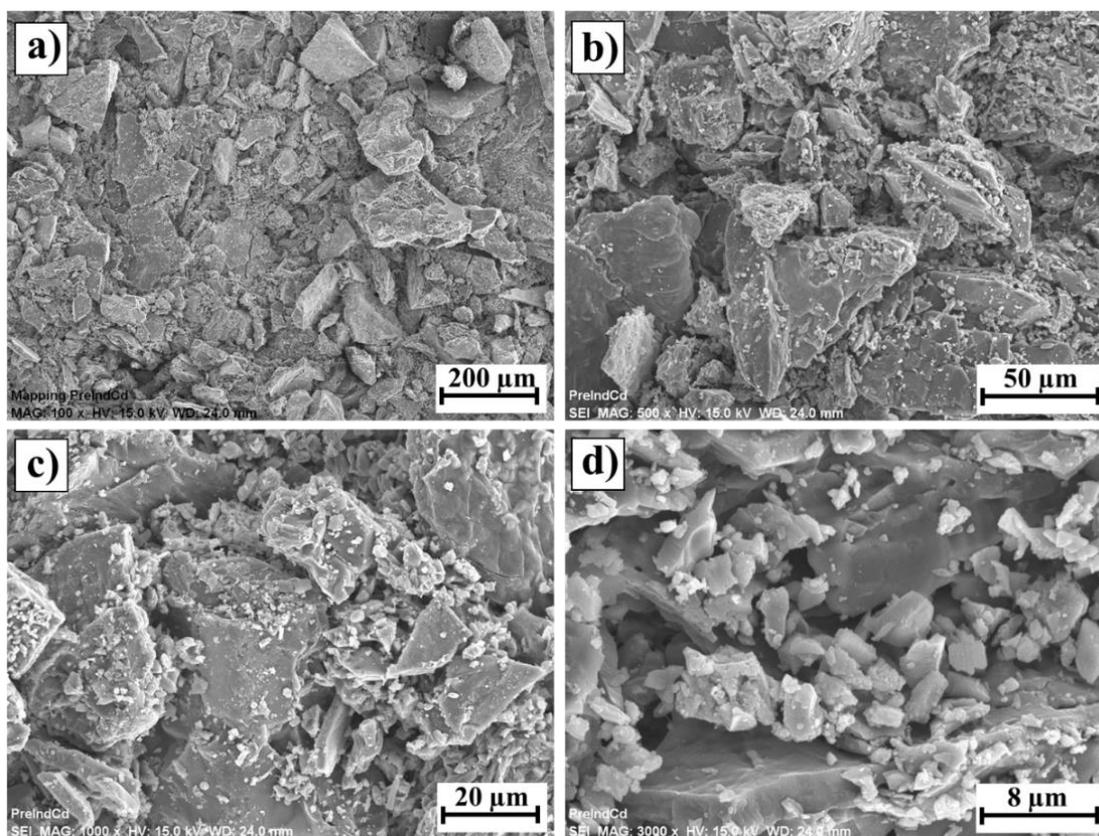


Figura 4. 24. Micrografía de los precipitados de Cd(II), pH de 10.3, a magnificaciones de a) 100x b) 500x c) 1000x y d) 3000x.

Precipitados Mixtos

Los precipitados de los distintos experimentos realizados en las soluciones mixtas A, B y C, se analizaron por MEB a magnificación de 100x, para conocer la variación en su morfología a los distintos pH (5.3, 9.0 y 10.3), así como la influencia de la concentración en los mismos. El resultado se encuentra condensado en la Figura 4.25.

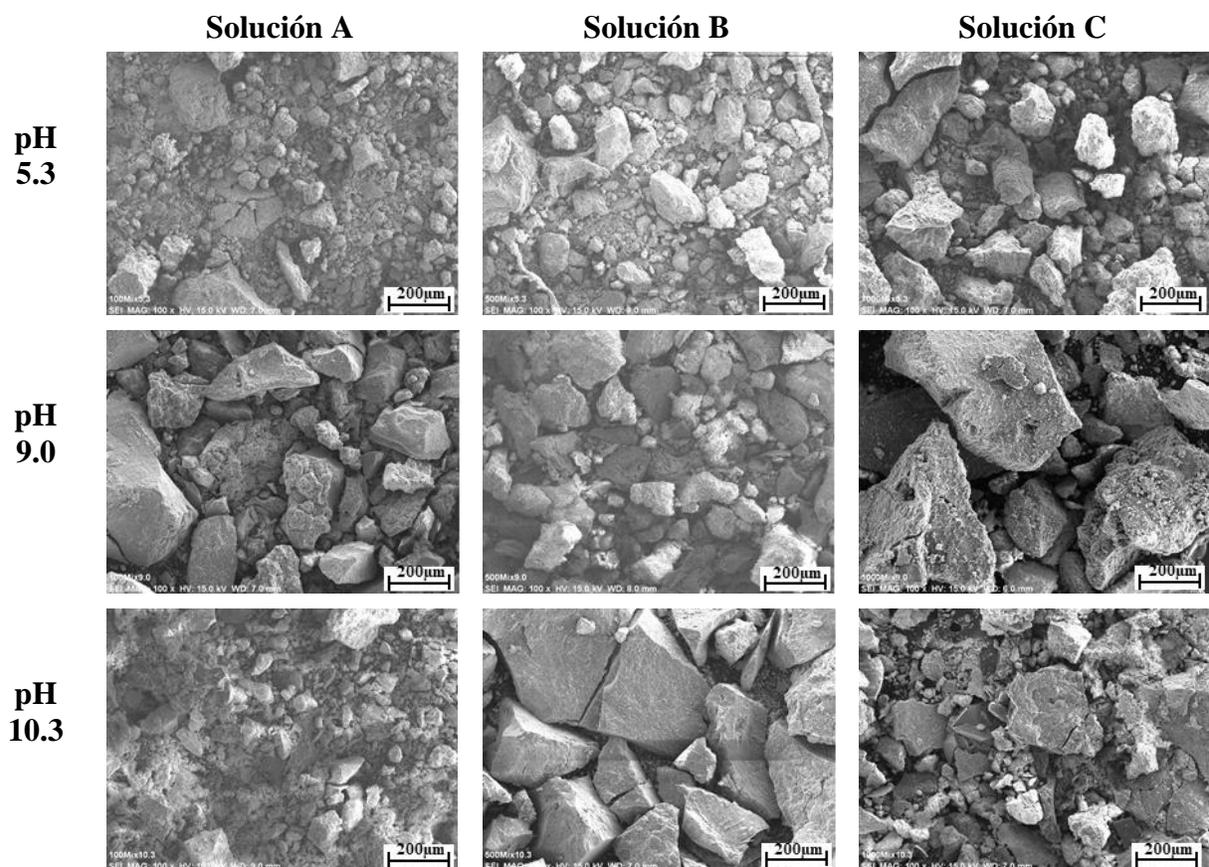


Figura 4. 25. Micrografías (100x) de los precipitados resultantes de la precipitación mixta a partir de soluciones A, B y C distintos valores de pH.

A pH de 5.3, se observó que, al incrementar la concentración inicial, el tamaño de partícula aumentó de 8 µm (solución A), en su mayor proporción y en base a lo observado en la muestra total obtenida de la precipitación de la solución, a partículas de entre 150-200 µm para solución C. El tamaño de partícula a pH 9.0 se encuentra en un rango de 50 y 200 µm para soluciones A y B e incrementan para la solución C. Por tanto, a este pH el tamaño de partícula

a cualquier concentración se encuentra en el rango que permite la sedimentación, de 50 μm a 2 mm. A pH de 10.3, el mayor tamaño de partícula se obtiene en la solución B.

El aumento del tamaño de partícula observado al incrementar la concentración inicial de los iones metálicos en la solución se puede aplicar a la relación entre la sobresaturación y el tamaño de partícula, en el cual, al presentarse un incremento en la concentración del soluto, considerando también otros factores como la velocidad de adición del agente precipitante, la sobresaturación incrementa dando lugar a la nucleación y a su posterior crecimiento por la deposición sobre los núcleos preexistentes hasta alcanzar tamaños mayores de partícula.

En la Figura 4.26, se presentan los resultados EDS de los precipitados de las tres soluciones, en las cuales se corrobora la presencia de azufre, hierro, zinc y cadmio (superior).

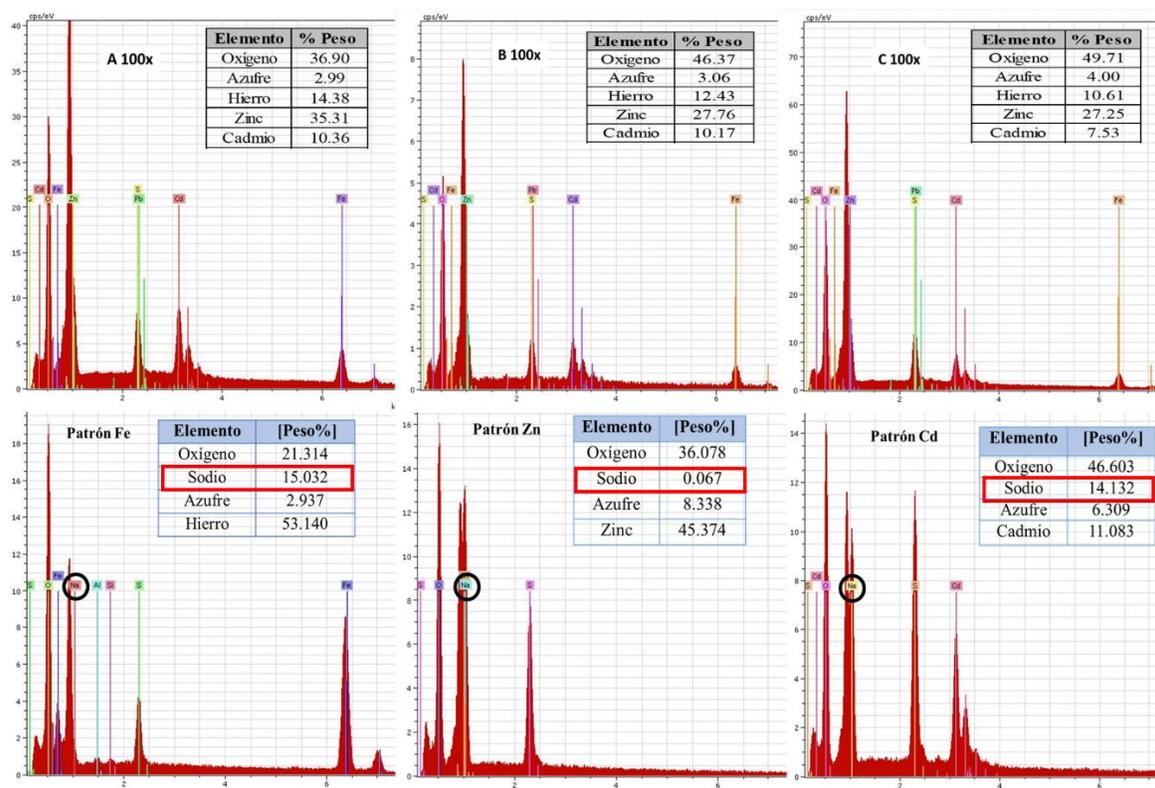


Figura 4. 26. EDS de los precipitados de las soluciones A, B y C, a pH 10.3 (superior). EDS de los precipitados individuales y el porcentaje de peso de sodio (inferior).

En la parte inferior, se muestran el análisis EDS de precipitados a partir de soluciones individuales de hierro, zinc y cadmio, se observa la presencia de sodio mayor a 15 y 14% para Fe y Cd, respectivamente. Para el caso del Zn, el porcentaje de sodio es < 0.1 . Esto nos indica que el porcentaje de sodio en los precipitados de las soluciones A, B y C es significativa, por lo que debe aparecer en los resultados, tal como se identificó por DRX como Na_2SO_4 .

El límite de detección del equipo de microscopía electrónica de barrido es $>1\%$. Sin embargo, la señal de sodio no se identificó, esto puede ser atribuido a que la señal del Na es similar a la del Zn, siendo 1.04 y 1.012, respectivamente.

En la Figura 4.27 se observa la morfología de los precipitados obtenidos de las soluciones A, B y C a pH 10.3. La morfología de estos presenta formas irregulares en todas las magnificaciones. Esta forma no definida o irregular representa la formación de sólidos pobremente cristalinos, tal es el caso de la ferrihidrita [83].

La micrografía que corresponde a la solución C a magnificación 3000x, los precipitados presentan partículas esféricas. Estas partículas pueden atribuirse a las especies de zinc presentes en los precipitados y a la mayor concentración de este en la solución. Oliveira y col. [84] reportaron partículas esféricas y elipsoidales identificadas como ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$, con tamaño de partícula entre 350-800 nm, a partir de la precipitación de ZnSO_4 , adicionando NaOH para alcanzar un valor de pH 10.5. También reportaron que la especie mayoritaria fue $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a tiempos de contacto < 60 minutos, mientras que el ZnO fue la dominante a partir de 90 minutos de contacto.

En la Figura 4.28, se presentan las micrografías de la precipitación de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) a valores de pH de precipitación de cada uno de los iones metálicos. En esta se observa en cambio en la morfología de los precipitados a pH 9.0, en donde se encuentran presentes las especies de zinc a partir de pH 9.0, la cual es similar a lo observado en la Figura 4.27 en la solución C a magnificación 3000x. Estos resultados corroboran la composición de las partículas observadas y que corresponden a especies de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y ZnO. Adicionalmente, en la micrografía a pH 5.3 de la Figura 4.28, se observaron partículas con morfología fibrosa e irregular en forma de listones característica de especies de hierro, tal es el caso de la ferrita [85], ferrihidrita [86][83], lo que coincide con el análisis de DRX y con el hecho de que a pH 5.3 solo se obtienen los precipitados de Fe(III).

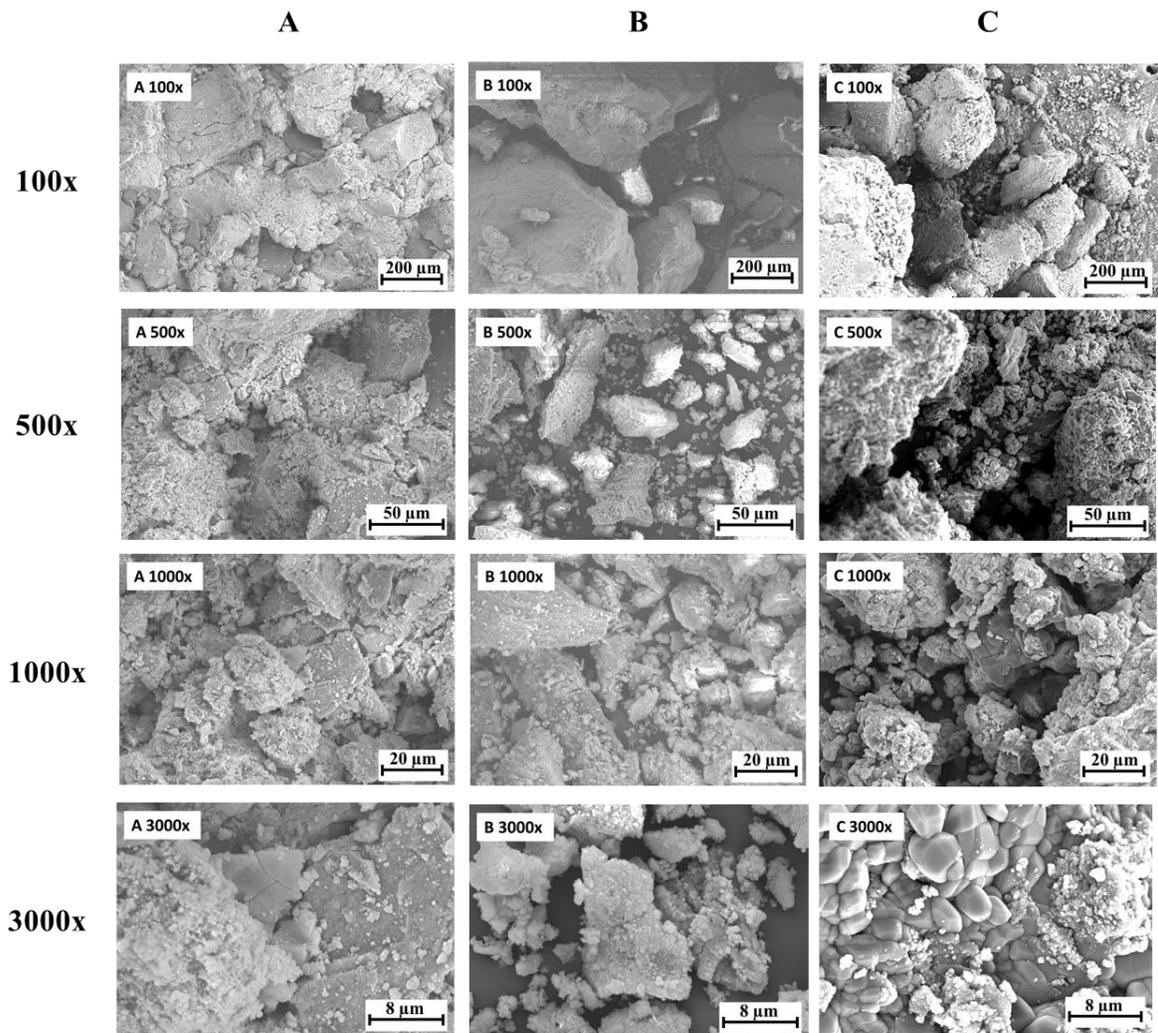


Figura 4. 27. Micrografías (100, 500, 1000 y 3000x) de los precipitados obtenidos a partir de soluciones A, B y C, a pH 10.3.

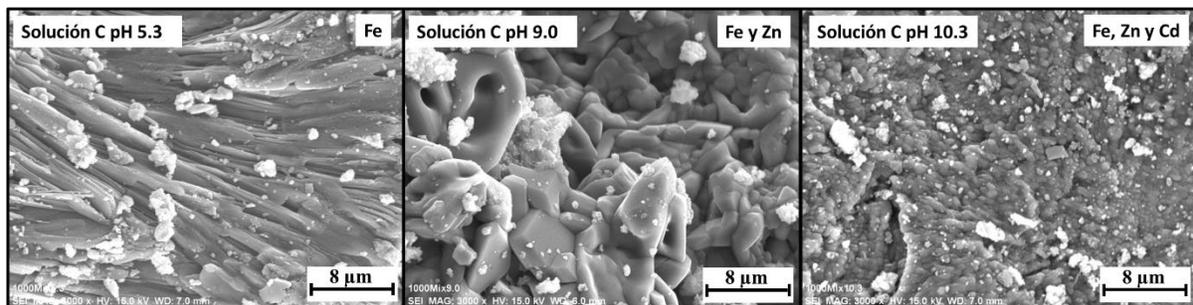


Figura 4. 28. Micrografías de precipitados de la solución C a pH de precipitación de 5.3, 9.0 y 10.3 para Fe(III), Zn(II) y Cd(II), respectivamente.

El análisis elemental que se realizó a los precipitados nos da información para identificar la morfología y tamaño de partícula aproximado de las especies formadas por cada ion metálico. En la Figura 4.29 se presentan las micrografías correspondientes a cada ion metálico a una magnificación de 100 y 3000x, así como el análisis elemental de los precipitados obtenidos de las soluciones individuales. Se puede observar que las partículas de mayor tamaño corresponden a los precipitados de hierro, y las de menor tamaño de cadmio. El orden de tamaño de partícula de los precipitados es de Fe(III)>Zn(II)>Cd(II). Estos resultados coinciden con el tamaño de partícula y morfología observada en los precipitados de las soluciones A, B y C.

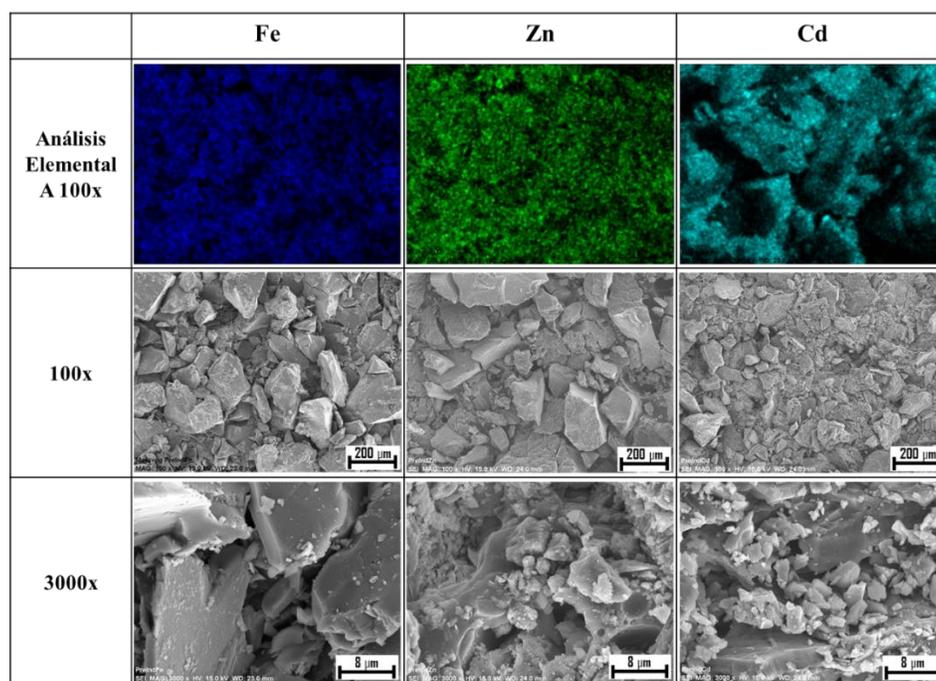


Figura 4. 29. Distribución elemental de los precipitados individuales de Fe(III), Cd(II) y Zn(II) (columna superior). Micrografías a magnificaciones de 100x y 3000x.

El tamaño de partícula de los precipitados obtenidos de las soluciones A, B y C es mayor a lo reportado por diversos autores, esto se atribuye a la presencia de altas concentraciones de sulfatos y a la presencia de los tres iones en conjunto. Los medios con altas concentraciones de sulfatos dan lugar a la formación de partículas de mayor tamaño, de acuerdo con lo reportado por Yandi Hu y col. [87], quienes analizaron la influencia de medios de nitrato,

cloruro y sulfatos en el tamaño de partícula, reportando partículas en el rango de 243 a 1868 nm. Las cuales son considerablemente más pequeñas a las obtenidas en los precipitados de este trabajo. Angelico y col. [83] reportaron una distribución de tamaño de partícula en precipitados de Fe, adicionando NaOH, de 40% entre 100-150nm y muy pocas entre 800-1000 nm. Esta DTP es menor a la obtenida en el presente trabajo. Michael Warka y col. [88] analizaron la precipitación de Zn y Cd utilizando NaOH como agente precipitante, en donde encontraron tamaños de partícula entre 3-20 nm de diámetro, identificando especies de ZnO, CdO, Zn(OH)₂ y Cd(OH)₂. En el caso de los trabajos realizados por Ristic y col. [89], reportaron partículas con terminaciones irregulares con tamaño > 100 nm para CdO y Cd(OH)₂, empleando C₂H₅OH como agente precipitante a temperatura ambiente y a 7 días de contacto.

4.1.3.3 Potencial zeta

El análisis de los precipitados permitió conocer la carga superficial del sólido para así tomar la consideración en la determinación de la técnica y condiciones adecuadas para su separación sólido-líquido. Los resultados de potencial zeta (ζ) realizados a los precipitados obtenidos a pH 10.3 a partir de las soluciones A, B y C, se muestran en la Figura 4.30. El barrido de las muestras se realizó en sentido básico-ácido, para el rango de pH 11.0-4.0 en intervalos de 0.5 unidades. Para los precipitados de A se observó una carga positiva a pH 4.0, la cual se mantuvo disminuyendo hasta pH 8.5, casi a cero mV. De pH 8.5 a 9.5 la carga se volvió más positiva y a partir de 9.5 la carga cambio de positiva a negativa con un cambio de 50 mV. Por otro lado, para las soluciones B y C, el comportamiento de carga fue muy similar. Para explicar estos cambios, se recurrió a las especies identificadas por DRX en los precipitados obtenidos, siendo óxidos e hidróxidos de hierro, zinc y cadmio, y sulfato de sodio. De acuerdo a lo reportado por Noh y Schwarz [90], la carga superficial de los óxidos es consecuencia de su comportamiento anfótero, es decir, la superficie presentará carga neta positiva a pH bajo y negativo a pH alto. Mientras que los hidróxidos aportan carga positiva a pH alcalino. Por tanto, las especies precipitadas a pH bajo, identificadas como Fe₂O₃ por la precipitación de Fe(III) a pH 5.3, son las que corresponden a la carga más positiva. Las especies de Zn(II) y Cd(II) se encuentran en solución a pH ácido y su carga es positiva. En la medida en que incrementa el pH se forman especies precipitadas de hidróxidos de hierro,

zinc y cadmio, las cuales aumentan la carga a partir de pH 8.5. A pH 9.5, la suma de las cargas de los óxidos (negativo a pH básico) y los hidróxidos (positiva) genera la carga neta superficial positiva. Para la solución A, a partir de pH 10.0 la carga neta cambia a valores negativos, lo que es un indicio de la proporción de los óxidos e hidróxidos formados, de acuerdo con la carga que contribuye cada especie, puede asumirse que existen mayor cantidad de óxidos. Sin embargo, se desconoce el impacto que ejercen los iones presentes en la solución. Mientras que en las soluciones B y C, no se presenta cambio de signo en la carga neta superficial. El pH más cercano a cero para B y C fue de 10.5. Se apreció un aumento en la carga positiva a pH 11.0 el cual es indicativo de más hidróxidos formados. Se debe considerar la carga del SO_4^{2-} formado durante la precipitación, la cual, de acuerdo al trabajo de Duan y col. [91], es negativa. La concentración de sulfato de sodio en los precipitados es proporcional a la concentración correspondiente a cada solución, ya que la masa analizada fue la misma para A, B y C.

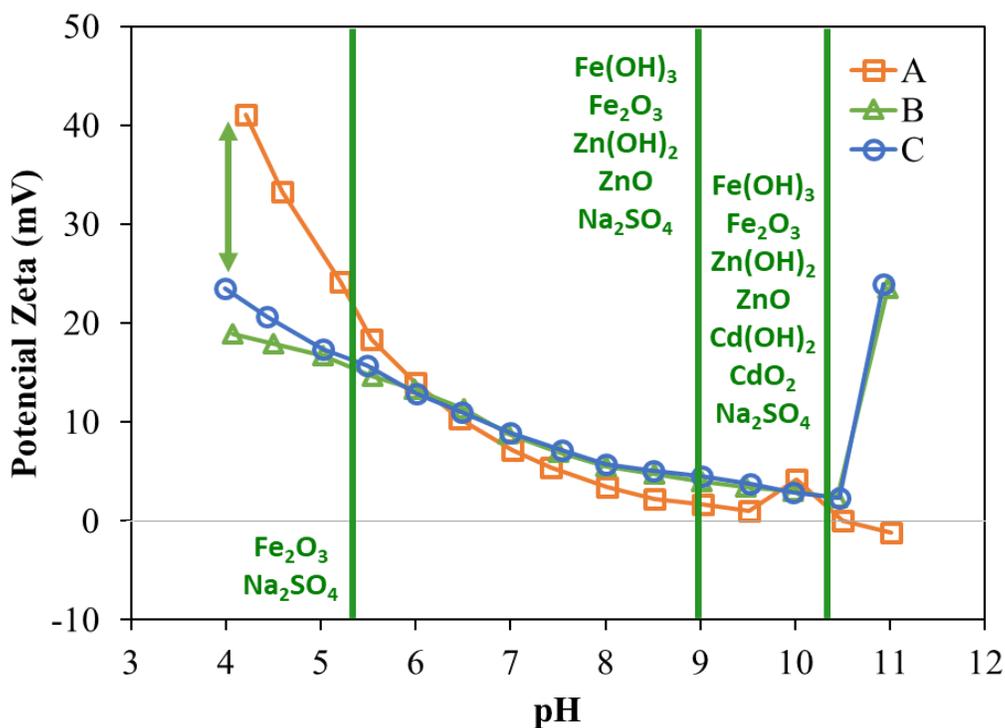


Figura 4. 30. Potencial zeta de los precipitados obtenidos a pH 10.3.

Por tanto, el incremento de la concentración tiene efecto sobre la carga superficial, atribuido a la formación de óxidos, hidróxidos y Na_2SO_4 , así como los iones en la solución, en una proporción equilibrada que permite mantener la carga positiva. Estos resultados permitieron decidir sobre el tipo y características del reactivo que puede emplearse como colector para lograr la flotación de los precipitados de Fe(III) , Zn(II) y Cd(II) . Siendo que el pH a mantener es de 10.5, para evitar la resolubilización de los precipitados, y la carga superficial de los precipitados en ese valor de pH es muy cercana a cero, es posible utilizar colectores tanto aniónicos como catiónicos. Por tanto, la selección del colector se basará en la interacción del colector con las especies formadas en los precipitados, en relación con lo reportado en la literatura.

4.2. Flotación

Ahora bien, una vez determinadas las condiciones óptimas para obtener precipitados de Fe(III) , Zn(II) y Cd(II) en conjunto y que se conocen sus características morfológicas, composición química y carga superficial, lo que sigue es establecer las condiciones del proceso de flotación. Es importante considerar que la flotación es el proceso complementario de la precipitación para lograr el objetivo de remoción de los iones metálicos del efluente, proceso mediante el cual se llevará a cabo la separación sólido-líquido. De acuerdo con lo reportado por diversos investigadores y con la información recopilada en la Tabla 2.3, del apartado de revisión bibliográfica en la sección de flotación, respecto a la emoción de metales pesados disueltos mediante la técnica de flotación, se decidió trabajar con dodecilamina (DDA) y dodecil sulfato de sodio (SDS) como colectores. Por consiguiente, se realizaron las pruebas necesarias para establecer cuál es la mejor opción y cuáles son las mejores condiciones experimentales para alcanzar el mayor porcentaje de flotación de precipitados de Fe(III) , Zn(I) y Cd(II) posible.

4.2.1. Tiempo de flotación

El efecto del tiempo de flotación (t_f) sobre la remoción de los precipitados de Fe(III) , Zn(II) y Cd(II) por la técnica de PFFK utilizando DDA como colector a un pH de 10.5 ± 0.1 se muestra en la Figura 4.31. El porcentaje de masa máxima fue de 80.32% en un tiempo de

flotación de 20 min. A partir de los 20 minutos del inicio de la flotación se mantuvo el porcentaje de masa flotada, por lo que se deduce que alcanzó el equilibrio cinético de remoción. El colector catiónico, DDA, puede atraer fácilmente a complejos mediante atracción electrostática, permitiendo la formación de monocapas que promuevan su adsorción en las burbujas de gas [49] y, por consecuencia, favorezca la flotación de los precipitados.

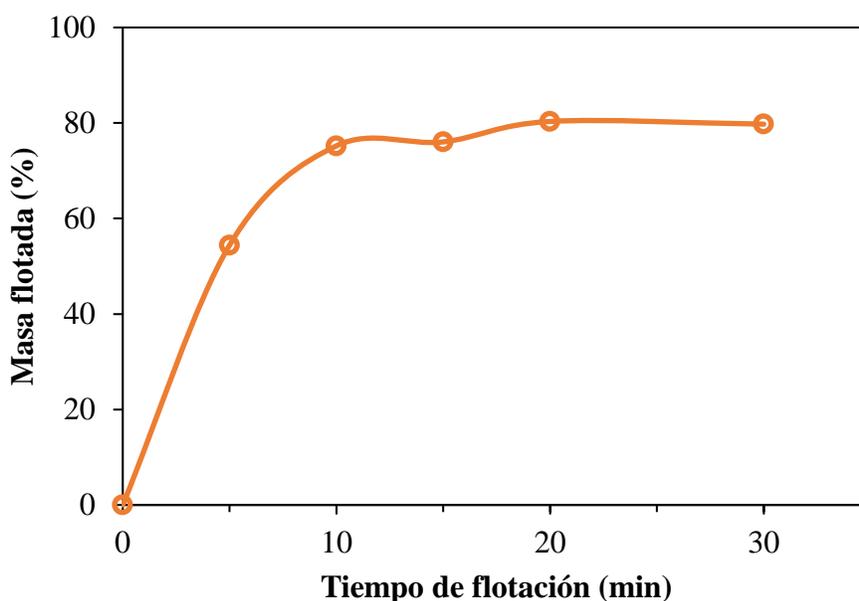


Figura 4. 31. Porcentaje de masa flotada (concentrado) en función del tiempo de flotación, adicionando DDA como colector, a partir de solución A a pH 10.5.

Adicionalmente, en el tiempo de flotación de 10 minutos se logró remover el 75% de los precipitados, el cual puede considerarse aceptable debido a que la diferencia con el porcentaje máximo alcanzado es de 5%. Esta diferencia de porcentaje puede atribuirse al contacto de las partículas de menor tamaño, presentes en suspensión, sobre la superficie de los precipitados de mayor tamaño, así como del acomodo de los aglomerados formados presentes en la zona de concentrado.

El tiempo de flotación de 10 minutos, del presente trabajo, es menor al reportado por diversos autores para la recuperación de distintos iones metálicos. Tal es el caso de Wu y col. [52],

quienes lograron flotar 65% de Zn(II) a un tiempo de 20 minutos; Mahmoud y col. [49], recuperaron 77.3% de Cd(II) en un tiempo de equilibrio de 30 minutos. También coincide con los resultados obtenidos por Tang y col. [57] para el caso de Fe(III), donde alcanzaron 76% de recuperación utilizando flotación inversa catiónica con un tiempo de 10 minutos, utilizando DDA.

Para determinar el tiempo de flotación más adecuado, deben considerarse los aspectos prácticos para la aplicación del sistema, así como el costo beneficio de incrementar el tiempo de flotación de 10 a 20 minutos. Por tanto, para los fines particulares de remoción de los iones metálicos para la recuperación del afluente, se considera el tiempo de 10 minutos con un porcentaje de masa flotada de 75%.

4.2.2. Efecto del colector sobre el pH de la solución

Lo primero es asegurar que el pH de la solución no sea afectado a tal punto en el que, tenga lugar la resolubilización de los precipitados, por lo que se analizó el efecto de la adición del colector sobre el pH de la solución. El colector DDA incrementó el pH del agua destilada en el orden de 0.06 unidades después de diez minutos de contacto con el colector, mientras que el colector SDS tuvo un efecto contrario al disminuir el pH del agua destilada en 0.04 unidades (Tabla 4.5). La variación del valor de pH para cada colector corresponde a la interacción de la composición química de cada uno de ellos con los iones H^+ y OH^- de la solución. De acuerdo con la composición de DDA, $C_{12}H_{27}N$, el ion N^- al ser aniónico reacciona con el ion H^+ aumentando el valor de pH, tal como sucede en los experimentos realizados en este estudio. De la misma manera, para el colector SDS su composición es $NaC_{12}H_{25}SO_4$, donde Na^+ al ser catiónico interactúa con el ion OH^- disminuyendo el pH de la solución.

Tabla 4. 5. Efecto del colector sobre pH de agua destilada.

Colector	pH		
	Inicial	Al adicionar colector	Después de 10 min
DDA	5.96	5.99	6.02
SDS	5.6	5.57	5.56

DDA. Dodecilamina

SDS. Dodecil Sulfato de Sodio

El cambio de pH observado entre 0.04 y 0.06 unidades no es significativo, por tanto, el colector a concentración de 20 mg/L no tiene efecto sobre la resolubilización de los precipitados de Fe(III), Zn(II) y Cd(II).

El efecto del colector sobre el pH de la solución a partir de precipitados recién generados se muestra en la Tabla 4.6.

Tabla 4. 6. Efecto del colector sobre el pH de la solución a partir de precipitados de A y C, ajustando pH a 10.5.

Colector	Precipitados	pH	
		Ajuste precipitación	Al adicionar colector
DDA	A	10.52	8.99
	C	10.51	10.25
SDS	A	10.51	8.89
	C	10.51	10.26

DDA. Dodecilamina

SDS. Dodecil sulfato de sodio

Se observó el mayor cambio para los precipitados de A para los dos colectores, con una disminución del pH entre 1.51 y 1.61 unidades para DDA y SDS, respectivamente. En el caso de los precipitados de C, la disminución en el pH fue entre 0.24 y 0.25 unidades. El cambio del valor de pH de los precipitados obtenidos a partir de A y C puede atribuirse a la adición del colector, ya que la solución busca el equilibrio cuando se ve alterado al agregar un elemento a la misma. Cuando los precipitados son de la solución A, la masa es menor y el ion libre del colector reacciona en mayor medida con los iones H^+ u OH^- , por lo que el cambio de pH es mayor. Si los precipitados se obtienen de la solución C, se genera mayor masa y el colector tiene más contacto con el precipitado, lo que se refleja en la menor disminución del pH comparado con los precipitados de A. Este comportamiento corresponde al fenómeno de adsorción del colector, en la interfase sólido-líquido, los iones colectores se adsorben en la superficie del precipitado en forma individual a bajas concentraciones, o en hemimicelas a altas concentraciones del colector. Las micelas son agregados de iones colectores de tamaño coloidal que se forman por uniones de van der Waals entre las cadenas del colector. Los resultados obtenidos del efecto del colector sobre la resolubilización de los precipitados a

partir de la solución A y C se presentan en la Tabla 4.7. Se observó que al agregar el colector después de la precipitación, el pH decreció notoriamente para la solución A, este cambio corresponde al ajuste del equilibrio entre la solución, los precipitados y los iones H^+ y OH^- .

Tabla 4. 7. Efecto del colector sobre la masa de precipitados a partir de A y C, ajustando pH a 10.5.

Ion metálico	Muestra	Colector	pH al adicionar colector	Resolubilización después de contacto con colector (%)
Fe(III)	A	DDA	8.99	0.08
	C		10.25	0.02
	A	SDS	8.89	0.07
	C		10.26	0.02
Zn(II)	A	DDA	8.99	0.05
	C		10.25	0.01
	A	SDS	8.89	0.03
	C		10.26	0.01
Cd(II)	A	DDA	8.99	0.03
	C		10.25	0.02
	A	SDS	8.89	0.07
	C		10.26	0

DDA. Dodecilamina

SDS. Dodecil sulfato de sodio

La concentración del ion después de la precipitación indica precipitación superior a 99% para los tres iones metálicos, en todos los casos. Este porcentaje corrobora la reproducibilidad de precipitación obtenida. Finalmente, al adicionar el colector se observó resolubilización menor a 0.08% para los tres iones metálicos y para los dos colectores. Este porcentaje corresponde a < 0.1 mg/L, por tanto, al ser menor al 3% de error estadístico, la resolubilización es despreciable para todos los casos. Es decir, el porcentaje de precipitación no se ve afectada al adicionar el colector porque no hay resolubilización de los precipitados.

4.2.3. Efecto del tipo de colector

Para analizar el efecto del tipo de colector y de su concentración sobre la flotación de los tres iones metálicos, se procedió a trabajar con precipitados obtenidos a pH 10.5, a partir de solución A, utilizando DDA y SDS a dosificación de 20, 50 y 100 mg/L.

Se observó que la concentración de los tres iones metálicos, en la solución remanente, fue menor a 0.7% para todos los casos, tanto en la precipitación como después de la flotación

(Tabla 4.8). Por ende, el incremento de la concentración del colector no afecta negativamente la solubilidad de los precipitados, manteniéndolos en su fase sólida durante el proceso de flotación.

Tabla 4. 8. Concentración de cada ion metálico en las etapas de precipitación-flotación a partir de solución A a pH 10.5, en función de la dosis de DDA y SDS como colector.

Ion metálico	Colector	Dosis colector (mg/L)	Concentración del ion (%)		
			Después de precipitación	Después de colector	Después de flotación
Fe(III)	DDA	20	0.28	0.17	0.05
		50	0.31	0.39	0.39
		100	0.29	0.29	0.36
	SDS	20	0.06	0.06	0.06
		50	0.31	0.39	0.31
		100	0.29	0.22	0.29
Zn(II)	DDA	20	0.27	0.27	0.28
		50	0.27	0.22	0.19
		100	0.08	0.13	0.10
	SDS	20	0.13	0.10	0.13
		50	0.18	0.15	0.03
		100	0.19	0.21	0.16
Cd(II)	DDA	20	0.54	0.57	0.68
		50	0.45	0.41	0.45
		100	0.25	0.20	0.19
	SDS	20	0.19	0.36	0.34
		50	0.27	0.25	0.28
		100	0.31	0.22	0.22

DDA. Dodecilamina

SDS. Dodecil Sulfato de Sodio

El proceso de flotación estuvo limitado cuando los precipitados se obtuvieron a partir de la solución C, debido a la alta concentración de sólidos formados. El volumen de los precipitados, debido a la característica gelatinosa de los hidróxidos formados la cual atrapa las partículas en un tipo de masa coagulada, impidió la separación de las fases, por lo que se procedió a diluir en relación 1:4. Esto es indicio de la relación sólido-líquido máxima para la flotación de precipitados con las características de las soluciones A y C, siendo el límite, precipitados obtenidos a partir de una solución con concentración de 250 mg/L, de cada ion metálico.

Los precipitados obtenidos en la zona de concentrados y de colas, después de 10 minutos de flotación, se filtraron a vacío, se secaron y se pesaron. El porcentaje de masa correspondiente al concentrado representa el porcentaje flotado. Los resultados correspondientes a la masa flotada para A y C (relación 1:4), para los dos colectores se muestran en la Figura 4.32.

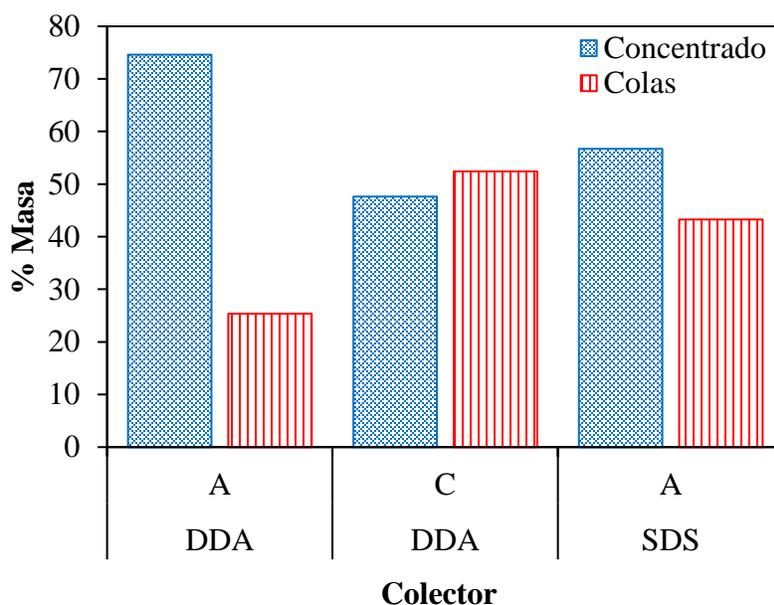


Figura 4. 32. Porcentaje de masa obtenida en cada zona de la celda de flotación utilizando 20 mg/L de DDA y SDS como colector, a partir de soluciones A y C a pH 10.5.

El mayor porcentaje de flotación, de 74.61%, se logró para los precipitados de A utilizando 20 mg/L de DDA. Cuando la concentración de la solución incrementó a 250 mg/L, a partir de la cual se obtuvieron los precipitados, el porcentaje de flotación decreció a 47.62% para DDA por la mayor cantidad de precipitados generados dando lugar a un mayor volumen y la colmatación de la celda Hallimond. Al utilizar SDS como colector para flotar precipitados de A, la masa flotada fue de 56.7%, este valor es menor al 74.61%, que corresponde a la masa flotada cuando se utilizó DDA como colector en las mismas condiciones. La naturaleza aniónica de DDA favorece la adsorción del colector en la flotación de óxidos e hidróxidos metálicos, en medio básico, tal es el caso del pH 10.5 de flotación del presente estudio. En el caso del colector SDS, el porcentaje de flotación es menor a la de DDA por su naturaleza catiónica, por lo que parte de los óxidos e hidróxidos son arrastrados a las colas junto al Na_2SO_4 .

Los resultados del análisis del porcentaje de flotación a partir de solución A utilizando DDA y SDS como colector a distinta dosificación, se muestran en la Figura 4.33. Para el caso de DDA, cuando la dosis incrementa de 20 a 100 mg/L, el porcentaje de flotación disminuye de 74.61% a 50.51%, respectivamente. Un comportamiento similar se observó para el caso de SDS, donde al incrementar la dosis de 20 a 100 mg/L de colector, la masa flotada fue menor, siendo 56.7 y 55.8%, respectivamente, con poca diferencia.

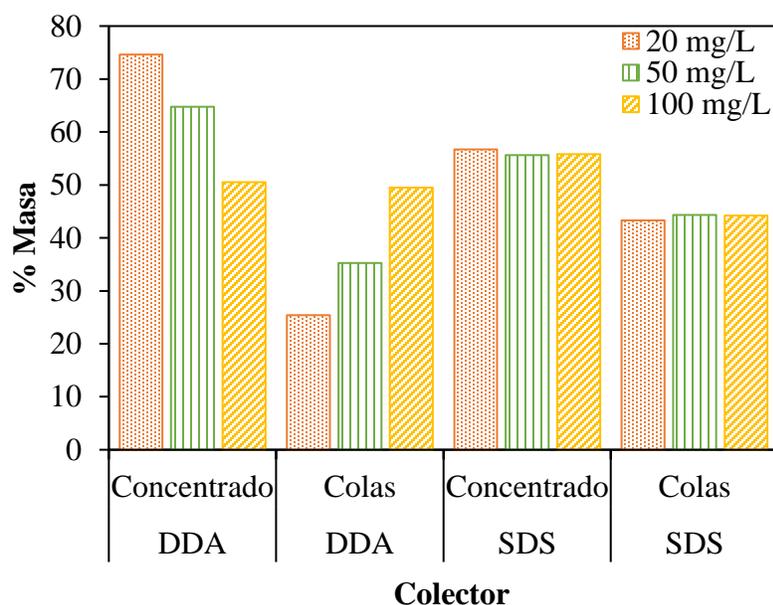


Figura 4. 33. Porcentaje de masa obtenida en cada zona de la celda de flotación en función de la dosis de DDA y SDS como colector, a partir de solución A a pH 10.5.

La variación del porcentaje de masa recuperada está asociada con la concentración micelar crítica (CMC) y la relación entre el colector y el precipitado. Shergold y col. [92] relacionaron la CMC con los iones adsorbidos y la asociación de las fuerzas de van der Waals entre el precipitado y el surfactante, donde la adsorción específica continúa hasta la neutralización de los sitios positivos por la capa de contraiones cargados contrariamente.

La CMC reportada para SDS por diversos autores como Shergold, Portillo y Domínguez varía entre 7×10^{-3} mol/L y 10×10^{-3} mol/L [92]–[94], equivalente a 2×10^3 mg/L y 3×10^3 mg/L, el cual es mayor a la concentración de SDS de 20 mg/L utilizado en el presente trabajo. Por tanto, la adsorción del colector SDS tiene lugar en todos los experimentos de este trabajo, ya

que la concentración del SDS es menor a la CMC, lo que se refleja en la persistencia del porcentaje de masa flotada. Yenial y Bulut [50] reportaron una disminución de la flotación de hidróxidos de zinc y cadmio a partir de una dosis de 40 mg/L de SDS a partir del cual la tasa de flotación se mantuvo constante. Adicionalmente observaron que la concentración residual de los hidróxidos fue mayor, cuando se encontraban en conjunto diferentes tipos de hidróxidos metálicos.

En el caso de DDA la CMC reportada oscila entre 12.0×10^{-3} mol/L a pH 5 y 0.3×10^{-3} mol/L para pH 9, de acuerdo con lo observado por Dai y Laskowski [95], las cuales equivalen a valores entre 55 mg/L y 2200 mg/L, siendo superiores a los 20 mg/L utilizados en la presente investigación. La concentración de 20 mg/L del colector fue con la que mayor porcentaje de masa se alcanzó, ya que al incrementar la dosis el porcentaje de masa flotada disminuyó tal como se observa en la Figura 4.33.

A partir de los resultados para ambos colectores a las distintas dosis, el mejor porcentaje de masa flotada se obtuvo cuando la dosis del colector fue de 20 mg/L utilizando DDA. La tendencia de flotación de los precipitados obtenidos a partir de A, en función de la dosis del colector para DDA y SDS se observa en la Figura 4.34.

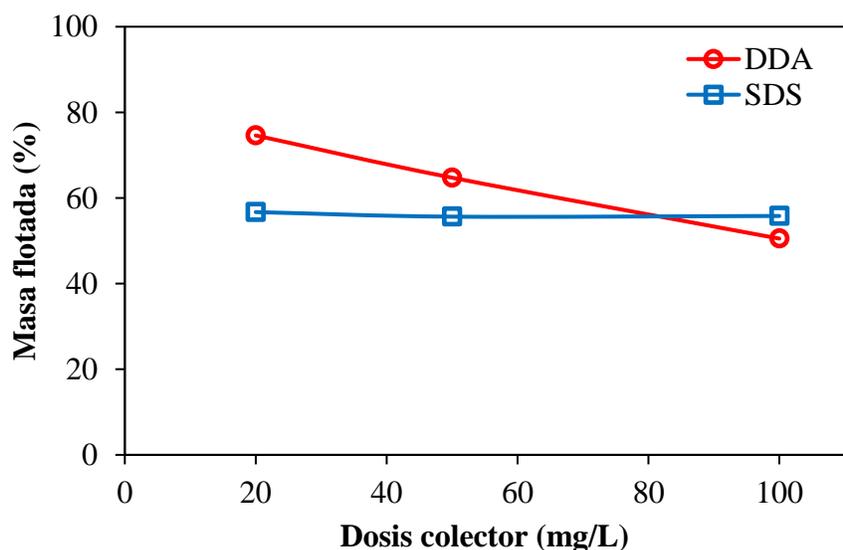


Figura 4. 34. Porcentaje de masa flotada en función de la dosis de DDA y SDS como colector, a partir de solución A a pH 10.5.

En el caso de DDA la tendencia es de disminución, mientras que en el caso de SDS el porcentaje de flotación se mantiene un comportamiento similar para las tres dosis. La disminución del porcentaje de flotación utilizando DDA a partir de una concentración de 50 mg/L de colector se debe a la cercanía con el CMC de 55 mg/L reportado por Dai y Laskowski [95]. Sin embargo es superior a lo reportado por Zouboulis y col. [96], quienes observaron la disminución en la remoción de hidróxidos de zinc al incrementar la dosis de DDA a partir de 10 mg/L.

Cuando se alcanza la CMC se produce la asociación de las cadenas del colector. En estas condiciones las micelas, por hidrofobicidad, salen de la pulpa y cuando este fenómeno ocurre en la superficie del mineral, estos agregados se llaman hemimicelas y los iones colectores son adsorbidos bajo estas condiciones invirtiendo la polaridad y afectando la recuperación de los precipitados. Este fenómeno explica el decrecimiento del porcentaje de masa flotada cuando la concentración de DDA es de 50 mg/L.

4.2.3.1. Caracterización DRX

En el difractograma mostrado en la Figura 4.35 (a, b y c) corresponde a los precipitados flotados, recuperados de la zona de concentrado, a distinta dosis de colector DDA. Como se esperaba, se observó mayor presencia de señales correspondientes a óxidos e hidróxidos de Fe, Zn y Cd, comparado con los difractogramas de la Figura 4.35 (d, e y f), correspondiente a las colas, donde se presentan mayor número de señales de Na_2SO_4 . Principalmente para el caso de la Figura 4.35 (d), para 20 mg/L de DDA en precipitados de A, se observó un mayor número de señales correspondientes a sulfato de sodio, atribuido al porcentaje de flotación, lo que es indicio de la flotación selectiva de los óxi-hidróxidos de Fe, Zn y Cd contra el sulfato de sodio (presente en las colas) no flotado.

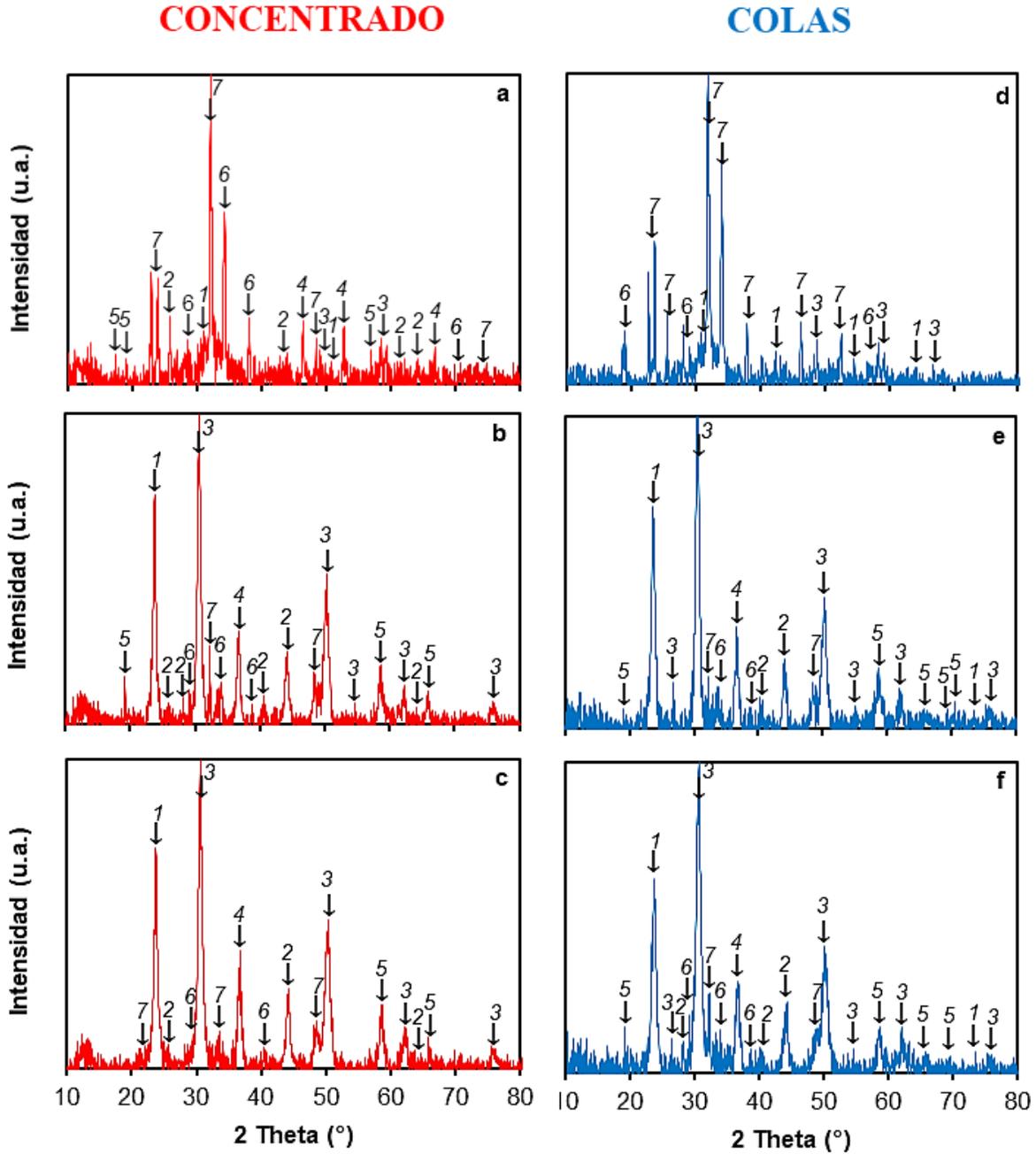


Figura 4. 35. Patrones de difracción de rayos X de los precipitados flotados a pH 10.5 a partir de la solución A, utilizando distintas concentraciones de colector DDA. a, d. 20 mg/L. b, e. 50 mg/L. c, f. 100 mg/L. Símbolos: 1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 2 Fe_2O_3 , 3 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 4 ZnO_2 , 5 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 6 CdO_2 , 7 Na_2SO_4 .

El difractograma mostrado en la Figura 4.36 (a, b y c) corresponde a los precipitados flotados, recuperados de la zona de concentrado, a distinta dosis de colector SDS.

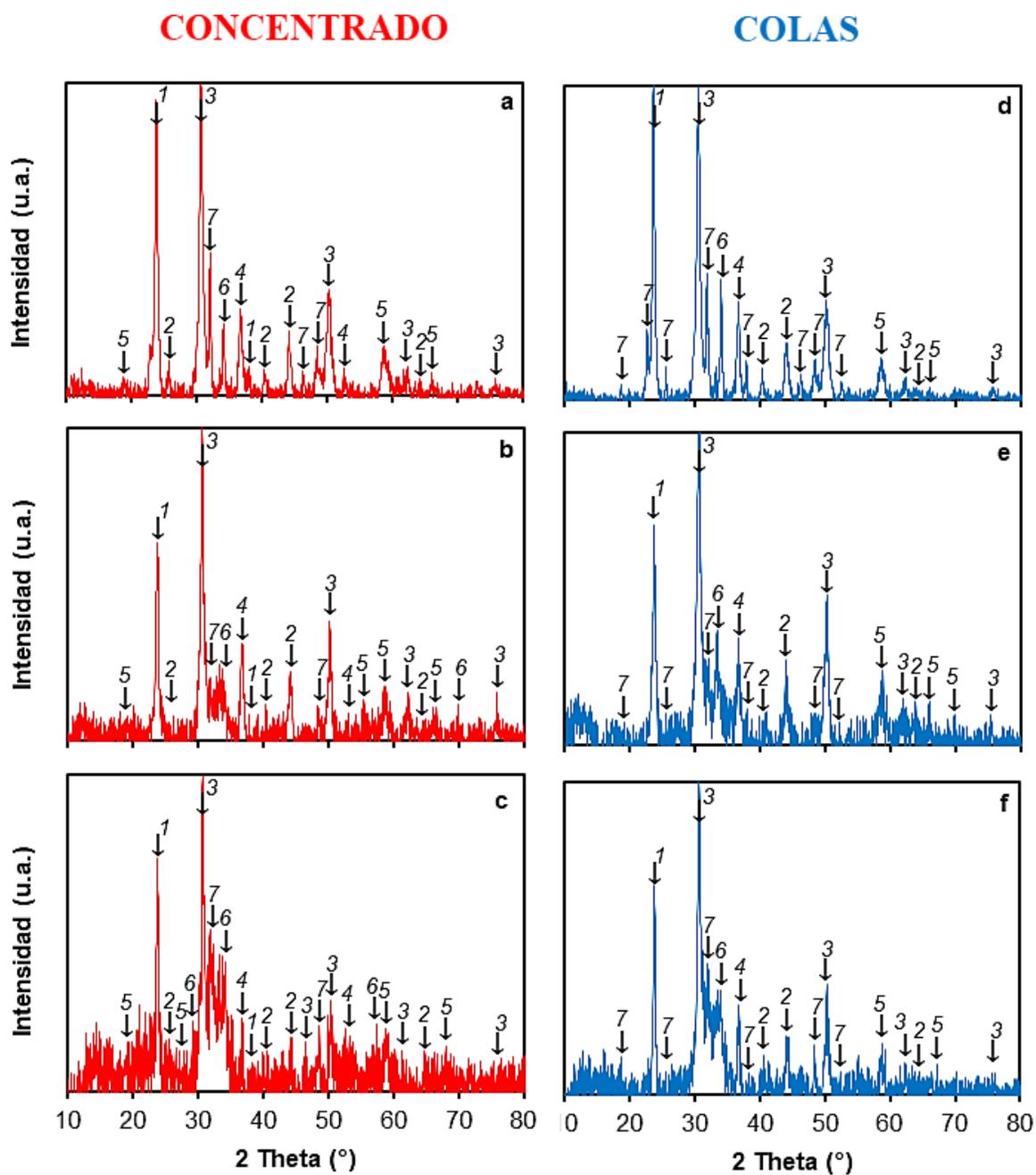


Figura 4. 36. Patrones de difracción de rayos X de los precipitados flotados a pH 10.5 a partir de la solución A, utilizando distintas concentraciones de colector SDS. a, d. 20 mg/L. b, e. 50 mg/L. c, f. 100 mg/L. Símbolos: 1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 2 Fe_2O_3 , 3 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 4 ZnO_2 , 5 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 6 CdO_2 , 7 Na_2SO_4 . En este se observa mayor presencia de señales correspondientes a óxidos e hidróxidos de Fe, Zn y Cd, comparado con los difractogramas de la Figura 4.35 (d, e y f), correspondiente a las colas, donde se presentan mayor número de señales de Na_2SO_4 .

Sin embargo, el número de señales de sulfato de sodio en el concentrado y en las colas es similar para las distintas dosis de colector, reflejándose en los porcentajes de flotación cercanos a 50% en la zona concentrada y 50% en la zona de colas para las tres dosis de SDS estudiadas.

La relación 50% masa en concentrado y 50% masa en colas es indicio de la selectividad en la flotación de óxi-hidróxidos metálicos respecto a sulfato de sodio. Puede atribuirse a la naturaleza gelatinosa característica de los hidróxidos, los cuales flotan los óxidos junto al sulfato de sodio al fungir como aglutinante.

4.2.4. Dosis del colector DDA

El porcentaje de precipitación fue superior al 99% para los tres iones metálicos, la cual se mantiene a lo largo de las distintas etapas del experimento. Por tanto, los precipitados de A se mantienen en su fase sólida y no se resolubiliza al aumentar la concentración del colector DDA. Se observó que la concentración de los tres iones metálicos fue menor a 0.7% para todos los casos, tanto en la precipitación como después de la flotación. Por ende, el incremento de la dosis del colector no afecta negativamente la solubilidad de los precipitados, manteniéndolos en su fase sólida durante el proceso de flotación.

Los precipitados obtenidos en la zona de concentrados y de colas, después de 10 minutos de flotación, se filtraron a vacío, se secaron y se pesaron. El porcentaje de masa correspondiente al concentrado representa el porcentaje flotado.

En la Figura 4.37 se presentan los resultados de la flotación de los precipitados obtenidos a partir de A, en función de la dosis del colector para DDA a partir de la adición del colector en solución y en hojuelas. El mayor porcentaje de masa flotada, de 75.21%, se alcanzó para los precipitados de A utilizando 20 mg/L de DDA. Cuando la dosis se incrementó a 50 y 100 mg/L, el porcentaje decreció a 74.47% y 69.18%, respectivamente. La disminución del porcentaje de masa flotada observada a partir de una concentración de 50 mg/L de colector, la cual se atribuye a la cercanía con el CMC de 55 mg/L reportado por Dai y Laskowski [95]. Cuando se alcanza la CMC se produce la asociación de las cadenas del colector. En estas condiciones las micelas, por hidrofobicidad, salen de la pulpa y cuando este fenómeno ocurre en la superficie del mineral, estos agregados se llaman hemimicelas y los iones colectores

son adsorbidos bajo estas condiciones invirtiendo la polaridad y afectando la recuperación de los precipitados. Este fenómeno explica el decrecimiento del porcentaje de masa flotada cuando la concentración de DDA es de 50 y 100 mg/L.

Adicionalmente se observó la diferencia en el porcentaje de masa flotada cuando se agrega el colector a partir de una solución concentrada de DDA comparada con los resultados obtenidos previamente, en donde se adicionó el colector en hojuelas. El porcentaje de masa flotada fue menor al emplear hojuelas, siendo de 64% y 50% para dosis de 50 y 100 mg/L en comparación con 74% y 69% para 50 y 100 mg/L de DDA en solución. Esta diferencia se atribuye al contacto del colector con los precipitados, cuando el colector se agrega en solución el contacto entre el DDA y los precipitados se favorece, mejorando notablemente la flotabilidad, principalmente cuando la dosis del colector fue de 50 y 100 mg/L.

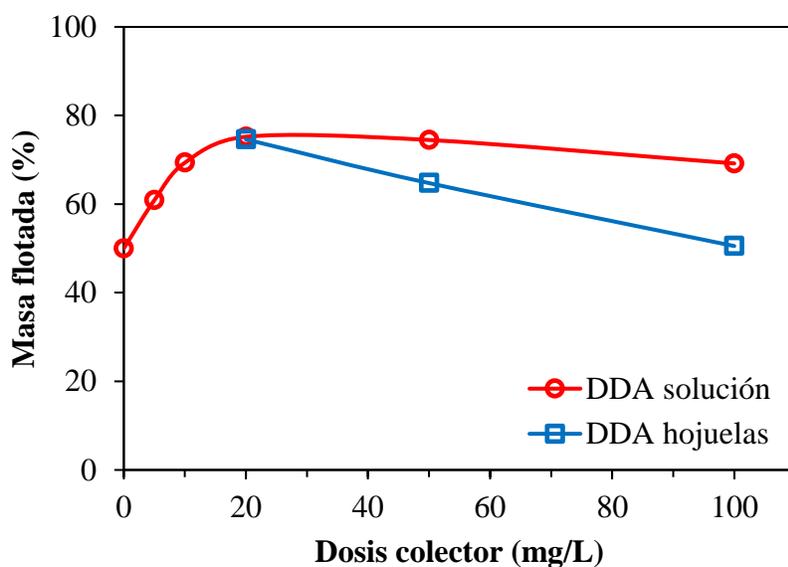


Figura 4. 37. Porcentaje de masa flotada (concentrado) en función de la dosis de DDA como colector, adicionando DDA en solución y en hojuelas, a partir de solución A a pH 10.5.

4.2.5. Flujo de gas

En las celdas de flotación, el flujo de gas juega un papel importante para la recuperación de las partículas de interés, por su influencia sobre la probabilidad de contacto entre la partícula y las burbujas generadas. Por lo que, el tiempo de residencia, tanto de las partículas y del líquido, no debe ser estimado sin el conocimiento del flujo de gas. En la Figura 4.38 se

muestra el porcentaje de masa flotada (concentrado) en función del flujo de gas, en un intervalo de 0 a 100 mL/min, adicionando DDA como colector. Para un flujo de 10 mL/min se logró un porcentaje de recuperación de 66%. Se observó un aumento a 75% cuando el flujo de gas fue de 20 mL/min, siendo esta velocidad a la cual se obtuvo el mayor porcentaje de masa recuperada. Sin embargo, cuando la velocidad del flujo se incrementó a 30, 50 y 100 mL/min, el porcentaje de masa flotada decreció hasta un valor de 65, 63 y 61%, respectivamente. Los resultados indican que el flujo de gas debe ser lo suficientemente alto para permitir el contacto burbuja-partícula y su posterior transporte hasta la superficie para su recolección, pero no demasiado como para que se rompan las burbujas o para que el tiempo de residencia de la burbuja en la pulpa no sea el suficiente, reduciendo la posibilidad de contacto con el precipitado, haciendo imposible la recuperación de los precipitados.

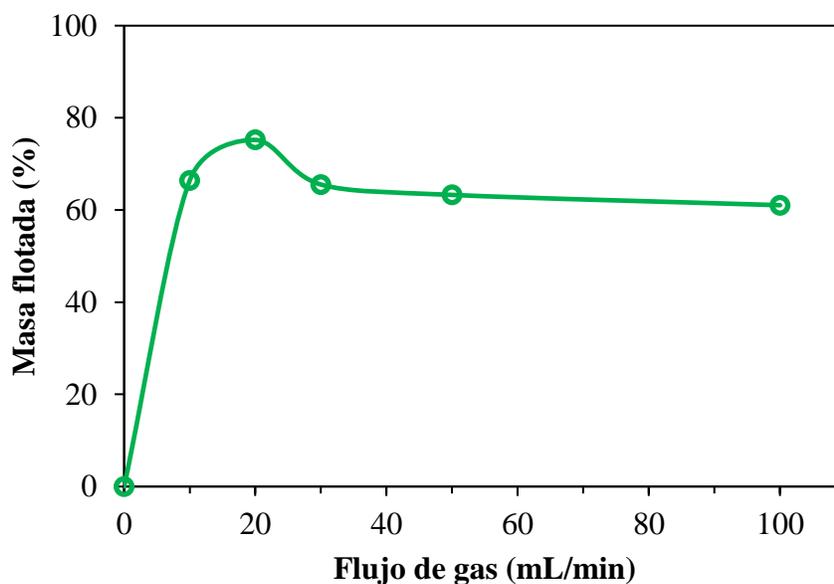


Figura 4. 38. Porcentaje de masa flotada (concentrado) en función del flujo de gas, adicionando DDA como colector, a partir de solución A a pH 10.5.

Zouboulis y col. [96], analizaron diversas técnicas de flotación para remover iones metálicos y observaron que cuando el flujo de gas es menor a 117.65 mL/min ($2 \text{ cm}^3/\text{s}$), se necesitan tiempos de retención más altos (hasta 1 h). Lo cual es superior al tiempo de flotación del presente trabajo de 10 minutos utilizando un flujo de gas entre 10 y 100 mL/min. Por otro

lado, cuando el flujo de gas es superior a 294.14 mL/min ($5 \text{ cm}^3/\text{s}$), conforme a los resultados de Zouboulis y col. [97], suele presentarse formación de grandes cantidades de espuma, lo que se traduce en un volumen de agua arrastrada que es difícil de manipular.

El tamaño de las partículas que se desean recuperar y separar es otro parámetro que influye en la flotación, ya que el flujo de gas debe ser el necesario para asegurar que las burbujas logren mantener el contacto con la partícula hasta su ascenso en la zona de concentrado. Bhunia y col. [98] investigaron el efecto del tamaño de las partículas sobre la retención de gas, observaron que la retención de gas disminuye con el aumento de la concentración y el tamaño de partícula. En la Tabla 4.9 se presenta la distribución del tamaño de partícula de los precipitados obtenidos a partir de solución A, a velocidad de dosificación de 20 mL/min de NaOH a un pH de precipitación 10.5, los cuales corresponden a la masa flotada de la Figura 4.38 con un flujo de gas de 20 mL/min. Se observó relación entre el porcentaje de masa no flotada de 25% (Figura 4.38), y el porcentaje de masa retenida de partículas con tamaño superior a 500 μm (Tabla 4.9, $25.54\% = 22.64\% + 2.91\%$). Lo que coincide con los resultados de Bhunia y col. [98] y es indicio de la flotación de precipitados de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) con tamaños inferiores a 500 μm con una recuperación de hasta 75%.

Tabla 4. 9. Distribución del tamaño de partícula de los precipitados obtenidos a partir de solución A, a velocidad de dosificación de 20 mL/min de NaOH. pH de precipitación 10.5.

Tamaño de partícula (μm)	Masa retenida (gramos)	Porcentaje de masa retenida (%)
<45	1.1561	3.25
45-125	1.1185	5.08
125-250	1.0598	20.57
250-500	0.822	45.56
500-1000	0.2953	22.64
>1000	0.0336	2.91

Por tanto, para la flotación de precipitados de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) del presente trabajo el flujo de gas nitrógeno más conveniente para su recuperación corresponde a 20 mL/min.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

La precipitación selectiva de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) es factible, ya que no se observó competencia entre los iones para las concentraciones con las que se trabajó en la presente investigación, logrando eficiencia de precipitación superiores al 95% a partir de soluciones que contengan los tres iones metálicos con altas concentraciones de sulfatos.

La precipitación simultánea de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) a concentraciones entre 100 y 1000 mg/L, presentes en DAM ricos en sulfatos y con alto contenido de Na(I), se logró con porcentajes superiores al 98%, lo que presenta el potencial de esta técnica en la remoción de otros iones metálicos que compartan características con los iones de estudio del presente trabajo.

Los resultados obtenidos abren la posibilidad del reúso del efluente dentro del mismo sistema de extracción y procesamiento de minerales. Adicionalmente, la formación de sulfato de sodio y su precipitación es favorable para el posible reúso del agua tratada, ya que contribuye a la disminución de sulfatos presentes en los DAM que tengan características similares a las de la solución empleada en este trabajo.

El volumen, textura y carga superficial de los precipitados son características a considerar en el adecuado diseño del proceso de flotación ya que de estas depende la separación de las fases debido a la relación sólido-líquido máxima. Para el caso particular de los precipitados de Fe(III), Zn(II) y Cd(II), el límite máximo respecto al volumen fue de 250 mg/L en concentración de cada uno de los iones metálicos por su textura gelatinosa, atribuida a la formación de hidróxidos. La carga superficial de los precipitados obtenidos fue ligeramente positiva, por lo que se seleccionó DDA como colector manteniendo la concentración por debajo de 50 mg/L, que corresponde a la CMC, para evitar la inversión de la polaridad que inhibe la recuperación de los precipitados.

El sistema combinado de precipitación flotación mostró ser una alternativa viable en la remoción de oxi-hidroxi precipitados de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) presentes en los DAM, logrando la separación de la fase sólido-líquido en un porcentaje superior al 74% en tiempos cortos de diez minutos.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

- Realizar un estudio comparativo de las condiciones experimentales del presente trabajo utilizando una celda Denver que sustituya el proceso de flotación en el tubo Hallimond.
- Investigar el proyecto a nivel de una planta piloto con un afluente real, ajustando las condiciones experimentales a las características particulares del DAM a tratar.
- Evaluar el efecto e interacción de otros iones comúnmente presentes en los DAM, así como la posible inhibición del colector.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Consejo de la Minería Ambiental de la Columbia Británica, “Drenaje Ácido de la Minería,” p. 24.
- [2] SGM (Servicio Geológico Mexicano), “Panorama Minero del estado de Michoacán,” 2018. [Online]. Available: <http://www.sgm.gob.mx/pdfs/MICHOACAN.pdf>.
- [3] M. L. de la Torre, D. Sánchez-Rodas, J. A. Grande, and T. Gomez, “Relationships between pH, colour and heavy metal concentrations in the Tinto and Odiel rivers (southwest Spain),” *Hydrol. Res.*, vol. 41, no. 5, p. 406, 2010, doi: 10.2166/nh.2010.082.
- [4] L. T. Chaparro Leal, “Drenajes ácidos de mina formación y manejo,” *Rev. ESAICA*, vol. 1, no. 1, pp. 53–57, 2015, doi: 10.15649/24225126.272.
- [5] Metcalf and Eddy, *Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento y reutilización*. McGraw Hill: México, 1996.
- [6] R. S. Ramalho, *Tratamiento de Aguas Residuales*. Editorial Reverté, 1990.
- [7] E. A. Deliyanni, G. Z. Kyzas, and K. A. Matis, “Various flotation techniques for metal ions removal,” *J. Mol. Liq.*, vol. 225, pp. 260–264, 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.069.
- [8] J. Z. Xie, H. L. Chang, and J. J. Kilbane, “Removal and recovery of metal ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents,” *Bioresour. Technol.*, vol. 57, no. 2, pp. 127–136, 1996, doi: 10.1016/0960-8524(96)00059-4.
- [9] K. A. Baltpurvins, R. C. Burns, G. A. Lawrance, and A. D. Stuart, “Use of the solubility domain approach for the modeling of the hydroxide precipitation of heavy metals from wastewater,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 5, pp. 1493–1499, 1996, doi: 10.1021/es950421u.
- [10] V. Utgikar, B. Y. Chen, H. H. Tabak, D. F. Bishop, and R. Govind, “Treatment of acid mine drainage: I. Equilibrium biosorption of zinc and copper on non-viable activated sludge,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 46, no. 1, pp. 19–28, 2000, doi: 10.1016/S0964-8305(00)00053-6.
- [11] M. M. Matlock, B. S. Howerton, and D. A. Atwood, “Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage,” *Water Res.*, vol. 36, no. 19, pp. 4757–4764, Nov.

- 2002, doi: 10.1016/s0043-1354(02)00149-5.
- [12] J. L. Huisman, G. Schouten, and C. Schultz, “Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry,” *Hydrometallurgy*, vol. 83, no. 1–4, pp. 106–113, 2006, doi: 10.1016/j.hydromet.2006.03.017.
- [13] D. Trumm, “Selection of active and passive treatment systems for AMD - Flow charts for New Zealand conditions,” *New Zeal. J. Geol. Geophys.*, vol. 53, no. 2–3, pp. 195–210, 2010, doi: 10.1080/00288306.2010.500715.
- [14] J. A. Grande, M. L. De La Torre, M. Santisteban, and J. C. Fortes, “Hydrochemical characterization and evaluation of the impact of AMD processes on river basin areas in the Iberian Pyrite Belt,” *Water Policy*, vol. 20, no. 1, pp. 146–157, 2017, doi: 10.2166/wp.2017.073.
- [15] CONAGUA-SEMARNAT, “Estadísticas del Agua en México,” Ciudad de México, 2018. [Online]. Available: www.gob.mx/conagua.
- [16] Subsecretaria de minería, “Anuario Estadístico de la Minera Mexicana 2018,” 2019. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/sgm>.
- [17] CAMIMEX, “Informe Anual de la Cámara Minera de México 2019,” 2019. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [18] W. A. M. Fernando, I. M. S. K. Ilankoon, T. H. Syed, and M. Yellishetty, “Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review,” *Miner. Eng.*, vol. 117, pp. 74–90, 2018, doi: 10.1016/j.mineng.2017.12.004.
- [19] G. Z. Echenique, “Planta de Tratamiento en Interior Mina de las Aguas Ácidas de la Mina San José - Oruro - Bolivia Resumen Planta de Tratamiento en Interior Mina de las Aguas Ácidas de la Mina San José - Oruro - Bolivia,” Bolivia, 2016.
- [20] M. T. Rahman and T. K. S. K. T. Yoshioka, “Effectiveness of Mg – Al-layered double hydroxide for heavy metal removal from mine wastewater and sludge volume reduction,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2017, doi: 10.1007/s13762-017-1385-0.
- [21] M. Balintova and A. Petrilakova, “Study of pH Influence on Selective Precipitation of Heavy Metals from Acid Mine Drainage,” in *14th International Conference on Progress Integration, Modelling and Optimisation for Energy*, 2011, vol. 25, pp. 5–10, doi: 10.3303/CET1125058.

- [22] M. Olías and J. Mi. Nieto, “El impacto de la minería en los ríos Tinto y Odiel a lo largo de la Historia,” *Rev. la Soc. Geológica Española*, vol. 25, no. December 2012, pp. 177–192, 2012.
- [23] SEMARNAT, “NOM-001-SEMARNAT-1996 Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales En Aguas Y Bienes Nacionales.,” *Norma Of. Mex.*, p. 33, 1998.
- [24] Secretaría de Salud, “NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización,” *D. Of. la Fed.*, pp. 1–5, 1996, [Online]. Available: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>.
- [25] A. M. Sarmiento, C. Casiot, J. M. Nieto, F. Elbaz-Poulichet, and M. Olías, “Variación estacional en la especiación y movilidad de Fe y As en aguas afectadas por drenajes ácidos de mina en la cuenca del Río Odiel (Huelva),” *Geogaceta*, vol. 37, pp. 115–118, 2005.
- [26] J. Sebastian and C. Thirion, “An ecological risk assessment for a South African acid mine drainage,” *Elsevier Sci.*, vol. 39, pp. 297–303, 1999.
- [27] D. Feng, C. Aldrich, and H. Tan, “Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange,” *Miner. Eng.*, vol. 13, no. 6, pp. 623–642, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0892-6875(00)00045-5.
- [28] D. Deng and L.-S. Lin, “Two-stage combined treatment of acid mine drainage and municipal wastewater,” *Water Sci. Technol.*, vol. 67, no. 5, p. 1000, 2013, doi: 10.2166/wst.2013.653.
- [29] A. L. Mackie and M. E. Walsh, “Bench-scale comparison of conventional and high rate clarification treatment processes for acid mine drainage,” *Water Qual. Res. J. Canada*, vol. 50, no. 3, pp. 279–286, 2015, doi: 10.2166/wqrjc.2015.048.
- [30] M. Santisteban, J. A. Grande, M. L. de la Torre, T. Valente, and J. C. Cerón, “Acid mine drainage in semi-arid regions: the extent of the problem in the waters of reservoirs in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain),” *Hydrol. Res.*, vol. 46, no. 1, p. 156, 2015, doi: 10.2166/nh.2013.086.
- [31] B. Yan, G. Mai, T. Chen, C. Lei, and X. Xiao, “Pilot test of pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage,” *Water Sci. Technol.*, vol. 72, no. 12, pp.

- 2308–2317, 2015, doi: 10.2166/wst.2015.429.
- [32] E. Y. Seo, Y. W. Cheong, G. J. Yim, K. W. Min, and J. N. Geroni, “Recovery of Fe, Al and Mn in acid coal mine drainage by sequential selective precipitation with control of pH,” *Catena*, vol. 148, pp. 11–16, 2017, doi: 10.1016/j.catena.2016.07.022.
- [33] O. Ouakibi, S. Loqman, R. Hakkou, and M. Benzaazoua, “The Potential Use of Phosphatic Limestone Wastes in the Passive Treatment of AMD: A Laboratory Study,” *Mine Water Environ.*, vol. 32, no. 4, pp. 266–277, 2013, doi: 10.1007/s10230-013-0226-8.
- [34] C. Zipper, J. Skousen, and C. Jage, “Passive Treatment of Acid-Mine Drainage,” *Virginia Coop. Ext.*, vol. 133, 2018, [Online]. Available: www.ext.vt.edu.
- [35] T. J. Hengen, M. K. Squillace, A. D. O’Sullivan, and J. J. Stone, “Life cycle assessment analysis of active and passive acid mine drainage treatment technologies,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 86, pp. 160–167, 2014, doi: 10.1016/j.resconrec.2014.01.003.
- [36] H. Sis and T. Uysal, “Removal of heavy metal ions from aqueous medium using Kuluncak (Malatya) vermiculites and effect of precipitation on removal,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 95, pp. 1–8, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.clay.2014.03.018.
- [37] H. H. Tabak, R. Scharp, J. Burckle, F. K. Kawahara, and R. Govind, “Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 1. Metal precipitation for recovery and recycle,” *Biodegradation*, vol. 14, no. 6, pp. 423–436, 2003, doi: 10.1023/A:1027332902740.
- [38] M. Byambaa, E. Dolgor, K. Shiomori, and Y. Suzuki, “Removal and Recovery of Heavy Metals from Industrial Wastewater by Precipitation and Foam Separation Using Lime and Casein,” *J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2018, doi: 10.3923/jest.2018.1.9.
- [39] R. Etchepare, A. Azevedo, S. Calgaroto, and J. Rubio, “Removal of ferric hydroxide by flotation with micro and nanobubbles,” *Sep. Purif. Technol.*, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.05.014.
- [40] L. Cadorin, E. Carissimi, and J. Rubio, “Avances en el tratamiento de aguas ácidas de minas.,” *Sci. Tech.*, vol. 8, no. 36, pp. 849–854, 2007.
- [41] X. Wei, R. C. Viadero, and K. M. Buzby, “Recovery of Iron and Aluminum from Acid

- Mine Drainage by Selective Precipitation,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 745–755, Nov. 2005, doi: 10.1089/ees.2005.22.745.
- [42] G. Chaudhuri, P. Venu-Babu, D. Dalal, and W. R. Thilagaraj, “Application of alkaline phosphatase for heavy metals precipitation using ascorbic acid 2-phosphate as an effective natural substrate,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 12, pp. 3877–3886, 2015, doi: 10.1007/s13762-014-0749-y.
- [43] T. P. P. Mokone, R. P. P. van Hille, and A. E. E. Lewis, “Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 351, no. 1, pp. 10–18, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.06.027.
- [44] A. Lewis and R. Van Hille, “An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal,” *Hydrometallurgy*, vol. 81, no. 3, pp. 197–204, Mar. 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.12.009>.
- [45] R. T. Rodrigues and J. Rubio, “DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 82, no. 1, pp. 1–13, 2007, doi: 10.1016/j.minpro.2006.07.019.
- [46] K. A. Matis and P. Mavros, “Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions,” *Sep. Purif. Rev.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–48, 1991, doi: 10.1080/03602549108021407.
- [47] T. N. Hunter, R. J. Pugh, G. V. Franks, and G. J. Jameson, “The role of particles in stabilising foams and emulsions,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 137, no. 2, pp. 57–81, 2008, doi: 10.1016/j.cis.2007.07.007.
- [48] F. Melo and J. S. Laskowski, “Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation,” *Miner. Eng.*, vol. 19, no. 6–8, pp. 766–773, 2005, doi: 10.1016/j.mineng.2005.09.031.
- [49] M. R. Mahmoud, N. K. Lazaridis, and K. A. Matis, “Study of flotation conditions for cadmium(II) removal from aqueous solutions,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 94, no. C, pp. 203–211, 2015, doi: 10.1016/j.psep.2014.06.012.
- [50] Ü. Yenial and G. Bulut, “Examination of flotation behavior of metal ions for process water remediation,” *J. Mol. Liq.*, vol. 241, pp. 130–135, 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.06.011.
- [51] M. Hiraide, Y. Yoshida, and A. Mizuike, “Flotation of traces of heavy metals

- coprecipitated with aluminum hydroxide from water and sea water,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 81, pp. 185–189, 1976.
- [52] H. Wu *et al.*, “Comprehensive evaluation on a prospective precipitation-flotation process for metal-ions removal from wastewater simulants,” *J. of Hazardous Mater.*, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.048>.
- [53] F. S. Hoseinian, M. Irannajad, and A. J. Nooshabadi, “Ion flotation for removal of Ni(II) and Zn(II) ions from wastewaters,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 143, pp. 131–137, 2015, doi: 10.1016/j.minpro.2015.07.006.
- [54] B. V. C. Gopalratnam, G. F. Bennett, and R. W. Peters-, “Effect of collector dosage on metal removal by precipitation/flotation,” *J. Environ. Eng.*, vol. 118, no. 6, pp. 923–948, 1992.
- [55] J. Amaral Filho, A. Azevedo, R. Etchepare, and J. Rubio, “Removal of sulfate ions by dissolved air flotation (DAF) following precipitation and flocculation,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 149, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1016/j.minpro.2016.01.012.
- [56] F. S. Hoseinian, M. Irannajad, and M. Safari, “Effective factors and kinetics study of zinc ion removal from synthetic wastewater by ion flotation,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 5, pp. 892–902, 2016, doi: 10.1080/01496395.2016.1267216.
- [57] M. Tang and S. Wen, “Effects of cations/anions in recycled tailing water on cationic reverse flotation of iron oxides,” *Minerals*, vol. 9, no. 3, pp. 7–10, 2019, doi: 10.3390/min9030161.
- [58] Universidad Nacional de la Plata, “Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales.” 2012, pp. 60–79.
- [59] J. R. Connolly, “Introduction to X-ray Powder Diffraction,” *Spring*, pp. 1–9, 2005.
- [60] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [61] K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S. L. Reddy, and T. Endo, “High Resolution X-Ray Diffraction Analyses of (La,Sr)MnO₃/ZnO/Sapphire(0001) Double Heteroepitaxial Films,” *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 03, no. 01, pp. 72–89, 2013, doi: 10.4236/ampc.2013.31a010.
- [62] G. Brown and G. W. Brindley, “X-ray Diffraction Procedures for Clay Mineral

- Identification,” in *Mineralogical Society Monograph Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1980, pp. 305–360.
- [63] Instituto potosino de investigación científica y tecnológicadivisión de materiales avanzados división de materiales avanzados. IPICYT, *Manual de Operaciones del difractor de rayos X D8 ADVANCE, BRUKER AXS*. 2010, pp. 1–30.
- [64] D. Brabazon and A. Raffer, “Advanced characterization techniques for nanostructures.,” in *Emerging nanotechnologies for manufacturing*, 2nd ed., W. Ahmed & M. J. Jackson, Ed. 2010, pp. 59–91.
- [65] G. McMahon, *Analytical instrumentation: A guide to laboratory, portable and miniaturized instruments*, 1st ed. Chichester Wiley, 2007.
- [66] A. D. Weiss, “Scanning Electron Microscopes A to Z,” 1983.
- [67] Malvern, “Zeta potential: An Introduction in 30 minutes,” 2015. [Online]. Available: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Zeta+Potential+A+n+Introduction+in+30+Minutes#0>.
- [68] Zeta-Meter, “Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 Minutos,” 2008.
- [69] Colloidal Dynamics, “The Zeta Potential,” 1999. [Online]. Available: http://www.malvern.com/labeng/products/iwtm/zeta_potential.htm.
- [70] I. Puigdomenech, “MEDUSA.” 2010, [Online]. Available: www.kemi.kth.se/medusasites.google.com/site/chemdiagr/.
- [71] Secretaría de Economía, “NMX-AA-004-SCFI-2000. Análisis de agua. Determinación de sólidos sedimentables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.,” *Secr. Comer. y Fom. Ind.*, p. 16, 2001, [Online]. Available: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-029-SCFI-2001.pdf>.
- [72] J. Wang, D. Zhu, X. Fang, T. Qiu, Y. Liu, and H. Zhu, “International Journal of Mineral Processing Enhanced characteristics and mechanism of static magnetic field on ion-absorbed rare earth precipitation,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 158, pp. 13–17, 2017, doi: 10.1016/j.minpro.2016.11.017.
- [73] A. R. S. de Medeiros and C. A. M. Baltar, “Importance of collector chain length in flotation of fine particles,” *Miner. Eng.*, vol. 122, no. January, pp. 179–184, 2018, doi:

10.1016/j.mineng.2018.03.008.

- [74] E. Macingova and A. Luptakova, "Recovery of Metals from Acid Mine Drainage," *Chemical Engineering Transactions*, vol. 28, no. January 2012, pp. 109–114, 2012.
- [75] K. A. A. Baltpurvins, R. C. C. Burns, G. A. A. Lawrance, and A. D. D. Stuart, "Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime," *Water Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 973–980, May 1997, doi: 10.1016/S0043-1354(96)00327-2.
- [76] C. L. Kairies, R. C. Capo, and G. R. Watzlaf, "Chemical and physical properties of iron hydroxide precipitates associated with passively treated coal mine drainage in the Bituminous Region of Pennsylvania and Maryland," *Appl. Geochemistry*, vol. 20, no. 8, pp. 1445–1460, Aug. 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.04.009>.
- [77] G. Lee, J. M. Bigham, and G. Faure, "Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee," *Appl. Geochemistry*, vol. 17, no. 5, pp. 569–581, May 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00125-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00125-1).
- [78] C. R. Cánovas, F. MacÍas, and R. Pérez-López, "Metal and acidity fluxes controlled by precipitation/dissolution cycles of sulfate salts in an anthropogenic mine aquifer," *J. Contam. Hydrol.*, 2016, doi: 10.1016/j.jconhyd.2016.02.005.
- [79] M. Edwards, M. M. Benjamin, and M. M. Benjamin, "Regeneration and reuse of iron adsorbents hydroxide of metal-bearing in treatment wastes," *Water Pollut. Control Fed.*, vol. 61, no. 4, pp. 481–490, 2013.
- [80] A. Gupta and D. Yan, "Solid – Liquid Separation – Thickening," in *Mineral Processing Design and Operations*, Second., Elsevier, 2016, pp. 471–506.
- [81] C. M. Lenter, L. M. McDonald, J. G. Skousen, and P. F. Ziemkiewicz, "The effects of sulfate on the physical and chemical properties of actively treated acid mine drainage floc," *Mine Water Environ.*, vol. 21, no. 3, pp. 114–120, 2002, doi: 10.1007/s102300200032.
- [82] H. Han *et al.*, "Hydrometallurgy Induced crystallization of goethite precipitate from nickel sulfate solution by limonite seeding," *Hydrometallurgy*, pp. 1–5, 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.03.001.
- [83] R. Angelico, A. Ceglie, J.-Z. He, Y.-R. Liu, G. Palumbo, and C. Colombo, "Particle size, charge and colloidal stability of humic acids coprecipitated with Ferrihydrite,"

- Chemosphere*, vol. 99, pp. 239–247, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.10.092.
- [84] A. P. A. Oliveira, “Controlled Precipitation of Zinc Oxide Particles at Room Temperature,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 16, pp. 3202–3207, 2003.
- [85] J. C. M. Chavela, “Mecanismos de nucleación y crecimiento de ferrita en fronteras de grano austenítico y su aplicación en el calculo del tamaño de grano resultante en aceros de bajo carbono laminados en caliente,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 1995.
- [86] G. P. P. Demopoulos, “Aqueous precipitation and crystallization for the production of particulate solids with desired properties,” *Hydrometallurgy*, vol. 96, no. 3, pp. 199–214, Apr. 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.10.004>.
- [87] Y. Hu, B. Lee, C. Bell, and Y.-S. Jun, “Environmentally Abundant Anions Influence the Nucleation, Growth, Ostwald Ripening, and Aggregation of Hydrated Fe(III) Oxides,” *Langmuir*, vol. 28, no. 20, pp. 7737–7746, 2012, doi: 10.1021/la300791w.
- [88] M. Wark, H. Kessler, and G. Schulz-Ekloff, “Growth and reactivity of zinc and cadmium oxide nano-particles in zeolites,” *Microporous Mater.*, vol. 8, pp. 241–253, 1997.
- [89] M. Ristic, S. Music, and S. Popovic, “Formation and properties of Cd(OH)₂ and CdO particles,” *Mater. Lett.*, vol. 58, pp. 2494–2499, 2004, doi: 10.1016/j.matlet.2004.03.016.
- [90] J. S. Noh and J. A. Schwarz, “Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 130, no. 1, pp. 157–164, 1989, doi: 10.1016/0021-9797(89)90086-6.
- [91] J. Duan, J. Wang, T. Guo, and J. Gregory, “Zeta potentials and sizes of aluminum salt precipitates - Effect of anions and organics and implications for coagulation mechanisms,” *J. Water Process Eng.*, vol. 4, no. C, pp. 224–232, 2014, doi: 10.1016/j.jwpe.2014.10.008.
- [92] H. L. Shergold and J. A. Kitchener, “A surface-chemical study of adsorption of flotation collectors on a Swedish hematite,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 2, no. 3, pp. 249–265, 1975, doi: 10.1016/0301-7516(75)90004-6.
- [93] O. J. Portillo Castillo, “Evaluación del uso de líquidos iónicos en la extracción micelar de compuestos hidrofílicos,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.

- [94] A. Domínguez, A. Fernández, N. Gonzalez, E. Iglesias, and L. Montenegro, "Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques," *J. Chem. Educ.*, vol. 74, no. 10, pp. 1227–1231, 1997, doi: 10.1021/ed074p1227.
- [95] Q. Dai and J. S. Laskowski, "The Krafft Point of Dodecylammonium Chloride: PH Effect," *Langmuir*, vol. 7, no. 7, pp. 1361–1364, 1991, doi: 10.1021/la00055a012.
- [96] K. A. M. and P. K. S. Zouboulis A.I., "Removal of zinc from solutions by precipitate flotation," *Tech. Chron. (Section C Chem. Eng.)*, vol. C-7, no. 1, pp. 5–27, 1987.
- [97] A. I. Zouboulis, K. A. Matis, and G. A. Stalidis, "Parameters influencing flotation in removal of metal ions," *Int. J. Environ. Stud.*, vol. 35, no. 3, pp. 183–196, 1990, doi: 10.1080/00207239008710564.
- [98] K. Bhunia, G. Kundu, and D. Mukherjee, "Gas holdup characteristics in a flotation column with different solids," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 7, pp. 1298–1309, 2017, doi: 10.1080/01496395.2017.1287196.